

Оценка содержания следовых элементов в воде озера Ханка

СИМОКОНЬ М.В., КОВЕКОВДОВА Л.Т., НАРЕВИЧ И.С.

Тихоокеанский филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (ТИНРО), г. Владивосток

Адрес для переписки mikhail.simokon@tinro-center.ru

Аннотация. Определены уровни концентраций следовых элементов в поверхностной воде оз. Ханка. Пробы воды были отобраны на 27 станциях в феврале, мае и сентябре 2017 г. Концентрации Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb были определены с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Полученные методом фильтрации проб воды через мембранные фильтры данные позволили оценить сезонные изменения и пространственное распределение следовых элементов в воде и взвешенном веществе, а также сделать предположение о возможных источниках их поступления в водоем. Сезонные колебания концентраций отмечены для большинства анализируемых элементов, что связано с изменениями гидрологических и гидрохимических условий в зависимости от сезона. Повышенные концентрации элементов наблюдались в водах именно прибрежных акваторий. На основании результатов корреляционного анализа содержания элементов во взвешенном веществе были выделены группы элементов с сильной положительной связью и был сделан вывод, что повышенные концентрации этих элементов в озерной воде обусловлены влиянием значительного количества терригенного вещества, которое попадает в озеро в основном с речным стоком с водосборного бассейна во время паводков, а также с процессами адсорбции – десорбции элементов с поверхности частиц взвеси в водной массе. Антропогенная нагрузка также играет существенную роль в увеличении концентраций следовых элементов в воде оз. Ханка. Напряженная экологическая ситуация, характеризующаяся повышенными концентрациями элементов в воде, в ряде случаев превышающими нормативы качества вод, формировалась в прибрежных районах, находящихся под непосредственным антропогенным воздействием. Сравнительный анализ усредненных концентраций элементов в воде оз. Ханка со средними их концентрациями в озерах из различных регионов России и в пресноводных водоемах мира не выявил существенных различий в рамках естественной вариабельности химического состава пресных вод.

Ключевые слова: следовые элементы, взвешенное вещество, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, прибрежные акватории, сезонные изменения.

Trace elements in water quality assessment of Lake Khanka

SIMOKON M.V., KOVEKOVDOVA L.T., NAREVICH I.S.

Pacific Branch of FSBSE «VNIRO» (TINRO), Vladivostok
Corresponding address: mikhail.simokon@tinro-center.ru

Abstract. The levels of trace element concentrations in the surface water layer of Lake Khanka were assessed. Water samples were taken at 27 stations in February, May and September 2017. The concentrations of Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb were determined by mass-spectrometry using the inductively coupled plasma method. The data obtained by filtering water samples through membrane filters made it possible to estimate seasonal changes and the spatial distribution of trace elements in water and suspended matter, as well as to make an assumption about the possible sources of their entry into the water body. Seasonal fluctuations in concentrations are noted for most

of the analyzed elements that is associated with changes in hydrological and hydrochemical conditions depending on the season. Elevated concentrations of elements were observed in the waters of the coastal areas. Based on the results of the correlation analysis of the content of elements in suspended matter, the groups of elements with a strong positive relation were identified. It was concluded that the increased concentrations of these elements in the lake water were due to high load of terrigenous matter entering the lake mainly with river runoff from the drainage basin during seasonal floods and with the process of adsorption – desorption of elements from the particles surface in water column. Anthropogenic load also plays a significant role in the increase in the concentration of trace elements in the water of Lake Khanka. The stressed ecological situation, characterized by increased concentrations of elements in the waters, in some cases exceeding the water quality standards, was formed in coastal areas under direct anthropogenic impact. Comparative analysis of the average concentrations of elements in the water of Lake Khanka with their average concentrations in the lakes in other regions of Russia and in freshwater bodies of the world, did not reveal significant differences in the framework of the natural variability of the chemical composition of fresh waters.

Keywords: trace elements, suspended matter, inductively coupled plasma mass spectrometry, coastal waters, seasonal changes.

Введение

Экологическое состояние пресноводных водоемов России требует постоянного наблюдения и всестороннего изучения. В результате антропогенной нагрузки на водоемы в них поступает большое количество загрязняющих веществ различной природы. В совокупности с неблагоприятными природными условиями это может формировать в водоемах напряженную экологическую ситуацию, приводящую к ухудшению воспроизводства ценных промысловых видов, снижению их численности и биомассы, снижению видовой разнообразия.

По отношению к биологической роли, которую они играют в живых организмах, химические элементы можно охарактеризовать как эссенциальные (жизненно необходимые) и не эссенциальные. С одной стороны, эссенциальные элементы выступают в качестве необходимых микронутриентов, ко-ферментов, являются катализаторами многих биохимических реакций, с другой стороны, могут действовать как стрессовые факторы для водной биоты при токсичных уровнях содержания в воде [1–3]. Негативный эффект для организмов от влияния этих элементов может быть эквивалентным и даже превышать таковой при воздействии не эссенциальных, токсичных элементов [4]. Негативное влияние и эссенциальных, и не эссенциальных элементов может вызывать разнообразные физиологические реакции водных организмов на разных стадиях развития, включая деформации развития личинок рыб [5]. Металлы, растворенные в воде, непосредственно воздействуют на многие физиологические системы (в первую очередь на жабры), и их токсичность зависит от формы нахождения, биодоступности, токсикокинетики (абсорбции, распределения, биотрансформации, экскреции) и токсикодинамики (взаимодействия с лигандами) [4].

Озеро Ханка является самым большим пресноводным водоемом на Дальнем Востоке России, площадь его поверхности изменяется в зависимости режима водности от 5010 до 3940 км². Озеро мелководное, средняя его глубина составляет 4.5 м, в него впадает 24 реки, вытекает же только одна – р. Сунгача, приток р. Усури, впадающей в р. Амур. Среднегодовой сток в озеро равен 1.94 км³ в год, отток – около 1.85 км³. Озеро Ханка является водоемом рыбохозяйственного значения 1 категории, в нем обитает 75 видов рыб, из них более 20 промысловые [6].

Несмотря на хорошую изученность флоры и фауны, гидрологического режима, современные сведения об экологической ситуации оз. Ханка сравнительно малочисленны. В более ранних научных публикациях имеются данные о содержании в водных организмах, обитающих в озере, хлорорганических пестицидов [7], тяжелых металлов [8, 9]. Рассматривались особенности геохимического состава донных отложений оз. Ханка [10, 11]. Довольно краткая сводка сведений о гидрохимических особенностях и эколого-геохимическом состоянии оз. Ханка была приведена в монографии В.А. Чудаевой [12]. Более современные сведения о микроэлементном составе вод оз. Ханка также малочисленны [13, 14].

Материалы и методы

Пробы поверхностной воды на определение содержания следовых элементов в оз. Ханка были отобраны в 2017 г. в период с февраля по сентябрь: 28.02.2017 г., 16.05.2017 г., 19.09.2017 г. (всего 27 проб) в соответствии с [15] на гидрохимических станциях. В феврале были отобраны пробы воды только на 4 прибрежных станциях на расстоянии 1 км от берега вблизи пгт. Камень-Рыболов из-под льда в связи с невозможностью проводить площадной отбор проб на всей акватории озера в ледовых условиях, расстояние между станциями составляло 1–2 км. Основной отбор проб проводился в мае и сентябре 2017 г. в южной части оз. Ханка с борта мотобота на 11 и 12 станциях соответственно (рис. 1). После доставки в лабораторию пробы фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм. Профильтрованная вода подкислялась до pH 1–2 азотной кислотой и хранилась до проведения анализа. Анализ содержания элементов во взвеси проводился только в пробах, отобранных в сентябре 2017 г., с целью оценки возможности этого определения выбранным методом при малой массе навески взвеси, осевшей на фильтре, и для определения соотношения элементов во взвешенной и растворенной форме в воде оз. Ханка. Для этого мембранные фильтры с осевшей взвесью после фильтрации воды высушивались при 40 °С до постоянного веса. Высушенные фильтры со взвесью взвешивались на аналитических весах с точностью до 0.001 г и подвергались кислотной минерализации смесью $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ в соотношении 3 : 1 в системе микроволновой подготовки Milestone Ethos EZ. В минерализате определялись кислоторастворимые формы элементов во взвешенном веществе (ВВ).

Элементный анализ проводился с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x в соответствии с [16]. Настройка аналитического обо-

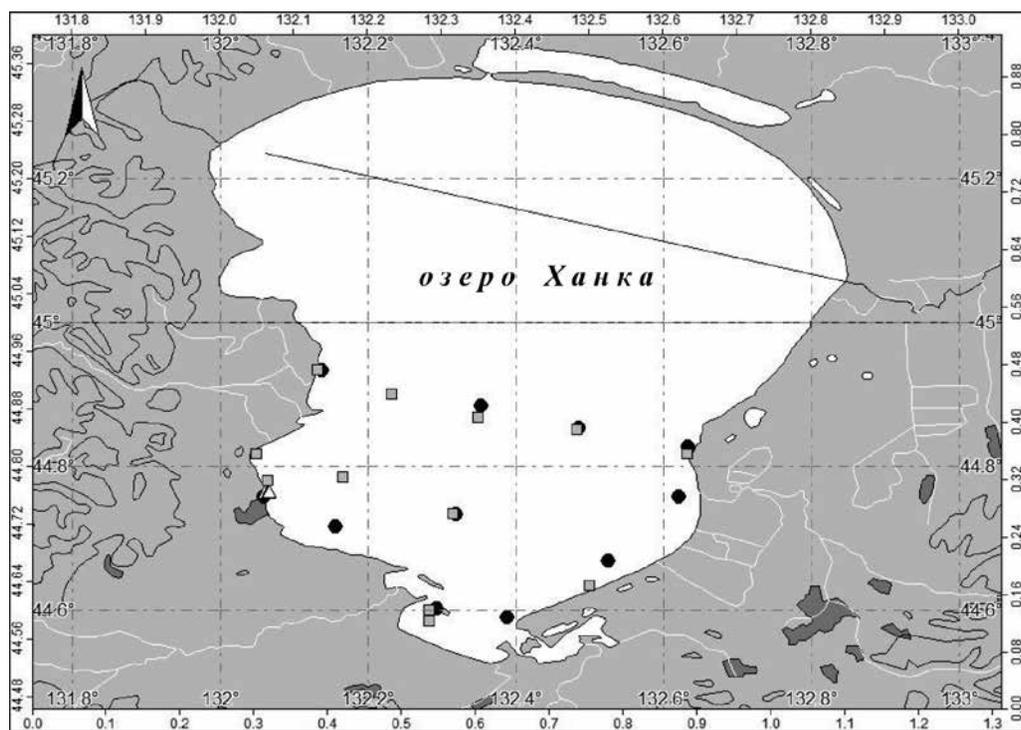


Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб воды в оз. Ханка (Δ – отбор 28.02.2017 г.; \bullet – отбор 16.05.2017 г.; \blacksquare – отбор 19.09.2017 г.)

Fig. 1. The map of water sampling stations in Lake Khanka (Δ – sampling 28.02.2017; \bullet – sampling 16.05.2017; \blacksquare – sampling 19.09.2017)

рудования проводилась по рекомендациям производителя. Калибровочные растворы готовились из мультиэлементного стандартного образца Agilent Technologies «Environmental Calibration Standard» (Part# 5183-4688), включающего сертифицированные значения концентраций 25 элементов. Относительная ошибка определения в рабочих диапазонах концентраций элементов не превышала 7 %.

Результаты и обсуждение

Элементы в воде

Уровни концентраций растворенных форм элементов распределялись по акватории оз. Ханка довольно равномерно. При этом диапазон концентраций в зависимости от сезона отбора варьировал от тысячных и сотых долей микрограмма на 1 л для Cd и Co до сотен микрограмм на 1 л для Al и Fe.

Следует отметить, что уровни концентраций растворенных форм элементов в воде являются результирующими сложных процессов взаимодействий на границе раздела фаз водной среды и взвешенного вещества. Взвешенные частицы могут иметь как аллохтонное, т.е. привносимое с речным или терригенным стоком происхождение, так и автохтонное, т.е. образованы в результате взмучивания донных отложений. Автохтонное взвешенное вещество включает в себя и органическую составляющую как результат жизнедеятельности планктона. Основными же факторами, контролирующими растворенные формы элементов в воде, при определенных гидрохимических условиях являются процессы сорбции–десорбции. Результаты статистической оценки концентраций 11 элементов в поверхностных водах оз. Ханка показаны в таблице 1.

Сезонные колебания концентраций отмечены для большинства анализируемых элементов, что связано с изменениями гидрологических и гидрохимических условий в зависимости от сезона. Наиболее консервативное поведение проявлял Cr, концентрации которого изменялись незначительно и в пространственном, и во временном аспекте.

Значительный разброс значений осредненных концентраций измеряемых элементов отмечен на станциях пробоотбора в феврале 2017 г., когда вода отбиралась из-под льда и

Таблица 1

Статистические показатели концентраций элементов в воде оз. Ханка в разные сезоны отбора проб 2017 г., мкг/л

Table 1. Statistical measures of the elements concentrations in the Khanka Lake water in different seasons of sampling in 2017, µg/l

Эл-т	28.02.2017					16.05.2017					19.09.2017					ПДК
	N	среднее	СКО	мин.	макс.	N	среднее	СКО	мин.	макс.	N	среднее	СКО	мин.	макс.	
Al	4	447	198	254	627	11	113	47.6	58.1	206	12	300	276	50.2	987	40
Cr	4	1.20	0.22	0.98	1.49	11	1.03	0.32	0.65	1.81	12	0.67	0.32	0.21	1.35	70(20)
Mn	4	1415	471	906	1848	11	34.8	22.8	14.0	87.0	12	14.5	14.3	3.00	57.1	10
Fe	4	420	149	261	572	11	122	43.4	79.8	235	12	205	178	50.6	672	100
Co	4	0.21	0.03	0.19	0.24	11	0.06	0.02	0.03	0.11	12	0.09	0.06	0.03	0.22	10
Ni	4	3.62	0.51	3.19	4.37	11	1.00	0.99	0.29	3.37	12	0.75	0.26	0.49	1.32	10
Cu	4	10.3	3.27	6.07	14.1	11	1.43	0.86	0.83	3.11	12	1.99	1.01	0.36	3.92	1
Zn	4	35.0	7.88	23.5	41.5	11	6.84	2.39	3.50	11.1	12	4.42	3.26	0.57	11.8	10
As	4	1.90	0.20	1.66	2.08	11	3.26	2.63	1.97	11.2	12	1.93	0.34	1.42	2.74	50
Cd	4	0.330	0.062	0.280	0.420	11	0.366	0.323	0.170	1.27	12	0.040	0.069	0.007	0.200	5
Pb	4	29.3	44.2	3.57	95.4	11	0.44	0.17	0.29	0.77	12	0.70	1.29	0.10	4.63	6

Примечание: СКО – среднеквадратичное (стандартное) отклонение

близко к берегу, на котором расположен пгт. Камень-Рыболов, близкими были только значения концентраций Cr и As. Именно в феврале отмечались максимальные в 2017 г. концентрации всех металлов, за исключением As и Cd. Такие металлы как Al, Mn и Fe могут иметь терригенное происхождение, повышенное содержание остальных, по-видимому, свидетельствует о влиянии сброса хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод населенного пункта. При сочетании определенных гидрологических условий зимнего периода в прибрежных водах под влиянием антропогенного фактора сформировалась область повышенных концентраций элементов, в некоторых случаях превышающих нормативы качества воды (табл. 1).

В мае наибольшие концентрации Al, Fe и Co отмечались на прибрежных станциях у пгт. Камень-Рыболов, Mn – в южной оконечности озера. Наибольшая концентрация Ni была обнаружена на станции у устья р. Комиссаровка. Для Pb было отмечено снижение концентраций от устья р. Комиссаровка по направлению к восточному берегу. Концентрации Cu, As, Cd были повышенными относительно средних значений на станциях в центральной части озера, а для Zn было характерно последовательное снижение концентраций от западного берега в юго-восточном направлении.

В сентябре пространственное распределение растворенных форм элементов было несколько иным. Наибольшие концентрации Al и Fe были обнаружены на прибрежных станциях в южной и юго-восточной части водоема. Повышенные концентрации Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd отмечались на станции, расположенной в центральной части залива, на берегу которого расположен пгт. Камень-Рыболов. Повышенные концентрации As, Pb, а также Cu и Cd были характерны для станций в южной оконечности озера. В целом можно отметить, что повышенные концентрации элементов наблюдались в водах прибрежных акваторий, по-видимому, это обусловлено сезонным влиянием на формирование элементного состава озерной воды берегового плоскостного смыва и речного стока. Дальнейшее пространственное перераспределение элементов по всей акватории озера обеспечивалось динамикой вод и ветровым перемешиванием.

Сравнение обнаруженных концентраций элементов в воде с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) для водоемов рыбохозяйственного значения [17] позволяет выявить загрязнение водной среды токсичными элементами и оценить в дальнейшем влияние этого загрязнения на гидробионты. В 2017 г. отмечено неоднократное превышение ПДК для Al, Mn, Fe, Cu, Zn в воде озера на отдельных исследуемых станциях, независимо от сезона отбора проб. Максимальные значения превышения ПДК металлов составили: Al – 11.2; Mn – 142; Fe – 4.2; Cu – 10.3; Zn – 3.5 ПДК.

Элементы во взвеси

Водная толща оз. Ханка характеризуется повышенной мутностью. Мелкодисперсное взвешенное вещество в большом количестве поступает в озеро с водами рек и ручьев, дренирующих заболоченные участки Приханкайской низменности. Из-за ветрового перемешивания оно распределяется по всей водной толще мелководных участков озера. Это, с одной стороны, препятствует осаждению взвешенных частиц на дно, а с другой, способствует взмучиванию донных отложений, что приводит к постоянной высокой мутности озера [18].

Статистические оценки концентраций взвешенного вещества и элементов во взвешенном веществе в воде оз. Ханка (отбор проб в сентябре 2017 г.) приведены в табл. 2. Взвешенное вещество в сентябре распределялось в поверхностном слое воды довольно равномерно, и его концентрации укладывались в диапазон от 25 до >85 мг/л, который был установлен ранее для оз. Ханка [18]. Наименьшие концентрации ВВ отмечались у восточного берега, что, вероятно, объясняется влиянием в этот период речного стока с низкими концентрациями взвеси. Концентрации элементов в ВВ изменялись существенно, разница между минимальными и максимальными концентрациями составляла от 2 до 4 раз. Наи-

Таблица 2

Статистические оценки концентраций взвешенного вещества (мг/л) и элементов во взвешенном веществе (мг/кг сух. массы) оз. Ханка в сентябре 2017 г.

Table 2. Statistical measures of the element concentrations in Lake Khanka suspended matter sampled in September 2017, mg/kg dry wt

Элемент	N	Среднее	СКО	Мин.	Макс.
ВВ	12	48.0	12.9	25.2	66.8
Al	12	22600	3298	14906	27994
Cr	12	31.8	7.70	19.6	45.7
Mn	12	1753	1710	242	5964
Fe	12	29434	2661	24443	32309
Co	12	10.1	1.79	6.31	11.9
Ni	12	45.3	8.40	32.9	68.2
Cu	12	98.4	42.8	47.2	166
Zn	12	99.7	22.3	68.2	125
As	12	15.0	3.40	7.58	21.2
Cd	12	1.27	2.49	0.13	9.13
Pb	12	27.0	5.04	21.9	40.9

более существенная разница концентраций в ВВ отмечалась для кадмия – до 70 раз, и это превышение отмечалось на одной станции, расположенной в западной части озера в районе устья р. Комиссаровка. Для марганца максимальная концентрация была выше минимальной в 25 раз. Частицы взвеси были обогащены марганцем на прибрежных станциях в южной и юго-восточной части озера, тогда как само количество ВВ в этих районах было минимальным. Аналогичная картина была отмечена и для свинца.

Следует отметить, что концентрации Fe, Cu, Cd, Pb во взвешенном веществе в воде акватории, прилегающей к пгт. Камень-Рыболов, были относительно низки, тогда как концентрации этих элементов в воде были максимальными. Это подтверждает гипотезу о сбросе здесь обогащенных тяжелыми металлами сточных вод, возможно с низким значением pH, что могло способствовать дополнительной десорбции в водную среду элементов, связанных с частицами взвеси.

Корреляционный анализ содержания элементов во взвешенном веществе показал, что существует группа элементов, которая включает Al, Cr и Fe, зависимости между концентрациями которых сильны и статистически значимы (табл. 3).

Таблица 3

Матрица коэффициентов ранговой корреляции Спирмена концентраций элементов во взвешенном веществе оз. Ханка (сентябрь 2017 г.)

Table 3. Spearman's rank correlation coefficients of the elements concentrations in the suspended matter of Lake Khanka (June 2017)

Эл-т	ВВ	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
ВВ	1.00	0.24	-0.14	-0.31	-0.26	0.23	-0.85	-0.97	0.10	-0.51	-0.24	-0.35
Al	0.24	1.00	0.80	-0.13	0.78	0.48	-0.28	-0.20	-0.11	-0.05	-0.12	0.14
Cr	-0.14	0.80	1.00	0.15	0.87	0.38	-0.02	0.17	-0.18	0.20	0.03	0.37
Mn	-0.31	-0.13	0.15	1.00	0.22	0.48	0.27	0.40	0.51	0.45	0.83	0.83
Fe	-0.26	0.78	0.87	0.22	1.00	0.44	0.07	0.34	-0.12	0.45	0.04	0.53
Co	0.23	0.48	0.38	0.48	0.44	1.00	-0.14	-0.20	0.63	-0.16	0.30	0.38
Ni	-0.84	-0.28	-0.02	0.27	0.07	-0.14	1.00	0.83	0.16	0.13	0.19	0.6
Cu	-0.97	-0.20	0.17	0.40	0.34	-0.20	0.83	1.00	-0.01	0.59	0.27	0.48
Zn	0.10	-0.11	-0.18	0.51	-0.12	0.63	0.16	-0.01	1.00	-0.33	0.41	0.28
As	-0.51	-0.05	0.20	0.45	0.48	-0.16	0.13	0.59	-0.33	1.00	0.30	0.64
Cd	-0.24	-0.12	0.03	0.83	0.04	0.30	0.19	-0.27	0.41	0.30	1.00	0.55
Pb	-0.35	0.14	0.37	0.83	0.53	0.38	0.26	0.48	0.54	0.64	0.55	1.00

Примечание. Выделенные значения статистически значимы при $p < 0.05$.

Так как Al и Fe являются основными структурообразующими элементами частиц взвеси, которые образуются в результате разрушения коры выветривания, то становится понятным механизм поступления этих элементов в оз. Ханка в составе взвеси – это терригенный сток. Для остальных элементов пути поступления в водную среду и механизмы распределения в составе взвешенного вещества не так однозначны. Так, Mn обнаруживает сильную корреляционную связь с Cd и Pb. По-видимому, гидроксиды марганца, осаждающаяся на поверхности частиц взвеси, в свою очередь хорошо сорбируют эти элементы из воды; Cu проявляет сильную положительную взаимосвязь с Ni, As и отрицательную с Ni и ВВ. То есть чем меньше концентрация ВВ в воде, тем более обогащены этими элементами частицы взвеси. Все это свидетельствует о сложных процессах, происходящих в водной среде оз. Ханка, определяемых сезонными гидрологическими и гидрохимическими условиями. Образование комплексов с лигандами, сорбция–десорбция на границе раздела жидкой и твердой фазы ВВ, усвоение планктонными организмами, включение в пищевые цепи, высвобождение в результате деструкции и минерализации органического вещества – все эти процессы контролируют содержание элементов в растворенной и взвешенной формах в водной среде.

Данных, которые анализировались в настоящем исследовании, явно недостаточно, чтобы делать однозначные выводы о поведении изучаемых элементов в оз. Ханка. Направление дальнейших, более углубленных исследований геохимических процессов, происходящих в водной среде озера, только намечены, и представленные результаты могут служить в определенной степени их основой.

Для лучшего понимания статуса оз. Ханка по уровню содержания в воде рассматриваемых элементов проведено сравнение с усредненными данными по пресноводным водоемам России и мира, опубликованными ранее (табл. 4). В целом полученные нами результаты хорошо согласуются с данными по содержанию этих элементов в озерах и реках из различных регионов мира, учитывая их большое разнообразие по гидрохимическим свойствам и экологическим условиям. Однако необходимо отметить повышенное содержание растворенных форм Al, Cd, Fe в воде оз. Ханка. Содержание As, Zn также выше осредненных (референсных [19]) значений для пресных незагрязненных вод различных регионов мира.

Таблица 4

Сравнение средних концентраций элементов в поверхностных водах (мкг/л) пресноводных водоемов мира

Table 4. Comparison of selected elements in surface waters (average value, µg/l) of the world freshwater bodies and this research

Название	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Ссылка
Оз. Ханка	206.8	2.36	0.203	0.075	0.97	1.71	163.3	16.4	0.88	0,57	5.63	Данное исследование
Оз. Байкал	0.38	0.40	0.008	0.003	0.07	0.21	0.38	0.13	0.15	<0,02	3.2	[20]
Оз. Вадаг	0.19	0.92	0.009	–	0.41	1.41	–	–	0.88	1,33	14.2	[21]
Озера Польши	17.1	4.82	0.171	–	2.26	2.87	–	–	2.13	2,07	20.1	[22]
Оз. Хонгху	–	2.83	0.036	–	1.71	1.93	–	–	1.20	1,28	2.13	[23]
Оз. Онежское	–	–	0.27	–	–	0.87	80	10	0.29	0,03	2.26	[24]
Оз. Донгуз-Орункуль	145.6	–	0.028	–	0.14	1.05	–	5.32	4.97	2,13	10.8	[25]
Озера Восточно-Европейской равнины	82.0	0.77	0.075	0.07	0.53	1.15	250	17.0	1.29	0.019	2.64	[26]
Пресные воды мира	32	0.62	0.08	0.148	0.7	1.48	66	34	0.80	0,079	0.60	[27]
«Референсные» значения для пресных вод»	200	0.5	0.2	0.5	1.0	3.0	500	5.0	0.3	3,0	5.0	[19]

По сравнению с олиготрофным оз. Байкал концентрации рассматриваемых элементов в ханкайской воде намного выше, что свидетельствует о значительной ее минерализации, но вполне сопоставимы с уровнями их концентраций в воде озер разных регионов России и мира в рамках естественной вариабельности. Ранее уже отмечалось, что подпитка водных масс озера осуществляется реками, дренирующими заболоченные участки Приханкайской низменности, что приводит к их обогащению взвесью, органическими соединениями, биогенами. Сельскохозяйственная деятельность по берегам озера также может способствовать поступлению биогенных и литофильных элементов за счет плоскостного смыва атмосферными осадками.

На рис. 2 показана «химическая характеристика» вод оз. Ханка с точки зрения содержания следовых элементов, нормализованных по отношению к референсным значениям для пресных вод.

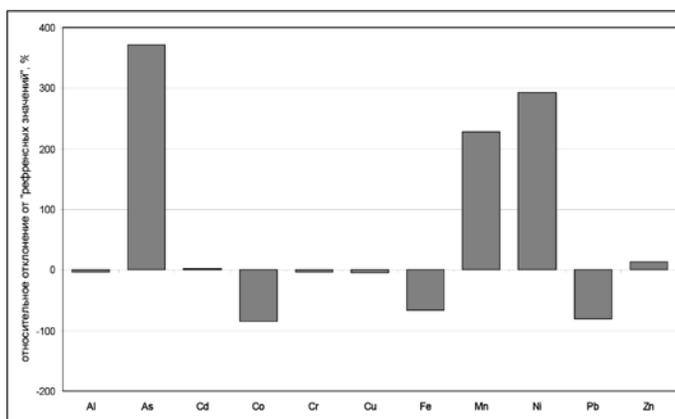


Рис. 2. Отличительная характеристика оз. Ханка по содержанию химических элементов по отношению к «референсным значениям для пресных вод» [20]

Fig. 2. Chemical fingerprint of Lake Khanka after normalization against «reference freshwater» [20]

Обращает на себя внимание значительное обогащение вод оз. Ханка мышьяком, марганцем и никелем. Хотя, если сравнивать с генерализованными усредненными значениями концентраций элементов в пресных водах мира [28], содержание Mn и Ni в ханкайской воде сопоставимо с ними, а содержание растворенных форм Al и Fe заметно выше, как и содержание Cd и Pb. Поэтому вопрос интерпретации полученных в данном исследовании результатов требует дальнейшего рассмотрения с учетом региональной специфики содержания химических элементов в пресных водах.

Заключение и выводы

Проведенное исследование позволило оценить сезонное распределение 11 элементов в воде оз. Ханка в период с февраля по сентябрь 2017 г. Неоднократно отмечалось повышенное содержание Al, Mn, Fe, Cu, Zn в воде, что объясняется высоким содержанием в ней взвеси, из которой в зависимости от гидрохимической ситуации могут десорбироваться наиболее подвижные формы элементов. В некоторых случаях это приводит к превышению рыбохозяйственных нормативов содержания этих элементов в воде. В феврале 2017 г. было отмечено значительное увеличение концентраций большинства исследуемых элементов, за исключением Cr и As, в прибрежной акватории, прилегающей к пгт. Камень-Рыболов, что с высокой долей вероятности указывает на влияние загрязненных

сточных вод этого населенного пункта на водную среду. Отмечались единичные случаи обогащения взвешенного вещества кадмием и свинцом на станциях, расположенных в районах впадения в озеро рек, что свидетельствует о привносе загрязненных вод с речным стоком. В результате взаимодействия естественных гидрологических, гидрохимических процессов и антропогенного воздействия в локальных районах акватории оз. Ханка может складываться напряженная экологическая ситуация, которая негативно влияет на жизнедеятельность и воспроизводство водных биоресурсов. Экологический мониторинг такого уникального водоема как оз. Ханка, проводимый усилиями ученых самых разных компетенций, является в этой связи насущной необходимостью.

Литература

1. Maldonado M.T., Hughes M.P., Rue E.L., Wells M.L. The effect of Fe and Cu on growth and domoic acid production by *Pseudo-nitzschia multiseries* and *Pseudo-nitzschia australis* // *Limnol. Oceanogr.* 2002. Vol. 47(2). P. 515–526.
2. Sunda W.G., Guillard R.L. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton // *J. Mar. Res.* 1976. Vol. 34. P. 511–529.
3. Klevenz V., Sander S.G., Perner M., Koschinsky A. Amelioration of free copper by hydrothermal vent microbes as a response to high copper concentrations // *Chem. Ecol.* 2012. Vol. 28. P. 405–420.
4. Kennedy C.J. The toxicology of metals in fishes. *Encyclopedia of fish physiology: from genome to environment* / ed. By Farrell A.P. Academic Press, San Diego, Calif, USA. 2011. P. 2061–2068.
5. Sfakianakis D.G., Renieri E., Kentouri M., Tsatsakis A.M. Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review // *Environmental Research.* 2015. Vol. 137. P. 246–255.
6. Горяинов А.А., Барабанщиков Е.И., Шаповалов М.Е. Рыбохозяйственный атлас озера Ханка. Владивосток: ТИНРО-Центр, 2014. 206 с.
7. Боярова М.Д. Современные уровни содержания хлорорганических пестицидов в водных организмах залива Петра Великого (Японское море) и озера Ханка: автореф... дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ДВГУ, 2008. 24 с.
8. Лучшева Л.Н., Ковековдова Л.Т., Назаров В.А. Содержание ртути в промысловых видах рыб озера Ханка // *Изв. ТИНРО.* 2000. Т. 127 (2). С. 559–568.
9. Христофорова Н.К., Марченко А.Л., Кавун В.Я., Ковалев М.Ю., Чернова Е.Н. Содержание тяжелых металлов в органах карася серебряного (*Carassius auratus gibelio*) из водоемов Южного Приморья // *Изв. ТИНРО.* 2008. Т. 154. С. 214–230.
10. Грехнев Н.И., Остапчук В.И. Особенности геохимического состава донных отложений оз. Ханка, как индикатор техногенного загрязнения // *Влияние процессов горного производства на объекты природной среды.* Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 46–60.
11. Грехнев Н.И., Крупская Л.Т., Бубнова М.Б., Остапчук В.И. Экологический мониторинг на основе изучения геохимического состава озерных отложений (на примере оз. Ханка) // *Экологические системы и приборы.* 2006. № 11. С. 3–6
12. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 392 с.
13. Клышевская С.В. Микроэлементный состав вод и прибрежных почв реки Раздольная и озера Ханка // *Проблемы современного землепользования и пути их решения.* Уссурийск: ПримГСХА, 2012. С. 96–100
14. Катайкина О.И., Симоконь М.В., Матвеев В.И., Ковековдова Л.Т. Оценка качества воды озера Ханка по содержанию металлов и мышьяка // *Дальневосточные моря и их бассейны: биоразнообразие, ресурсы, экологические проблемы.* Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2017. С. 74–77.
15. ГОСТ 17.1.5.05-85. «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков». – [http://docs/cntd.ru > document/gost-17-1-5-05-85](http://docs.cntd.ru/document/gost-17-1-5-05-85). (дата обращения: 29.03.2021).
16. ГОСТ Р 56219 – 2014. «Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой». – <http://internet-law.ru/каталог/gost/58417>. (дата обращения: 29.03.2021).
17. Приказ ФАР № 20 от 18.01.2010 г. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». – <http://rg.ru/2010/03/05/voda-dok.html> (дата обращения: 29.03.2021).
18. Филимонов В.С., Апонасенко А.Д. Сезонная динамика содержания взвешенного вещества в водах озера Ханка // *Оптика атмосферы и океана.* 2013. Т. 26, № 2. С. 124–131.
19. Markert B. Inorganic chemical fingerprinting of the environment: «reference freshwater» – a useful tool for comparison and harmonization of analytical data in freshwater chemistry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 349. P. 697–702.

20. Vetrov V.A., Kuznetsova A.I., Sklyarova O.A. Baseline levels of chemical elements in the water of lake Baikal // *Geography and natural resources*. 2013. Vol. 34, N. 3. P. 41–51.
21. Siepak M., Marciniak M., Sojka M., Pietrewicz K. Trace Elements in Surface Water and Bottom Sediments in the Hyporheic Zone of Lake Wadąg, Poland // *Pol. J. Environ. Stud.* 2020. Vol. 29, N. 3. P. 2327–2337.
22. European Environment Agency. Waterbase – water quality. – <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-water-quality-icm>. (дата обращения: 29.03.2021).
23. Hu Y., Qi S., Wu C., Ke Y., Chen J., Chen W., Gong X. Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface water and sediments from Honghu Lake, East Central China // *Front. Earth Sci.* 2012. Vol. 6 (1). P. 39–47.
24. Лозовик П.А., Кулик Н.В., Ефременко Н.А. Литофильные элементы и тяжелые металлы в Онежском озере: источники поступления, содержание и трансформация // *Труды КарНЦ РАН*. 2020. № 4. С. 62–74.
25. Дреева Ф.Р., Реутова Т.В., Реутова Н.В. Динамика тяжелых металлов в гидрографической системе озера Донгуз-Орункуль // *Изв. Кабардино-Балкарского научн. центра РАН*. 2016. № 4 (72). С. 37–41
26. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 2010. 276 с.
27. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters / *Treatise on Geochemistry*. Editors: Turekian K., Holland H. Elsevier Ltd., Oxford. 2014. Vol. 7. P. 195–236

References

1. Maldonado, M.T.; Hughes, M.P.; Rue, E.L.; Wells, M.L. The effect of Fe and Cu on growth and domoic acid production by *Pseudo-nitzschia multiseriata* and *Pseudo-nitzschia australis*. *Limnol. Oceanogr.* 2002, 47(2), 515–526.
2. Sunda, W.G.; Guillard, R.L. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res.* 1976, 34, 511–529.
3. Klevenz, V.; Sander, S.G.; Perner, M.; Koschinsky, A. Amelioration of free copper by hydrothermal vent microbes as a response to high copper concentrations. *Chem. Ecol.* 2012, 28, 405–420.
4. Kennedy, C.J. The toxicology of metals in fishes. In *Encyclopedia of fish physiology: from genome to environment* (Farrell A.P., (Ed.), Academic Press, San Diego, Calif, USA, 2011, 2061–2068.
5. Sfakianakis, D.G.; Renieri, E.; Kentouri, M.; Tsatsakis, A.M. Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review. *Environmental Research*. 2015, 137, 246–255.
6. Goriainov, A.A.; Barabanschikov, E.I.; Shapovalov, M.E. The fisheries atlas of Lake Khanka. TINRO-Center: Vladivostok, Russia, 2014; 206 p. (In Russian)
7. Boyarova, M.D. Current levels of organochlorine pesticides in aquatic organisms in Peter the Great Bay (Sea of Japan) and Lake Khanka. Dissertation abstract for the degree of candidate of biological sciences. Far Eastern State University. Vladivostok. 2008, 24 p. (In Russian)
8. Luchsheva, L.N.; Kovekovdova, L.T.; Nazarov, V.A. Mercury content in commercial fish species of Lake Khanka. *Izvestiya TINRO*. 2000, 127(2), 559–568. (In Russian)
9. Khristoforova, N.K.; Marchenko, A.L.; Kavun, V.Ya.; Kovalev, M.Yu.; Chernova, E.N. Heavy metal content in organs of goldfish (*Carassius auratus gibelio*) from Southern Primorye waterbodies. *Izvestiya TINRO*. 2008, 154, 214–230. (In Russian)
10. Grehnev, N.I.; Ostapchuk, V.I. Features of geochemical composition of bottom sediments of Lake Khanka as an indicator of technogenic pollution. In *Impact of mining processes on environmental objects*. Editor Mamaev Yu.A. Dalnauka: Vladivostok, Russia. 1998, 46–60. (In Russian)
11. Grehnev, N.I.; Krupskaya, L.T.; Bubnova, M.B.; Ostapchuk, V.I. Environmental monitoring based on the study of the geochemical composition of lake sediments (by example of Lake Khanka). *Ecological systems and devices*. 2006, 11, 3–6. (In Russian)
12. Chudaeva, V.A. Migration of chemical elements in the Far Eastern waters. Dalnauka: Vladivostok, Russia, 2002; 392 p. (In Russian)
13. Klyshevskaya, S.V. Microelemental composition of waters and foreshore soils of the Razdolnaya River and Lake Khanka. In *Problems of contemporary land use and the ways to solve it*. Primorskaya State Agricultural Academy: Ussuriisk, Russia, 2012, 96–100. (In Russian)
14. Kataykina, O.I.; Simokon, M.V.; Matveev, V.I.; Kovekovdova, L.T. Assessment of the water quality of Lake Khanka by the content of metals and arsenic. In *Far Eastern seas and their basins: biodiversity, resources, environmental problems*. FEFU: Vladivostok, Russia, 2017, 74–77. (In Russian)
15. GOST 17.1.5.05-85 «Nature protection. Hydrosphere. General requirements for sampling of surface and sea waters, ice and atmospheric precipitation». Available online: <http://docs/cntd.ru/document/gost-17-1-5-05-85>. (accessed on 29 March 2021). (In Russian)
16. GOST R 56219 – 2014 (ISO 17294-2:2003) «Determination of 62 elements contents by inductively coupled plasma mass spectrometry». Available online: <http://internet-law.ru/catalog/gost/58417>. (accessed on 29 March 2021). (In Russian)
17. Federal Fishery Agency Order No. 20 of 18.01.2010 «On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in water of fishery water bodies». Available online: <http://rg.ru/2010/03/05/voda-dok.html> (accessed on 29 March 2021). (In Russian)

18. Filimonov, V.S.; Aponasenko, A.D. Seasonal dynamics of the content of suspended matter in the waters of Lake Khanka. *Optics of atmosphere and ocean*. 2013, 26(2), 124–131. (In Russian)
19. Markert, B. Inorganic chemical fingerprinting of the environment: “reference freshwater” – a useful tool for comparison and harmonization of analytical data in freshwater chemistry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994, 349, 697–702.
20. Vetrov, V.A.; Kuznetsova, A.I.; Sklyarova, O.A. Baseline levels of chemical elements in the water of lake Baikal. *Geography and natural resources*. 2013, 34(3), 41–51.
21. Siepak, M.; Marciniak, M.; Sojka, M.; Pietrewicz, K. Trace Elements in Surface Water and Bottom Sediments in the Hyporheic Zone of Lake Wadąg, Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 2020, 29(3), 2327–2337.
22. European Environment Agency. Waterbase – water quality. Available online: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-water-quality-icm>. (accessed on 29 March 2021). (In Russian)
23. Hu, Y.; Qi, S.; Wu, C.; Ke, Y.; Chen, J.; Chen, W.; Gong, X. Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface water and sediments from Honghu Lake, East Central China. *Front. Earth Sci.* 2012, 6(1), 39–47.
24. Lozovik, P.A.; Kulik, N.V.; Efremenko, N.A. Lithophilic elements and heavy metals in Lake Onega: sources of input, concentrations and transformation. *Transactions of KarRC RAS*. 2020, 4, 62–74. (In Russian)
25. Dreyeva, F.R.; Reutova, T.V.; Reutova, N.V. Dynamics of heavy metals in the hydrographic system of Lake Donguz-Orunkel. *Izv. Kabardin-Balkarian Scientific Center of RAS*. 2016, 4(72), 37–41. (In Russian)
26. Moiseenko, T.I.; Gashkina, N.A. Formation of the chemical composition of lake waters under conditions of environmental changes. Nauka: Moscow, Russia, 2010; 276 p. (In Russian)
27. Gaillardet, J.; Viers, J.; Dupre, B. Trace elements in river waters. In *Treatise on Geochemistry*. Elsevier: Oxford, Great Britain, 2014, 195–236.