

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ГИДРОХИМИИ И МОНИТОРИНГА
КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД**

**МАТЕРИАЛЫ
НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
(с международным участием)**

8-10 сентября 2015 г.

г. Ростов-на-Дону

ЧАСТЬ 2

Ростов-на-Дону

2015

Материалы научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». Часть 2. Ростов-на-Дону, 8-10 сентября 2015 г. – Ростов-на-Дону, 2015. – 420 с.

Редакционная коллегия:

М.М. Трофимчук, кандидат биологических наук
Т.А. Хоружая, доктор биологических наук
Е.Н. Бакаева, доктор биологических наук
Л.И. Минина, кандидат химических наук
Ю.А. Андреев, кандидат химических наук
Е.Е. Лобченко, кандидат химических наук
О.А. Клименко, кандидат химических наук
А.А. Матвеев, кандидат химических наук
Н.П. Матвеева, кандидат химических наук
Л.С. Косменко, кандидат химических наук
А.А. Назарова, кандидат химических наук
Л.М. Предеина, кандидат химических наук
В.М. Иваник, кандидат географических наук

Сборник материалов опубликован при финансовой поддержке
Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

В сборнике представлены материалы исследований по широкому кругу вопросов фундаментальной и прикладной гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод. Во вторую часть сборника включены материалы докладов, посвященных современным методам химического анализа воды и донных отложений поверхностных водных объектов, методам биоиндикации и биотестирования, используемым в мониторинге водных объектов, оценке и прогнозированию загрязненности и состояния водных экосистем.

Тематика опубликованных в сборнике материалов представляет интерес для широкого круга специалистов в области гидрохимии, гидробиологии, токсикологии, экологии.

Компьютерная верстка: Е.Л. Селютина

Раздел 5

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕЧЕБНОЙ ГРЯЗИ ОЗЕРА ПЕЛЁНКИНО «ВЧЕРА» И СЕГОДНЯ (ИЗ ИСТОРИИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА)

Андреев Ю.А., Тамбиева Н.С.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, u.a.andreev@gmail.com

Исследователям лечебной грязи
озера Пелёнкино П.А. Кашинскому и
Н.В. Веселовскому посвящается

В 20-х годах прошлого столетия коллектив Гидрохимического института под руководством и при личном участии П.А. Кашинского занимался разработкой методологических вопросов исследования водных объектов и лечебных грязей. Были разработаны новые методики определения химических компонентов состава грязей, по которым проведено изучение озёр Крыма, Приазовья и Северного Кавказа. Объектом исследования явилось и озеро Пелёнкино.

Озеро находится в 10 км от г. Азов, расположено в долине р. Кагальник. Дно озера покрыто илом чёрного цвета с сероводородным запахом, однородной массы, без включений и ракушек. Иловые отложения озера имеют внешние признаки, характерные для сернистого ила лечебных озёр, но мало минерализованы.

В 1927 году Гидрохимическим институтом было получено приглашение для предварительного обследования озера с указанием условий его рациональной эксплуатации, где двумя годами ранее была открыта Азовская грязелечебница. Отбор проб проводили лично П.А. Кашинский и Н.В. Веселовский. Взятые образцы были отправлены для анализа в институт.

В 1928 году Гидрохимический институт получил ассигнование на изучение нагреваемости лечебной грязи из восьми озёр на солнце, в том числе и из озера Пелёнкино. По личной инициативе П.А. Кашинского были отобраны образцы проб воды и грязи для проведения химического анализа. «Было бы ошибкой не проанализировать образцы грязи, взятые в достаточно установленных условиях с выездом на место сотрудников института в целях экономии средств для отбора проб и времени. Анализ в одних и тех же условиях (в одной лаборатории) образцов грязи, взятых в нескольких грязелечебницах – явление весьма редкое», – писал он. И, таким образом, два года подряд (1927 и 1928 годы) были проанализированы образцы лечебной грязи из озера Пелёнкино [1, 2].

Грязелечебница просуществовала всего 4 года, от неё уже ничего не осталось, но осталось озеро Пелёнкино с его лечебными свойствами, которое превратилось в народный грязевый курорт.

В 1928 году опубликованы некоторые результаты определения ряда показателей состава лечебной грязи, отобранной годом ранее, и проведено сопоставле-

ние с результатами, полученными в 1923 году сотрудниками Донского государственного университета, а также сделана попытка объяснить причины имевшихся расхождений анализов. Уже тогда при сопоставлении результатов было понимание того, что применение разных методов и методических подходов является причиной расхождения. П.А. Кашинский писал, что различие «... быть может, следует в той или иной мере отнести к различию в условиях анализа, практикуемых в двух разных лабораториях». Основатели гидрохимической науки с высоким уровнем ответственности подходили к представлению результатов анализа – в статьях, где приводили концентрации или содержания определяемых компонентов, в обязательном порядке указывали информацию, кем именно получены данные, что являлось и показателем качества научной информации, и одновременно служило некой мерой ответственности «аналитиков».

В июле 2013 года, спустя 85 лет, в лабораторию методов и технических средств Гидрохимического института поступила грязь из того самого озера Пелёнкино, и по просьбе директора был проведён её анализ.

Остались уникальные данные по изучению состава грязи из озера Пелёнкино (и её водной вытяжки) за 1927 и 1928 годы, а также информация по методам химического анализа, которые приведены в сравнении с современными в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение методов анализа, применяемых для изучения состава водной вытяжки из лечебной грязи

Определяемый показатель	Принцип методики определения	
	1927-1928 годы	2013 год
Хлориды	титрование 1/10 н. раствором ляписа	аргентометрическое титрование (по методу Мора)
Сульфаты	осаждение и взвешивание BaSO_4	титриметрический метод осадительного титрования с хлоридом бария
Гидрокарбонаты	прямое титрование с метиловым оранжевым	потенциометрическое титрование
Кальций	осаждение в виде CaC_2O_4 и взвешивание CaO	комплексометрическое титрование с мурексидом
Магний	осаждение MgNH_4PO_4 и взвешивание в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	вычисление по разнице между общей жёсткостью и содержанием кальция
Натрий	вычисление по сумме	прямая потенциометрия с ионселективными электродами
Калий	осаждение в виде K_2PtCl_6 и взвешивание	

Сравнение результатов анализа водной вытяжки из пробы донных отложений озера Пелёнкино, полученных в разные годы и разными методами, представлено в таблице 2 (количество значащих цифр дано такое же, как и в сравниваемых результатах). Определения состава водной вытяжки в 1927 году выполнены Н.В. Веселовским, кроме результатов по йоду и бром, которые получены Е.И. Воструховой, а в 1928 году состав водной вытяжки определён Е.М. Губаревой. В 2013 году определение калия, натрия, нитратов выполнено Н.С. Там-

биевой, сульфатов – О.А. Михайленко, кальция, магния, хлоридов, гидрокарбонатов, сухого остатка – Ю.А. Андреевым.

Таблица 2 – Сравнение результатов анализа лечебной грязи из оз. Пелёнкино

Определяемый показатель	1927 год	1928 год	2013 год
	г/100 г с.о. грязи		
Натрий	0,6826	0,5758	0,7406
Калий	0,0556	не определяли	0,0073
Кальций	0,2873	0,2939	0,2567
Магний	0,1532	0,1507	0,1732
Сульфаты	1,7232	1,676	1,7895
Хлориды	0,4370	0,4250	0,6215
Гидрокарбонаты	0,1851	0,1883	0,1780
Нитраты	не определяли	не определяли	0,0126
Бром	0,0013	не определяли	не определяли
Йод	0,0001	не определяли	не определяли
Сумма ионов	3,4213	3,3097	3,7794
Сухой остаток	3,522	3,410	4,177
Прокалённый остаток	3,075	2,812	3,160
Потери при прокаливании	0,447	0,598	1,017

Учитывая современный уровень и технические возможности аналитической химии природных объектов, можно сделать вывод о достаточно хорошем совпадении представленных результатов, несмотря на несовершенство принципов «классических» методов анализа и их техническую оснащенность лабораторий того времени, где в основном применялась гравиметрия. Тем не менее, по ряду показателей имеются различия, что может быть обусловлено изменением состава воды озера и самих донных отложений (лечебной грязи) за столь длительный промежуток времени.

Дополнительно к основным минеральным составляющим изучаемой грязи озера Пелёнкино было проведено измерение содержания ряда показателей, характерных для лечебных грязей. Измеренный окислительно-восстановительный потенциал, равный -194 мВ (по водородной шкале) свидетельствует о восстановительной обстановке, а запах сероводорода – о наличии сульфидов. По методике РД 52.24.525-2011 измерили массовую долю сульфидной серы, которая составила 188 мкг/г сырой массы (Н.С. Тамбиева). По методике Пятигорского НИИ Курортологии проведено определение специфического биологически активного компонента лечебных грязей – сульфида железа (II), содержание которого составило 0,02 % (Ю.А. Андреев).

Для оценки процессов органической природы проводили определение содержания метана. Первые сведения о распределении метана в илах озера Пелёнкино по горизонтам были получены сотрудниками института в 2002, 2006 годах. В таблице 3 представлено распределение метана в 55 см колонке донных отложений по семи горизонтам с характеристикой в них ила. Наибольшее содержание метана было определено в горизонте 10-15 см, в этом же горизонте ощущался очень резкий запах сероводорода. Одновременное присутствие в

илах повышенных содержаний метана и сульфидов свидетельствует о наличии в них значительного количества лабильного органического вещества [3], что косвенно подтверждается и высокими потерями при прокаливании водной вытяжки лечебной грязи и согласуется с ранее высказанным предположением П.А. Кашинского о присутствии органического вещества.

Таблица 3 – Содержание метана в разных горизонтах колонки донных отложений оз. Пелёнкино (август 2006 года)

Горизонт отбора пробы, см	Содержание метана, мкг/л влажного ила	Характеристика донных отложений
0-5	0,07	темно-серый до чёрного цвета ил жидкой консистенции с запахом сероводорода
5-10	0,22	
10-15	0,48	темно-серый до чёрного цвета ил жидкой консистенции с резким запахом сероводорода, маслянистый на ощупь
15-20	0,23	
20-35	0,12	серо-стальной до чёрного цвета ил с резким запахом сероводорода, более плотной консистенции с переходом в глину
35-45	0,04	
45-55	0,03	серо-стальная глина со слабым запахом сероводорода с включениями корней растений

Для оценки содержания металлов (в том числе обладающих физиологически-активными свойствами) атомно-абсорбционным методом Т.В. Князевой и В.О. Евтуховой было выполнено определение ряда показателей (после кислотного разложения пробы) и в НИИ Биологии рентгено-флуоресцентным методом анализа проведено изучение валового содержания металлов по минералогическим показателям, результаты которого предоставлены И.Я. Шерстнёвой (таблицы 4 и 5).

Таблица 4 – Результаты определения металлов атомно-абсорбционным методом

Показатель	Результат определения (мкг/г сухой пробы)
Железо	547
Марганец	267
Алюминий	2355
Цинк	38,7
Медь	10,9
Никель	18,3
Свинец	11,0
Кобальт	0,2
Кадмий	0,4
Ртуть	12,4
Мышьяк	< 1
Селен	187

Таблица 5 – Результаты анализа рентгено-флуоресцентным методом для воздушно-сухой пробы (валовое содержание)

Показатель (единицы измерения)	Результат определения
Титан, TiO_2 (%)	0,71
Ванадий, V (ppm)	88,92
Хром, Cr (ppm)	95,30
Марганец, MnO (ppm)	1029,31
Железо, Fe_2O_3 (%)	4,60
Кобальт, Co (ppm)	23,00
Никель, Ni (ppm)	55,95
Медь, Cu (ppm)	57,96
Цинк, Zn (ppm)	95,48
Мышьяк, As (ppm)	не обнаружено
Стронций, Sr (ppm)	1268,98
Свинец, Pb (ppm)	не обнаружено
Кальций, CaO (%)	7,82
Алюминий, Al_2O_3 (%)	10,44
Кремний, SiO_2 (%)	56,23
Фосфор, P_2O_5 (%)	0,17
Калий, K_2O (%)	1,84
Магний, MgO (%)	2,21

Первый том Гидрохимических материалов в 1915 году открывался статьёй П.А. Кашинского «К методам исследования минеральных (лечебных) грязей» следующими словами: «Подробное исследование грязи является настоящей необходимостью; при этом должно быть принято во внимание, что анализ грязи отличается от анализа минеральных вод. Для последних существует хорошо выработанные, определённые методы. Но анализ грязи есть целое исследование, при котором придётся самому придумывать методы».

Настоящая работа иллюстрирует, как современные методы анализа с одной стороны согласуются с данными «классических» методов по ряду показателей сопоставимыми результатами, полученными в XXI веке, а с другой – позволяют сегодня значительно расширить получаемую информацию о природных объектах, которые изучал П.А. Кашинский с сотрудниками в начале XX века.

Список литературы

1. Кашинский П., Лисицын К. Пилёнкино озеро и его обслуживающие Азовскую грязелечебницу материалы // Гидрохимические материалы. 1928. Т. IV. Вып. 1. С. 10-32.
2. Кашинский П., Губарева Е., Веселовский Н., Лазарев К. Грязь и рапа восьми озёр // Гидрохимические материалы. 1931. Т. VII. С. 3-120.
3. Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. – М.: ЗАО «Ростиздат». 2007. С. 105-107.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРЕАКТОРА ДЛЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРОБ ВОДЫ ПРИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХПК

Евдокимова Т.С., Михайленко О.А., Боева Л.В.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, o.mikhaylenko@rambler.ru

Химическое потребление кислорода (ХПК) является одним из интегральных показателей, характеризующих содержание в воде органических веществ, в том числе загрязняющих.

ХПК - количество кислорода, которое расходуется на окисление органических и неорганических веществ, содержащихся в воде, сильными окислителями. При устранении влияния неорганических веществ или введения поправки на их содержание можно считать, что величина ХПК характеризует суммарную концентрацию органических веществ, окисляемых в условиях анализа данным окислителем. В зависимости от природы окислителя различают перманганатную, бихроматную, иодатную, цериевую окисляемость. Наиболее высокая степень окисления достигается при обработке проб воды дихроматом калия в кипящем сильноокислом растворе в присутствии катализатора. «Бихроматная окисляемость» - количество кислорода в миллиграммах на дециметр кубический, эквивалентное расходу дихромата калия на окисление органических веществ. Именно величину бихроматной окисляемости чаще всего имеют в виду при использовании термина ХПК. Так как степень окисления большинства органических веществ дихроматом калия в указанных выше условиях близка к 100 %, величина бихроматной окисляемости хорошо коррелирует с массовой концентрацией органического углерода; последняя примерно в 2,5 раза меньше величины ХПК. Однако это соотношение может значительно изменяться при поступлении в водный объект больших количеств органических веществ антропогенного происхождения [4].

Определение бихроматной окисляемости состоит из двух основных стадий:

- окисление органических веществ дихроматом калия в сернокислой среде при нагревании в присутствии катализатора – сульфата серебра;
- измерение расхода дихромата калия на окисление с последующим расчетом величины ХПК, выполняемое преимущественно двумя способами.

Первый способ – титриметрический (избыток дихромата калия, оставшийся после окисления органических веществ, титруют раствором соли Мора) [4]; второй – фотометрический (измеряют оптическую плотность раствора, обусловленную присутствием эквивалентного ХПК хрома (III), либо избытком хрома (VI)) [1, 2]. Каждый из этих способов имеет свои достоинства и недостатки.

К достоинствам титриметрического метода можно отнести большую чувствительность, точность, отсутствие влияния взвесей, в том числе образующихся в процессе процедуры окисления. Вместе с тем, титриметрический метод в классическом варианте трудоемок, громоздок, требует большого расхода реактивов. Кроме того, из-за возможного неравномерного нагрева поверхности

песчаной бани, используемой для нагревания колб, могут получаться недостаточно воспроизводимые результаты.

Преимуществом метода определения ХПК с фотометрическим окончанием является то, что окисление органических веществ и фотометрирование растворов можно выполнять в одних и тех же термостойких сосудах с герметично завинчивающимися пробками – виалах, для нагревания проб используется весьма компактное устройство – термореактор, где одновременно может обрабатываться от 20 до 30 виал. Однако, при фотометрическом измерении критическим условием является абсолютная прозрачность фотометрируемой пробы, наличие даже незначительной мутности, с трудом различаемой визуально, может существенно снизить получаемый результат (вплоть до отрицательных значений). Предварительное отстаивание растворов в процессе охлаждения и даже центрифугирование не всегда дает положительный эффект. Рекомендуемое в методиках определения ХПК с фотометрическим окончанием предварительное разбавление пробы воды в тех случаях, когда раствор остается мутным после отстаивания, приемлемо только в случаях высокого содержания ХПК.

Целью нашей работы являлась разработка методики микроопределения ХПК, объединяющей преимущества обоих способов, а именно – титриметрического измерения величины ХПК после минерализации проб в термореакторе, что позволяет не только стандартизовать температурный режим и повысить воспроизводимость получаемых результатов, но и увеличить производительность методики при заметной экономии лабораторной площади и используемых реактивов.

За основу были взяты соотношения объемов пробы и реагентов, используемые для процедуры окисления в известной методике [3], но уменьшенные в 10 раз, поскольку виалы имеют крайне ограниченный объем (10 см^3). Сложности возникли с устранением мешающего влияния хлоридов, результатом которого являются существенно завышенные значения ХПК. Добавление сульфата ртути для устранения влияния хлоридов в виде навески в данном случае оказалось неудобным, поэтому она добавлялась в виде раствора с концентрацией 100 мг/см^3 , объем которого варьировал в зависимости от концентрации хлоридов (таблица 1). Максимально допустимая концентрация хлоридов при минерализации проб в термореакторе – 2000 мг/дм^3 . При достаточно высокой величине ХПК мешающее влияние хлоридов можно уменьшить разбавлением пробы бидистиллированной водой.

Для выполнения определения ХПК в виалу помещают $1,0\text{ см}^3$ раствора дихромата калия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента $0,050\text{ моль/дм}^3$, $3,0\text{ см}^3$ раствора сульфата серебра и раствор сульфата ртути согласно таблице 1. Закрывают виалу, смесь осторожно перемешивают вращательными движениями. После охлаждения раствора в виалы помещают $2,0\text{ см}^3$ анализируемой пробы, плотно закрывают пробку, перемешивают содержимое, переворачивая их несколько раз, и помещают в термореактор, предварительно нагретый до $150\text{ }^\circ\text{C}$. После выдерживания в термореакторе в течение 2 часов виалы охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Содержимое виал ко-

личественно переносят в конические колбы вместимостью 100 см³, добавляют раствор индикатора (фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток дихромата калия раствором соли Мора с молярной концентрацией количества вещества эквивалента 0,020 моль/дм³ из бюретки вместимостью 5 см³ с ценой деления 0,02 см³ или с помощью цифрового титратора фирмы НАСН (соль Мора 0,050 моль/дм³). Применение последнего целесообразно при выполнении измерений в мобильных лабораториях.

Таблица 1 – Объем раствора сульфата ртути, необходимый для устранения мешающего влияния хлоридов

Концентрация хлоридов, мг/дм ³	До 300 включ.	От 300 до 500	От 500 до 700	От 700 до 900	От 900 до 1100	От 1100 до 1300	От 1300 до 1500	От 1500 до 2000
Объем раствора сульфата ртути, см ³	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0

Разработанная методика позволяет выполнять измерения ХПК в пробах воды при содержании органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 5,0 до 50 мг/дм³ и более при соответствующем разбавлении пробы бидистиллированной водой. Метрологические характеристики методики приведены в таблице 2. Предел обнаружения ХПК составляет 2 мг/дм³.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности Р=0,95

Диапазон измерений величины ХПК X, мг/дм ³	Показатель повторяемости σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 5,0 до 10,0 включ.	0,13·X	0,9+0,035·X	0,3+0,022·X	1,7+0,072·X
Св. 10,0 до 30,0 включ.	1,2	0,9+0,035·X	0,3+0,022·X	1,7+0,072·X
Св. 30,0 до 50,0 включ.	1,2	1,8	0,034·X	0,13·X

Для подтверждения правильности результатов определения ХПК по разработанной методике проводились процедуры контроля точности методом добавок (таблица 3), а также сравнение величин ХПК и концентрации органического углерода. В последнем случае полученное соотношение этих показателей близко к теоретическому для малозагрязненных вод – от 2,4 до 2,5. Как видно из таблицы 3, во всех пробах результат контрольной процедуры удовлетворяет условию $|K_k| \leq K$, что свидетельствует о правильности получаемых результатов и их соответствии метрологическим характеристикам методики.

Таблица 3 – Контроль процедуры измерений ХПК с использованием метода добавок

Объект	Введенная добавка, мг/дм ³	Найдено ХПК, мг/дм ³			Результат контрольной процедуры, К _к	Норматив оперативно-го контроля погрешности, К
		В исходной пробе	В пробе с добавкой	Добавка		
р. Дон	10	21,2	28,4	7,2	-2,8	4,9
	20		37,8	16,6	-3,4	5,8
р. Мертвый Донец	10	7,8	20,3	12,5	+2,5	3,9
Скважина № 5	10	25,1	36,3	11,2	+1,2	5,9
Пруд (ст. Приморская)	5	25,3	30,8	5,5	+0,5	5,3
	10		33,7	8,4	-1,6	5,6
	15		37,8	12,5	-2,5	6,0
	20		42,7	17,4	-2,6	6,6
	30		49,4	24,1	-5,9	7,3
Петрозаводская губа	20,0	20,0	42,2	22,2	+2,2	6,3

В таблице 4 приведены результаты определения ХПК в воде различных объектов по разработанной методике и сравнение их с результатами определения фотометрической методикой [1]. Проведенное сравнительное определение показало, что в ряде проанализированных проб результаты, полученные фотометрическим методом, оказались заниженными за счет осадка, мути в виале. При этом центрифугирование проб, как правило, увеличивает величину ХПК, найденную фотометрическим методом, сближая ее с результатом титриметрического определения. В тех пробах, которые после охлаждения были прозрачны, результаты определения ХПК обоими методами оказались сопоставимы. Следует отметить, что в фотометрических методиках для устранения влияния хлоридов добавляется постоянный объем раствора соли ртути (0,2 см³), что недостаточно для связывания хлоридов при высоких концентрациях (см. таблицу 1). Это может быть одной из причин появления осадка в пробах. Как видно из таблицы 4, в большей части случаев результаты фотометрических измерений оказываются несколько ниже, чем титриметрических. Существенно более высокое значение ХПК в р. Эльбuzд, найденное фотометрическим методом, по сравнению с титриметрическим может быть связано с неустраненным влиянием хлоридов, концентрация которых в этой пробе составляет 1,2 г/дм³.

В таблице 5 показано, насколько высокой может быть ошибка измерений при недостаточном внимании к прозрачности фотометрируемой пробы. При этом иногда взвесь бывает настолько мелкодисперсной, что даже длительным центрифугированием не удастся полностью осветлить пробу. Таким образом можно сделать вывод о большей надежности разработанной нами титриметри-

ческой методики, хотя она несколько более трудоемка по сравнению с фотометрической.

Таблица 4 – Сравнение результатов определения ХПК титриметрическим и фотометрическим методами

Наименование объекта	Вид пробы перед измерением	Результаты определения ХПК, мг/дм ³	
		Фотометрия	Титриметрия
Скважина № 1	Прозрачная	15±5	15±3
Скважина № 2	Прозрачная	10±3	7±2
Скважина № 3	Прозрачная	14±4	16±3
Скважина № 4	Прозрачная	11±3	14±3
Пруд (ст. Приморская)	Прозрачная	20±6	30±4
Пруд (Б. Койсуг)	Мутная	29±9 (15) ¹	38±5
р. Кирпили	Мутная	29±9 (8)	37±5
р. Бейсуг	Мутная	19±6 (8)	43±6
р. Челбас	Мутная	19± 6 (8)	44±6
р. Ея	Мутная	39±12 (8)	45±6
р. Эльбезд	Мутная	38±11 (8)	22±3
р. Кагальник	Мутная	34±10 (8)	30±4

¹ – в скобках время центрифугирования, мин

Таблица 5 –Влияние центрифугирования на результаты определения ХПК фотометрическим методом в пробе р. Дон

Центрифугирование, мин	0	5	15	30	45	50	60
ХПК, мг/дм ³	< 0	9	14	20	24	25	26

Список литературы

1. ГОСТ Р 31859-2012 Вода. Метод определения химического потребления кислорода. М., 2014. – 12 с.
2. ПНД Ф 14.1:2:4:190-03. Методика измерений бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости "Флюорат-02". – М., 2003. – 22 с.
3. РД 52.24.421-2012 Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом. Ростов-на-Дону, 2012. 20 с.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1. / Ростов-на-Дону, «НОК», 2009 г. С. 669-698.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МАЛЫХ РЕКАХ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ

Евтухова В.О., Князева Т.В.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi@aanet.ru

К малым рекам условно относят равнинные реки, имеющие площадь водосбора в пределах 1-2 тыс. км², сток которых в течение года кратковременно прерывается из-за истощения запасов дренируемых ею подземных вод [10]. Малые реки это важная первоначальная составляющая поверхностного стока вод, которая определяет водность и качественное состояние крупных водотоков, в том числе, по загрязняющим веществам [9, 7].

Тяжелые металлы свинец, медь, цинк и марганец среди прочих загрязнителей присутствуют в водной среде и заслуживают особого внимания из-за высокой токсичности даже в малых концентрациях. Высокая реакционная способность, биологическая активность меди, цинка и марганца обуславливают важность их в ряду компонентов химического состава поверхностных вод. Естественными источниками поступления металлов в водные объекты являются размытые горные породы и почвы, продукты выщелачивания рудных залежей, вещества вулканического происхождения и др. Антропогенное загрязнение вод соединениями металлов обусловлено выносом их со сточными водами и атмосферными выбросами предприятий многих отраслей промышленности: горнодобывающей (рудобогатительной), металлургической, химической и др. - и коммунального хозяйства. Значительные количества меди могут поступать в водные объекты с сельскохозяйственных угодий, особенно в районах развитого садоводства и виноградарства [11].

Данная работа является частью исследования по выявлению возможных тенденций изменения химического состава вод и донных осадков малых рек Краснодарского края.

Для изучения содержания тяжелых металлов в периоды летне-осенней межени 2012 - 2013 гг. был выполнен отбор проб воды и донных отложений в соответствии с нормативными документами [6, 13].

Определение содержания растворимых форм свинца, меди, цинка и марганца в водах выполняли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра AA-7000 (SHIMADZU). Предварительно пробы воды отфильтровали и подкислили азотной кислотой 1:1 [14]. Результаты измерения массовой концентрации металлов представлены на рисунке 1.

Ионы свинца, меди, цинка и марганца в повышенных концентрациях оказывают негативное влияние, как на водную экосистему, так и на человека, поэтому содержание их растворимых форм в воде нормируется в виде величин предельно допустимых концентраций (ПДК) для водных объектов.

Донные отложения водных объектов являются аккумулятором загрязняющих веществ, в данном случае металлов и их соединений. Состав и распределение донных отложений зависит от скорости седиментации взвешенных веществ в водной толще различной физической и химической природы.

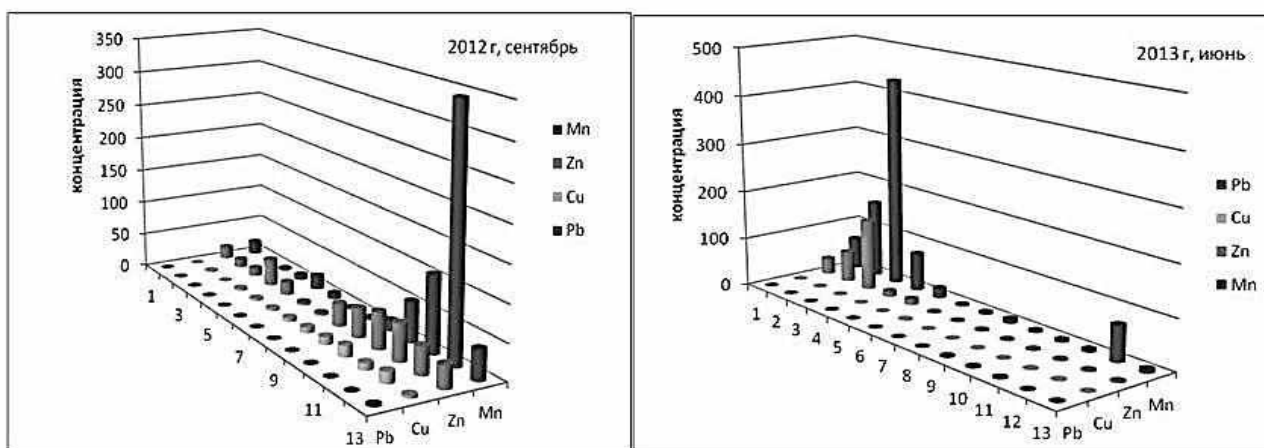


Рисунок 1 – Гистограммы концентрации (в мкг/дм^3) растворимых форм свинца, меди, цинка и марганца в пробах воды рек: 1- Кагальник, 2 – Эльбузд, 3 – Сосыка, 4 - Ея устье, 5 - Кагальник устье, 6 - Ея середина, 7 – Челбас, 8 - Бейсуг верховье, 9 - Кирпили устье, 10 – Понура, 11 – Кирпили, 12 - Бейсуг устье и 13 - Челбас устье

При определенных природных условиях (ветровое взмучивание, изменение рН воды, минерализации и водности донных осадков) и в результате человеческой деятельности (рыболовство, проведение дноуглубительных работ и т.д.) металлы могут переходить в водную среду, вызывая ее вторичное загрязнение [1].

Содержание свинца, меди, цинка и марганца в донных отложениях определяли атомно-абсорбционным методом с предварительной пробоподготовкой для перевода твердой пробы в раствор. Пробоподготовка заключалась в микроволновом разложении навесок донных отложений с использованием азотной кислоты и пероксида водорода и была выполнена с помощью СВЧ-минерализатора «Минотавр-2» (ЛЮМЭКС) [15, 8]. Перед микроволновым разложением влажные донные осадки (т.н. нативная форма) были высушены до постоянной массы, по результатам взвешивания рассчитана влажность проб [5] для дальнейшего расчета массовой доли кислоторастворимых форм металлов в пробах. Результаты представлены на рисунке 2 и в таблице 1.

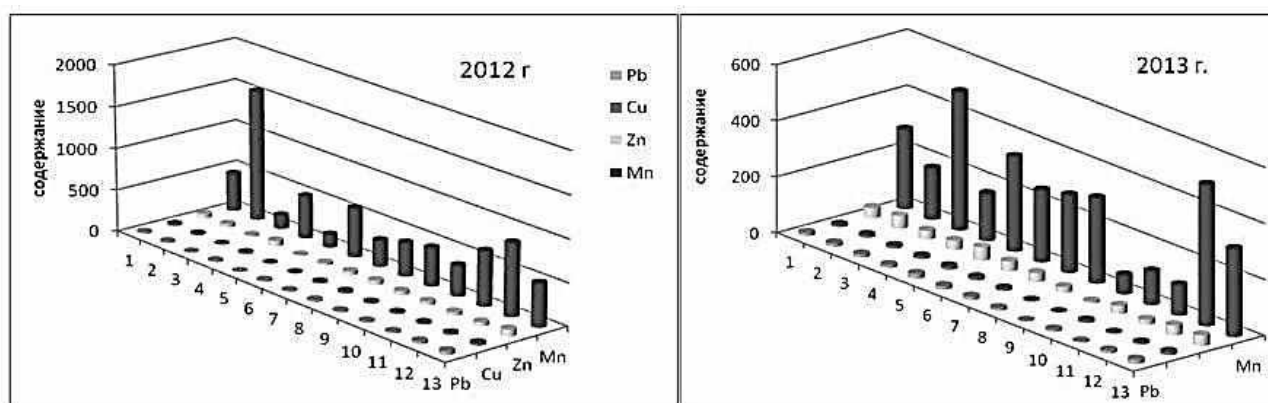


Рисунок 2 – Гистограммы содержания (в мг/кг) кислоторастворимых форм свинца, меди, цинка и марганца в пробах донных отложений

Так как нормативы содержания свинца, меди, цинка и марганца в донных отложениях водных объектов Российской Федерации пока не разработаны и в литературе отсутствуют данные о фоновых концентрациях металлов в этом регионе, содержание кислоторастворимых форм сравнивали с кларками металлов, наиболее близкими по величинами ПДК и ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) валового содержания металлов в почвах (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание тяжелых металлов, мг/кг

Металл	Содержание в пробах	Кларки литосферы [1]	Экологические нормативы почв*	
			ПДК [2]	ОДК [3]
Свинец	1,3 - 41	16	32	32**-130***
Медь	0,52 - 29	100	-	33**- 132***
Цинк	6,3 - 84	50	-	55**- 220***
Марганец	68 - 1563	900	1500	-
* - валовое содержание **- песчаные и супесчаные почвы *** - суглинистые и глинистые почвы				

Для оптимизации условий пробоподготовки твердых образцов микроволновому разложению подвергали также пробы в нативной форме (№ 1 и № 2) донных отложений смешанного типа (песчано-глинистые и песчано-илистые). Результаты приведены в таблице 2.

Установлена хорошая сходимость результатов определения массовой доли металлов из нативной и сухой форм проб донных отложений. Следовательно, содержание свинца, меди, цинка и марганца в донных осадках можно определять в высушенных пробах, не опасаясь потери металлов при доведении проб до постоянной массы.

Таблица 2 - Результаты количественного анализа нативных и высушенных проб донных отложений (в мг/кг)

Номер пробы	Проба	Влажность пробы, %	Свинец	Медь	Цинк	Марганец
1	р. Сосыка	-	-	$9,8 \pm 2,1$	$27,9 \pm 5,7$	482 ± 58
2	р. Кагальник устье	-	$15,6 \pm 2,9$	$14,4 \pm 2,9$	$56,7 \pm 10,6$	446 ± 54
3	р. Сосыка	75,4	$10,8 \pm 2,2$	$8,7 \pm 1,7$	$30,9 \pm 6,2$	494 ± 99
4	р. Кагальник, устье	59,9	$16,9 \pm 3,4$	$11,8 \pm 2,4$	$48,1 \pm 9,6$	339 ± 68

Сопоставление результатов определения металлов в водах и донных отложениях подтвердило перераспределение металлов в компонентах водного объекта в зависимости от времени.

Сравнение результатов анализа проб воды с величинами ПДК показало существенное превышение по марганцу значения ПДК хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, равного 100 мкг/дм³ [4], в водах рек Кирпили и Бейсуг (устье) осенью 2012 г., рек Эльбурз и Сосыка - летом 2013 г.

Превышение значений ПДК рыбохозяйственного значения по меди (1 мкг/дм³), цинку и марганцу (10 мкг/дм³) [12] установлено на всех реках.

Повышенное содержание марганца (до уровня ПДК в почве) отмечено в донных отложениях реки Эльбурз в 2012 г. по сравнению с величинами природных кларков и ОДК металлов (за исключением цинка).

Список литературы

1. Виноградов, А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия. 1956. № 1. С. 6-52.
2. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://nordoc.ru>.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2042-06 Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://nordoc.ru>.
4. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://gostbank.metaltorg.ru>.
5. ГОСТ 28268-89 Почвы. Метод определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru>.
6. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://standartgost.ru>.
7. Константинова Т.Г., Михайлова Л.А., Мухортова Л.И., Лукин П.М. Исследование загрязнения тяжелыми металлами донных отложений малой реки Кукшум // Вода: химия и экология. 2014. № 5. С. 12-19.
8. Методические указания по проведению разрушения органических веществ в пробах природных, питьевых, сточных вод, почв, донных отложений, пищевых продуктов с использованием микроволновой системы «Минотавр-2». Санкт-Петербург: Люмекс. 2006. 20 с.
9. Мухортова Л.И., Лукин П.М., Константинов Т.Г. Загрязнение марганцем рек Чувашской республики // Вода: химия и экология. 2011. № 10. С. 82-86.
10. Никаноров А.М. Иваник В.М. Словарь-справочник по гидрохимии и качеству вод суши (понятия и определения). Ростов-на-Дону: ООО «Центр Печатных Технологий АртАртель», 2014. С. 166-167.

11. Ноллет Лео М.Л. Анализ воды. Справочник. Санкт-Петербург: Профессия, 2012 г. С. 346-350.
12. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.
13. РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов. Ростов-на-Дону, 2013. 39 с.
14. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1/ Под редакцией Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК. 2009. С. 17-32, 342-361.
15. Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф. и др. Способы пробоподготовки почвы, донных отложений и твердых отходов для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010. Том 76. № 2. С. 10-14.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПЛАСТИКА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н.

Институт водных проблем РАН, Москва, kazm@pochta.ru

Микропластиком называют частицы пластика размером $<5\text{ мм}$ (иногда $<1\text{ мм}$), возникающие в результате разложения (деградации и фрагментации) пластмассовых изделий. Сам термин «микропластик» и его роль как загрязнителя окружающей среды были определены только в 2004 г., хотя наличие частиц микропластика на поверхности воды в научной литературе отмечалось еще в 1972 г.. Ежегодно, в результате человеческой деятельности, в Мировой океан поступает от 4,8 до 12,7 миллионов тонн пластика, около 90% которого представлено полиэтиленом, полипропиленом, поливинилхлоридом, полистиролом и полиэтилентерефталатом [9]. Больше всего пластика сбрасывают Китай, Индонезия, Филиппины и Вьетнам. В прибрежной зоне этих стран, а также в районе Индии и образовались основные очаги устойчивого пластикового загрязнения. Кроме того, в результате общей циркуляции океанов и концентрирования пластиковых отходов, сформировались два огромных мусорных пятна, распространяющиеся на сотни километров, в северных частях Тихого и Атлантического океанов. Не секрет, что поля из пластикового мусора возникают и на внутренних водоемах, особенно при нагонных ветрах. Такие поля мы наблюдали на Иваньковском водохранилище и в Каспийском море. Хорошо известны пластиковые поля на реках Дунай и Лос-Анджелес.

Опасность присутствия микропластика в водной среде имеет несколько аспектов. Многие пластики могут плавать по поверхности воды, создавая пленку, чем меняют структуру воды. Бактерии быстро колонизируют частицы пластика и могут изменять его физико-химические свойства. Пластики редко создаются как чистая субстанция и их разложение, и поступление в окружающую среду продуктов распада (например, фталатов) может быть опасным для животных и человека. Пластики активно сорбируют и могут переносить различные загрязнители, в т.ч. и высокотоксичные тяжелые металлы. Пластики имеют высокий уровень абразивных свойств и могут физически воздействовать на живые организмы. Пластики, которые в обычных условиях не подвержены биodeградации, попадая в другую окружающую среду, особенно морскую, начинают разлагаться под воздействием солнечных ультрафиолетовых лучей, подвержены термической и химической деградации, а уже продукты полураспада становятся доступными для биоты. По данным исследований за последние десять лет, частицы микропластика проникают, переносятся и воздействуют на живые организмы на всех уровнях от молекулярного до популяционного. Известны случаи переноса на микропластике и распространения яиц болезнетворных насекомых [4, 8].

Основные исследования загрязнения микропластиком сейчас сосредоточены на морских побережьях, хотя этот загрязнитель уже обнаружен в значительных количествах во внутриконтинентальных водных объектах (р. Святого Лав-

рения, высокогорные озера Италии). Методы для определения микропластика в настоящее время находятся на стадии становления и апробации.

Выбор участка отбора проб донных отложений, прежде всего, определяется целями и задачами исследований. Концентрация микропластика в донных отложениях зависит от близости источника его поступления и в прибрежной зоне определяется плотностью исходного материала, соленостью воды, рельефом местности, крутизной берега и пляжной отмели, изрезанностью береговой линии, экспозицией берега по отношению к преобладающим ветрам, направлением и скоростью вдольбереговых течений, гранулометрическим составом донных отложений, наличием локальных препятствий, вызывающих местную циркуляцию воды (валуны, бревна, опоры). На приливных участках ко всему вышесказанному добавляется характер приливно-отливных явлений. По нашим предположениям, при прочих равных условиях, наибольшие концентрации микропластика в приливных зонах следует ожидать в $\frac{1}{4}$ ширины полосы между самым низким и самым высоким приливами. Располагается эта полоса повышенных концентраций выше береговой линии, возникающей при приливе средней обеспеченности. Вызвано это тем, что основным источником поступления микропластика в прибрежную полосу является приповерхностный слой воды из открытого моря (океана), а в силу своей невысокой плотности материала, частицы пластика способны всплывать в соленой воде.

Основными задачами отбора проб и последующего лабораторного анализа являются: оценка обилия, типа, распределения и возможных источников поступления микропластика на данную территорию. Наблюдения за пространственно-временной изменчивостью содержания микропластика в донных отложениях прибрежной полосы имеют несколько подходов:

- 1) движение вдоль береговой линии, визуальные наблюдения и отбор всех пластиковых частиц, которые попали в поле зрения;
- 2) отбор проб прибрежных грунтов и донных отложений по определенным методикам;
- 3) траление дна путем протягивания донного трала по трансектам;
- 4) отбор проб донных организмов с целью дальнейшего определения накопленного ими микропластика.

Методика отбора проб грунтов зависит от того, в подводной или надводной частях производится отбор [1, 6]. Выделяются три основных подхода к отбору проб, которые условно можно назвать как селективный, уменьшения объемов и валовый. Селективный метод обычно используется для сбора всех частиц микропластика с фиксированной площади поверхности грунта или выборочно с целью сбора частиц определенного вида. Частицы собираются с помощью пинцета. В пляжной зоне площадь отбора проб чаще всего составляет $0,5 \times 0,5$ м, $1,0 \times 1,0$ м, $1,5 \times 1,5$ м, $2,0 \times 2,0$ м. Для определения количества микропластика недавнего поступления, слой грунта снимается до глубины менее 1 см. В случае необходимости анализа микропластика в зоне насыщения кислородом, слой снимаемого грунта составляет 2-4 см. Поверхностный слой грунта отбирается шпателем или совочком из нержавеющей стали с целью предотвращения

дополнительного загрязнения пробы. Нередко пробы отбирают руками. Вес отобранной пробы составляет около 1 кг.

Отбор проб донных отложений под водой возможен с нарушением или сохранением послойной структуры грунта. Общепринятым способом отбора проб с нарушением структуры грунта является отбор грунтоотборником Петерсона. Площадь захватываемого грунта в этом случае составляет 625 см². Чтобы отобрать пробы донных отложений, не нарушая структуру залегания слоев, используются колоночные грунтоотборники или стратометры. В наших исследованиях для мелководной и надводной частей пляжной отмели мы использовали стандартный ручной колоночный грунтоотборник, созданный Геологической службой США [3]. Грунтоотборник представляет собой разборную трубу из нержавеющей стали легированной молибденом, с ручками для вдавливания грунтоотборника в грунт. Длина трубки составляет 20 дюймов, ее диаметр 2 дюйма. Легированная молибденом нержавеющая сталь позволяет избежать коррозии и загрязнения проб при работе в агрессивной морской среде. Использование колоночных грунтоотборников дает возможность определить распределение микропластика по глубине толщи грунтов. Для этого колонка грунта после отбора делится на слои толщиной 1-5 см.

Отобранные пробы грунта предварительно обрабатываются в полевых условиях или хранятся при низких температурах (в замороженном виде) до последующей лабораторной обработки. Для уменьшения объема пробы в полевых условиях, используют просеивание грунта через сита диаметром 5 мм или погружение пробы в соленую воду для всплывания частиц микропластика. В последнем случае процесс сепарирования завершается фильтрованием воды с микропластиком через бумажный фильтр, высушиванием и взвешиванием.

Если в полевых условиях разделение минеральных фракций и микропластика не производилось, это разделение осуществляется в лабораторных условиях. Для этого проба грунта размораживается при комнатной температуре, приводится в гомогенное состояние и высушивается в сушильном шкафу (обычно 24 ч при температуре 60 °C). Затем высушенная проба засыпается в сосуд с водой. Наиболее распространенным методом отделения микропластика от грунта является добавление в воду определенного количества хлорида натрия (NaCl), что позволяет повысить плотность раствора, в результате чего частицы пластика всплывают на поверхность воды. Плотность раствора NaCl составляет 1,18-2,50 г/см³. В дальнейшем проба фильтруется и высушивается. Для упрощения процесса сепарирования микропластика создано несколько экспериментальных установок [2, 7, 12].

Плотность основных пластиков варьирует от 0,8 до 1,4 г/см³, в т.ч. полипропилена 0,85-0,94 г/см³, полиэтилена 0,92-0,97 г/см³, тогда как средняя плотность песка составляет 2,65 г/см³. Наибольший разброс плотностей характерен для полистирола, изменяющийся от <0,05 до 1,00 г/см³.

Иногда донные отложения содержат значительное количество органического вещества, состоящего из полуразложившегося растительного опада. Часто это происходит при отборе проб в зарослях высшей водной растительности,

мангровых зарослях или в устьевых областях рек, где есть отложения из макрофитов или листового опада. При погружении таких донных отложений в соленую воду фрагменты растительности всплывают вместе с пластиком и отделить их очень сложно. Для того, чтобы нейтрализовать органическое вещество, пробы донных отложений обрабатывают 35 % перекисью водорода (H_2O_2).

Микропластик может быть отделен от сопутствующих частиц путем просеивания через сито или каскад сит с отверстиями определенного диаметра. Обычно размер отверстий изменяется от 0,038 до 4,75 мм, а каскад включает до шести сит.

Еще одним широко распространенным способом лабораторного анализа проб грунта является визуальная сортировка микропластика по типу, форме, стадии деградации, цвету. Выполняется эта процедура, как без каких-либо вспомогательных оптических приборов, так и с использованием микроскопов 6,5-1000×кратного увеличения, в т.ч. стереомикроскопов (Wild M3Z, Leica Microsystems, Германия) и сканирующих микроскопов с выводом изображения на монитор компьютера. Для идентификации химической структуры частиц микропластика чаще всего используются методы спектроскопии [5].

Существует несколько классификаций микропластика, самыми распространенными из которых являются деление по цвету, размеру частиц и исходному материалу. Цвет микропластика зависит от цвета исходного материала и степени его деградации. Так изначально прозрачные или чисто-белые частицы, проводя некоторое время в водной среде становятся желто-коричневыми. Цвет также характеризует время пребывания в воде, степень фотодegradации и выветривания. Обычно выделяют белые, выгоревшие (состарившиеся, потускневшие), цветные и черные частицы. Для прозрачных и белых частиц легче определить их возраст и степень разложения, чем для цветных и черных частиц, которые в любом возрасте выглядят примерно одинаково. Прозрачные гранулы обычно состоят из полипропилена, а белые гранулы из полиэтилена. Полиэтилен имеет низкую плотность и непрозрачный цвет, в то время как для этилвинилового ацетата характерны чистые, почти прозрачные, частицы. Существует предположение, что обесцвеченные гранулы полиэтилена могут содержать большее количество полихлорированных бифенилов, чем не обесцвеченные гранулы, потому что процесс обесцвечивания (пожелтения) свидетельствует о более длительном времени пребывания полимеров в воде, что в свою очередь повышает вероятность их окисления. Цветные частицы включают различные пигменты. Как правило, эти частицы, а также частицы черного цвета идентифицируются как полиуретан. Черные и потускневшие частицы, состоящие из полистирола и полипропилена, составляют большое количество частиц микропластика.

Деление пластика по размерам более сложное. Нет общепринятой классификации частиц микропластика. Обычно выделяют 10-11 классов, куда входят, как частицы микропластика, так и более крупные фракции. При выделении 11 классов частицы с размером ≤ 1 мм составляют класс 1; > 1 мм - ≤ 2 мм – класс 2; > 2 мм - ≤ 3 мм – класс 3; > 3 мм - ≤ 4 мм – класс 4; > 4 мм - ≤ 5 мм – класс 5; > 5 мм

- ≤ 6 мм – класс 6; > 6 мм - ≤ 7 мм – класс 7; > 7 мм - ≤ 8 мм – класс 8; > 8 мм - ≤ 9 мм – класс 9; > 9 мм - ≤ 10 мм – класс 10; > 10 мм – класс 11 [10].

Вторая классификация более адаптирована для анализа частиц микропластика и включает 10 классов: класс 1 – частицы $< 0,02$ мм; класс 2 – 0,02-0,04 мм; класс 3 – 0,04-0,06 мм; класс 4 – 0,06-0,08 мм; класс 5 – 0,08-0,1 мм; класс 6 – 0,1-0,5 мм; класс 7 – 0,5-1,0 мм; класс 8 – 1,0-2,0 мм; класс 9 – 2,0-5,0 мм; класс 10 - $> 5,0$ мм [11].

Список литературы

1. Baztan J., Carrasco A., Chouinard O., Cleaud M., Gabaldon J.E., Huck T., Jaffrès L., Jorgensen B., Miguez A., Paillard C., Vanderlinden J.-P. Protected areas in the Atlantic facing the hazards of micro-plastic pollution: First diagnosis of three islands in the Canary Current. *Marine Pollution Bulletin*, 2014. Vol. 80, pp.302-311.
2. Claessens M., Van Cauwenberghe L., Vandegehuchte M.B., Janssen C.R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 2013. Vol. 70, pp.227-233.
3. Cluzard M., Kazmiruk T., Kazmiruk V., Bendell L.I. Intertidal concentrations of microplastics and their influence on ammonium cycling as related to the shellfish industry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015. Vol. 68 No. 5, pp.776-791.
4. Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 2011. Vol. 62, pp.2588-2597.
5. Harrison J.P., Ojeda J.J., Romero-González M.E. The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of the Total Environment*, 2012. Vol. 416, pp.455-463.
6. Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. Microplastics in the marine environment: A review of used the methods for identification and quantification. *Environmental Science & Technology*, 2012. Vol. 46, pp.3060-3075.
7. Imhof H.K., Schmid J., Niessner R., Ivleva N.P., Laforsch C. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012. Vol. 10, pp. 524–537.
8. Ivar do Sul J.A., Costa M.F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 2014. Vol. 185, pp.352-364.
9. Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K.L. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 2015. Vol. 347(6223), pp.768-771.
10. Martins J., Sobral P. Plastic marine debris on the Portuguese coastline: A matter of size? *Marine Pollution Bulletin*, 2011. Vol. 62, pp.2649-2653.
11. Nor N.H.M., Obbard J.P. Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*, 2014. Vol. 79, pp.278-283.
12. Nuelle M.-T., Dekiff J.H., Remy D., Fries E. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 2014. Vol. 184, pp.161-169.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА МОРСКИХ ВОД ПРИ ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АКВАТОРИИ БУХТЫ «ЛАСПИ» В ЧЕРНОМ МОРЕ

Катунина Е.В.

*Государственный океанографический институт имени Н.Н.Зубова,
Севастополь, Россия, Katun_elena@mail.ru*

Важной особенностью водной среды является способность к самоочищению.

Наличие в воде растворенного кислорода, ионов железа (II и III), марганца (III и IV), других металлов, а также солнечный свет и внешние метаболиты способствует образованию различных органических и неорганических перекисей и свободных радикалов гидроксила.

Эти вещества и гидроксил - ион выполняют уникальную функцию по самоочищению водоема, так как механизм перекисного окисления является непрямым в протекании самых разнообразных процессов [3,4]. Перекись водорода как бы сопрягает реакции биологического окисления при участии ферментных систем водных организмов с физико-химическими процессами самоочищения. По содержанию перекиси водорода можно судить об окислительно-восстановительном состоянии (Red - OX) водной среды. Изменение этого состояния от окислительного к восстановительному является одним из следствий антропогенного эвтрофирования вод. В отсутствие перекиси водорода происходит разбалансирование внутриводоемных процессов и возникают восстановительные условия среды с целым рядом негативных последствий - снижением способности воды к самоочищению, размножением болезнетворной микрофлоры и т.п., кроме того, сами вещества - восстановители (например, альготоксины) могут оказывать токсическое воздействие на гидробионты.

Неменьшую опасность представляет загрязнение водной массы веществами-окислителями.

Окислительно-восстановительное состояние природной воды можно оценить по комплексным показателям качества:

- содержанию перекиси водорода;
- концентрации редокс-агентов;
- антиокислительной (ингибиторной) способности водной среды в отношении радикальных процессов самоочищения;
- скорости образования редокс-агентов. [1]

По критериям, приведенным в [2], нормальное (окислительное) состояние природной воды отвечает содержанию, например, перекиси водорода в 10–100 мкг/л, антиокислительной способности - $\sum_i K_i[Si] < 3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Отклонение от этих норм ха-

рактеризует водную среду как загрязненную или грязную с нарушением экологического благополучия токсическими окислителями или восстановителями.

Целью настоящей работы явилось изучение экологического состояния бухты Ласпи по впервые примененной для морской акватории методике определения кинетических показателей качества природных вод в соответствии с

[2]. Экспедиционные исследования в акватории проводились 15.10.1991г. на 4-х станциях. Отобрано и проанализировано по 8 проб морской воды на содержание перекиси водорода, токсичных ЗВ, антиокислительную способность воды и ее биохимическую активность. Водные массы, глубины которых не превышают 17 м, были хорошо перемешаны и прогреты до характерной для летнего времени температуры. Уровень солености соответствовал значению солености черноморских вод Южного берега Крыма. Значение рН испытывали незначительные колебания в интервале 8,26 – 8,34. Аэрация водной массы была достаточно высокая (98 % – 109 % насыщения). Насыщенность вод биогенными элементами была элементарно - несопоставимой.

Редокс-состояние морской воды является динамической характеристикой, определяемой процессами регенерации окислительных эквивалентов (перекиси водорода и других продуктов активации кислорода) с одной стороны, и веществ – восстановителей, с другой. Нормальное – окислительное состояние природной воды соответствует преобладанию окислительных процессов. Если преобладает поток восстановителей, титруемых перекисью водорода, то среда переходит в квазивосстановительное состояние, фиксирование которого в придонных водных слоях может служить прогнозом предзаморных ситуаций.

В поставленном эксперименте по выявлению редокс-состояния морской воды, концентрация исходного раствора перекиси водорода определялась спектрофотометрически и составляла 5,4 моль/л. Серия растворов перекиси водорода для построения градуировочного графика, а также растворов с контрольной водой (КВ), готовилась с использованием в качестве контрольной воды бидистиллированной воды, полученного пропусканием дистиллированной воды через сорбент «Millipore». В качестве красителя использовалось лейкооснование орто-фторпроизводного малахитового зеленого (ОФМЗ) – красителя трифенилметанового ряда.

Измерение оптической плотности растворов проводилось на спектрофотометре СФ-26. Результаты измерения оптической плотности (А) растворов ОФМЗ с добавками перекиси водорода в контрольной (КВ) и природной (ПВ) водах показали что, в морской воде присутствуют восстановители, титруемые перекисью водорода, то есть она имеет определенно выраженную восстановительную функцию, при всем том, что достаточно хорошо насыщена кислородом. Иными словами, в водной толще бухты при относительно небольших глубинах сформировалась квазивосстановительная ситуация.

Ред-токсиканты обнаружены во всех пробах на уровнях, характерных для загрязненных и грязных вод. Они варьировали от 1,0 до 3,8 при среднем 2,3 мкг-экв/л.

Антиокислительная способность природной воды характеризует суммарную концентрацию загрязняющих веществ (ЗВ) – ловушек $\dot{O}H$ -радикалов, имеет вид $\sum_i K_i[Si]$, где K_i – константа скорости взаимодействия $\dot{O}H$ -радикалов с компонентами водной среды Si . Чем меньше $\sum_i K_i[Si]$, тем выше скорость радикального окисления ЗВ, поступающего в водоем.

Наиболее химически и биологически активными редокс-агентами природной воды, влияющими на ее антиокислительную способность, являются гидроксил-радикалы. Определение антиокислительной способности морской воды проводилось на основе сравнения скорости обесцвечивания красителя 4-нитрозо-N, N¹-диметиланилина (ПНДМА) в дистиллированной воде в отсутствии и присутствии добавок морской воды. Исходная концентрация ПНДМА составила $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л. Исходная концентрация перекиси водорода 1×10^{-2} моль/л. Морская вода разбавлялась в два раза. Инсоляцию растворов проводили с помощью двух ультрафиолетовых облучателей УФО - А «Спектр». Оптическую плотность растворов измеряли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 в начале, через 0,5 часа и в конце экспозиции, продолжительность которой составила 60 мин. Рассчитанные значения антиокислительной способности морских вод представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Обобщенные показатели качества морской воды бухты Ласпи

№ ст./горизонт	Содержание перекиси водорода, мкг/л	Эффективная концентрация токсичных ЗВ, мкг-экв/л		Разброс значений [Red] эфф. от сред., %	Биохим. активность. $W_{\text{био}}$, моль/л	Антиокислитель. способность $\sum_i K_i[S_i]$, с ⁻¹	Разброс значений от среднего $\sum_i K_i[S_i]$, %	Экологическое благополучие морской воды
		[OX] эфф.	[Red] эфф.					
1/пов.	н.обн.	н.обн.	2,8	+122	0	4×10^4	-44	нарушен. обратимо
1/прид.	н.обн.	н.обн.	н.обн.	0	0	8×10^4	-89	нарушен. обратимо
2/пов.	н.обн.	н.обн.	2,0	-87	0	10×10^5	+111	нарушен. обратимо
2/прид.	н.обн.	н.обн.	2,0	-87	0	18×10^5	+200	нарушен. обратимо
3/пов.	н.обн.	н.обн.	3,2	+139	0	6×10^5	-67	нарушен. обратимо
3/прид.	н.обн.	н.обн.	1,0	-44	0	11×10^5	+122	нарушен. обратимо
4/пов.	н.обн.	н.обн.	3,6	+157	0	5×10^5	-55	нарушен. обратимо
4/прид.	н.обн.	н.обн.	3,8	+165	0	8×10^5	-89	нарушен. необрат.
средн.			2,3		0	9×10^5		нарушен. необрат.

В соответствии с общей картиной редокс-состояния вод максимальные величины выявлены в придонных слоях бухты, минимальные – в поверхностных водах.

При изучении биохимической активности морских вод не наблюдалось сколько -нибудь аналитически значимого падения величин оптической плотности 5×10^{-6} моль/л ПНДМА в течение 20 часов (таблица 2).

Проведенные впервые исследования бухты Ласпи по кинетическим показателям представили снивелированную картину экологического состояния водоема.

Таблица 2 – Результаты измерений оптической плотности раствора ПНДМА во времени

№ ст.	Гори-онт	Оптическая плотность раствора 5×10 ⁻⁶ моль/л ПНДМА (16 – 17.10.91 г.)		
		11 час.	17 час.	07 час.
1	пов.	0,22	0,22	0,23
	придон.	0,21	0,21	0,22
2	пов.	0,20	0,20	0,20
	придон.	0,20	0,20	0,20
3	пов.	0,20	0,20	0,21
	придон.	0,20	0,20	0,20
4	пов.	0,22	0,21	0,22
	придон.	0,21	0,20	0,22

В период исследований отмечалось полное отсутствие перекиси водорода как в поверхностных, так и придонных водных слоях, что позволило констатировать нарушение редокс-состояния водной среды и ее биологическую неполноценность для гидробионтов.

Кроме того, фиксирование восстановительных эквивалентов, титруемых перекисью водорода, явно свидетельствовало о сформировавшейся квазивосстановительной ситуации в водной массе.

Антиокислительная способность, характеризующаяся интенсивностью радикальных процессов самоочищения, изменялась в пределах полупорядка ($4 \times 10^5 - 18 \times 10^5 \times c^{-1}$ при средней $9 \times 10^5 \times c^{-1}$) и почти в 3 – 6 раз превышала критерий по этому показателю для грязных вод.

Эти данные свидетельствовали о невысоких скоростях радикального окисления любых ЗВ, попадающих в водоем, то есть о подавленности радикальных процессов самоочищения.

Биохимическое же образование редокс-агентов было нарушено полностью ($W_{bio} = 0$) по всей акватории бухты (см. таблицу 1).

Разбалансированность окислительно-восстановительных процессов характеризовалась также значительными колебаниями относительно средних величин эффективной концентрации Red-агентов и антиокислительной способности, составивших соответственно 2,3 мкг-экв/л и $9 \times 10^5 \times c^{-1}$.

Список литературы

1. Практическая экология морских регионов. Черное море. – Киев: «Наукова думка», 1990, 251с.
2. Руководящий документ, Методические указания. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод. РД 52.18.83-89. М.: Гидрометеиздат, 1990.
3. Синельников В.Е., Демина В.И. Гидрохимические материалы. 1974.Т.LX. С. 30 – 40.
4. Скурлатов Ю.И., Травин С.О., Эрнестова Л.С. Водные ресурсы. 1987. № 5. С. 66 – 71.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА В ВОДЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОРЕАКТОРА ДЛЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРОБ

Килейнова Е.С., Боева Л.В.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, kileyunova-elena@rambler.ru

Соединения азота имеют особое значение для жизни в водных объектах. При отсутствии азотсодержащих соединений в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток этих соединений также приводит к негативным последствиям, способствуя процессам эвтрофикации водного объекта и ухудшению качества воды. Это вызывает необходимость наблюдений за содержанием азотсодержащих веществ в воде. В природных водах азот присутствует в виде двух основных групп – азота неорганических соединений (минерального азота) и азота, входящего в состав органических веществ. Состав органических соединений азота, присутствующих в водах, весьма разнообразен и, помимо веществ природного происхождения, может включать большое количество веществ техногенного происхождения. Суммарное содержание азота неорганических и органических соединений обозначается термином «общий азот».

Ранее в Гидрохимическом институте для определения общего азота в водах были разработаны две методики, основанные на окислении азотсодержащих соединений персульфатом калия при нагревании в щелочной среде, что позволяет практически полностью перевести азот в нитраты. Далее нитраты определяются по известной фотометрической методике с реактивом Грисса после восстановления до нитритов, либо по собственному поглощению в УФ-области [1]. Для проведения процедуры минерализации использовались пробирки с пробками-холодильниками; для нагревания применяли кипящую водно-глицериновую баню (температура 104-105°C). Недостатком этих методик является использование нестандартизованного оборудования (пробки-холодильники, баня), что с одной стороны затрудняет внедрение и использование методик, с другой – снижает воспроизводимость результатов. При фотометрическом определении, кроме того, требуется применение редуктора с токсичным металлическим кадмием, что также затрудняет применение методики. В последние годы на рынке оборудования появились доступные по цене термореакторы (термоблоки), которые в настоящее время используют при определении ХПК, но они могут быть использованы и для минерализации проб персульфатом калия.

Цель работы - выбор оптимальных условий для определения общего азота с использованием термореактора, изучение степеней окисления азотсодержащих органических и неорганических веществ, разработка и метрологическая аттестация методик определения как с УФ-спектрофотометрическим окончанием по собственному поглощению нитратов, так и фотометрическим с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления нитратов до нитритов сульфатов гидразина [2].

Для процедуры минерализации применяли лабораторный термореактор «Термион» с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 150 °С. Пробы для минерализации помещали в реакционные пробирки с навинчивающейся крышкой с наружным диаметром 16 мм компании НАСН вместимостью 10 см³. Для получения минимального холостого перед началом измерений пробирки и пробки необходимо дважды промыть деионированной водой и высушить в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

Применение термореактора позволило изучить влияние увеличения температуры на степень окисления азотсодержащих веществ, на примере веществ разного состава и строения - L-лейцина, цистеина, о-фенантролина и трилона Б. Увеличение температуры от 105 °С до 115-120 °С практически не повлияло на степень окисления, но при этом улучшило воспроизводимость результатов. Поскольку воспроизводимость при 115 °С и 120 °С была практически одинакова, для дальнейшей работы выбрана температура 115 °С. При исследовании степеней окисления различных азотсодержащих веществ, было установлено, что оптимальное количество гидроксида натрия и персульфата калия для окисления составляет 45 мг и 60 мг, соответственно. Указанное количество щелочи обеспечивает рН пробы до окисления 13, после проведения минерализации - от 11 до 12. Время минерализации составляет 40 мин. В таблице 1 приведены степени окисления различных азотсодержащих веществ при выбранных условиях минерализации с фотометрическим и УФ-спектрофотометрическим окончанием анализа. Как можно видеть, степень окисления подавляющего числа веществ превышает 90 %, исключение составляют лишь вещества, содержащие гетероциклы и связи N = N, при окислении часть их переходит в молекулярный азот.

Ниже приведено краткое изложение методики определения общего азота после окисления проб в термореакторе с фотометрическим и УФ-спектрофотометрическим окончанием.

В две пробирки с помощью пипетки помещают аликвоты пробы воды объемом по 5 см³, содержащие не более 0,010 мг азота. Добавляют к пробе 1,5 см³ раствора, содержащего 40 мг/см³ персульфата калия, и 0,75 см³ раствора гидроксида натрия, 1,5 моль/дм³. Закрывают пробирки пробками, перемешивают и помещают в термореактор, нагретый до температуры 107±1 °С. После достижения температуры 115 °С выдерживают пробирки в термореакторе в течение 40 мин. Одновременно выполняют анализ холостого опыта, используя 5 см³ деионированной воды.

Далее процедура различается в зависимости от выбранного способа измерения. Ранее в Гидрохимическом институте была разработана и аттестована методика определения нитратов фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина [2]. Мы сочли целесообразным адаптировать эту систему для фотометрического определения общего азота после окисления его до нитратов. Восстановление нитратов сульфатом гидразина происходит в присутствии катализатора (ионов меди) при нагревании на водяной бане с температурой (37±1) °С.

Таблица 1 – Степень окисления азотсодержащих веществ (%) при минерализации проб в терморекторе

Соединения	Концентрация азота, мг/дм ³	Степень окисления, %	
		УФ-спектрофотометрический метод	Фотометрический метод
Мочевина	2	97±1	94±1
L-лейцин +мочевина	2	100±1	97±3
Цистеин	1	104±3	92±5
O-фенантролин	1	102±2	89±1
Трилон Б	1	104±1	93±4
Триптофан	2	93±2	93±2
Аргинин солянокислый	2	69±3	71±2
D,L-норлейцин	2	95±1	94±2
Лизин солянокислый	2	97±1	95±2
β- фенил-α-аланин	2	94±1	92±2
D,L- метионин	2	94±1	94±2
Аспарагиновая кислота	2	96±1	95±2
Тиоцианат калия	2	96±1	96±2
Хлорид аммония	2	96±1	87±11
	1	98±1	103±2
Урацил	2	99±1	97±6
	1	98±1	103±3
Гидроксиламин	2	87±1	87±4
Никотинамид	2	97±1	90±4
2,4-динитрофенол	2	99±1	92±2
Гексацианоферрат калия	1	96±2	96±2
Метилоранж	1	34±2	34±2
Додецилпиридиния бромид	1	22±9	22±3

Степень восстановления нитратов зависит от pH раствора и максимальна она при pH от 12,0 до 12,2. Поскольку окисление проводится в сильнощелочной среде, присутствующие в пробе и мешающие определению металлы выпадают в осадок, вследствие чего pH пробы может существенно измениться. По окончании стадии минерализации охлажденную пробу фильтруют через фильтр «белая лента», промытый горячей дистиллированной водой в градуированную пробирку вместимостью 20 см³. В профильтрованной пробе измеряют pH и, в случае понижения ниже оптимального значения, корректируют его раствором гидроксида натрия на pH-метре или при помощи спиртового раствора индикатора индигокармина. Доводят объем в пробирке до метки дистиллированной водой и переносят пробу в коническую колбу вместимостью 50 мл и далее определяют нитраты, как описано в [2].

Мешающее влияние на результаты измерений при фотометрическом определении азота могут оказать высокие концентрации хлоридов (более

25 г/дм³), а также соли щелочно-земельных металлов, влияние которых устраняют фильтрованием пробы после минерализации и коррекцией рН пробы. Для коррекции рН ставят вспомогательную пробирку с пробой в термореактор. После фильтрования доводят объем фильтрованной пробы во вспомогательной пробирке до метки 18,5-19 см³, переносят содержимое пробирки в стакан вместимостью 50 см³ и добавляют 2 капли спиртового раствора индигокармина. Далее из пипетки вместимостью 1 см³ по одной капле добавляют раствор гидроксида натрия, 3,0 моль/дм³, до перехода окраски из синей в зеленовато-голубую, что соответствует рН (12,1±0,1). Отмечают количество добавленного гидроксида натрия и такое же количество его приливают в рабочие пробы.

При УФ-спектрофотометрическом определении общего азота после окончания минерализации извлекают реакционные пробирки из термореактора и через 5±1 мин добавляют в каждую по 1 см³ раствора, содержащего 2 мг/см³ гидроксиламина гидрохлорида. После охлаждения содержимое каждой пробирки количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³, ополаскивая пробки и пробирки 2-3 раза дистиллированной водой. Доводят содержимое колб дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученные растворы фильтруют через фильтр «белая лента» в конические колбы вместимостью 25 см³, отбрасывая первые порции фильтрата (примерно 5-7 см³). Измеряют оптическую плотность фильтратов на спектрофотометре в при длине волны 215 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм (при концентрации от 0,05 до 0,5 мг/дм³) или 10 мм (при концентрации от 0,4 до 2,0 мг/дм³) относительно дистиллированной воды.

На рисунке 1 приведены градуировочные зависимости для определения общего азота по разработанной методике.

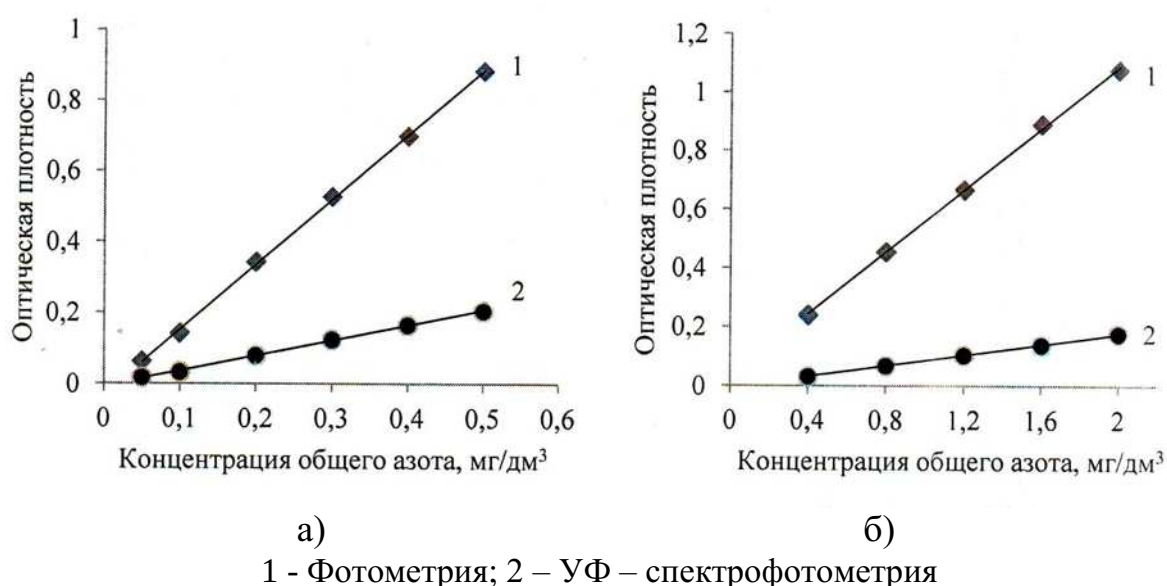


Рисунок 1 – Градуировочные зависимости для определения общего азота в диапазоне от 0,05 до 0,50 мг/дм³ (а) и от 0,40 до 2,0 мг/дм³ (б)

Разработанная методика позволяет выполнять измерения в пробах воды при концентрации общего азота в диапазоне от 0,05 до 2,0 мг/дм³ и более при соответствующем разбавлении пробы деионированной водой. Экспериментально установленные границы погрешности измерений по разработанной методике приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений и границы погрешности

Метод	Диапазон измерений X, мг/дм ³	Границы погрешности $\pm\Delta$, г/дм ³
УФ-спектрофотометрический	От 0,05 до 4,00 включ.	$0,03+0,057 \cdot X$
Фотометрический	От 0,05 до 0,10 включ. Св.0,10 до 3,00	0,04 $0,15 \cdot X$

Список литературы

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1./ Ростов-на-Дону, «НОК», 2009 г. С. 500-605.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 2./ Ростов-на-Дону, Издательство Южного Федерального Университета, 2012 г. С. 473-487.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Князева Т.В., Евтухова В.О.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi@aanet.ru

В последние годы наряду с разработкой большого количества высокоинформативных методов анализа (атомная абсорбция, эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой, газовая и жидкостная хроматография и др.) все большее внимание уделяется совершенствованию уже существующих методик и вопросам обеспечению качества анализа. Среди прочих загрязнителей, присутствующих в водной среде, тяжелые металлы заслуживают особого внимания, поскольку они высоко токсичны даже в малых концентрациях [6,3].

Тяжелые металлы железо и марганец, содержащиеся в водах в достаточно больших количествах, а также цинк, медь и никель занимают важное положение в ряду компонентов химического состава природных вод вследствие высокой реакционной способности и биологической активности. В повышенных концентрациях эти металлы оказывают весьма негативное влияние, как на водные экосистемы, так и на человека, поэтому их содержание в воде нормируется. Величины предельно допустимых концентраций (ПДК) металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – ПДК металлов в природных водах [1, 4]

Металл	ПДК для водных объектов, мкг/дм ³	
	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного значения
Железо	300*	100
Марганец	100	10
Цинк	1000	10
Медь	1000	1
Никель	20	10

* Означает валовое содержание

В рамках методического обеспечения лабораторий гидрохимической сети разработаны и применяются методики атомно-абсорбционного анализа, позволяющие с использованием двух способов атомизации проб: электротермического и пламенного - определять железо, марганец, цинк, медь и никель не только в водных объектах различного назначения, но и в широком диапазоне концентраций.

Данная работа позволяет сравнить условия выполнения и метрологические характеристики этих методик с целью их взаимозаменяемости.

Метод атомно-абсорбционного определения заключается в высокотемпературной атомизации пробы (2000 °С – 3000 °С), в процессе которой происходит измерение атомного поглощения на резонансной спектральной линии определяемого металла, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом. Методика, предусматривающая дозирование микроколичества пробы (от 5 до 100 мм³) в графитовую трубку атомизатора и

нагревание ее электротоком по специальной температурной программе, обеспечивает чувствительность определения металлов на уровне единиц микрограммов в литре (т.е. уровень и ниже ПДК многих металлов) [7]. При распылении пробы и атомизации ее в пламени газовой горелки для получения устойчивого и воспроизводимого аналитического сигнала требуется не менее 2-3 см³ раствора пробы, измеряемый уровень концентраций составляет доли и целые единицы миллиграммов в литре [5].

Концентрирование определяемых металлов простым способом выпаривания подкисленных проб воды в 10 и 20 раз с последующей атомизацией полученных растворов в пламени [8] позволило практически совместить диапазоны измеряемых концентраций электротермического и пламенного способов атомизации, а в случае марганца, меди и никеля значительно расширить их, как показано в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазоны измерений и основные метрологические характеристики, установленные для электротермического и пламенного атомно-абсорбционного определения растворимых форм железа, марганца, цинка, меди и никеля при принятой вероятности $P=0,95$ [7, 8].

Металл	Прямое электротермическое определение			Пламенное определение с предварительным выпариванием пробы		
	Диапазон измерений массовой концентрации мкг/дм ³	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³	Диапазон измерений массовой концентрации X, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Железо	10 – 200	$1+0,07 \cdot X$	$1+0,10 \cdot X$	20 - 50	4	$5+0,14 \cdot X$
				50 - 200	$0,064 \cdot X$	
Марганец	1,0 – 15,0	$0,1+0,04 \cdot X$	$0,1+0,06 \cdot X$	2,0 - 200	$0,2+0,048 \cdot X$	$0,8+0,17 \cdot X$
Медь	1,0 – 30,0	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,1+0,09 \cdot X$	2,0 - 200	$0,1+0,036 \cdot X$	$0,1+0,15 \cdot X$
Никель	5,0 – 60,0	$0,7+0,04 \cdot X$	$1+0,06 \cdot X$	3,0 - 200	$0,6+0,052 \cdot X$	$1,2+0,11 \cdot X$
Цинк	2,0 – 20,0	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,5+0,08 \cdot X$	3,0 - 5,0	$0,3+0,051 \cdot X$	1,8
				5,0 - 25,0		$0,30 \cdot X$
				25,0 – 50,5	$0,065 \cdot X$	

Дополнительная стадия концентрирования проб увеличивает время выполнения анализа, приводит к дополнительному расходу реактивов, увеличивает величину относительной погрешности определения (см. таблицу 3), которая не превышает допустимую для вод норму погрешности по ГОСТ [2].

Таким образом, предложена альтернативная методика выполнения измерений массовой концентрации железа, марганца, цинка, меди и никеля в случае отсутствия в лаборатории атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией проб. Методика обладает высокой чувствительностью. Минимально определяемая концентрация всех металлов, кроме меди, ниже ПДК. Для меди она составляет 2 величины ПДК.

Таблица 3 – Погрешности определения минимальной и максимальной концентраций измеряемого диапазона методик атомно-абсорбционного анализа по определению растворимых форм железа, марганца, цинка, меди и никеля

Металл	Прямое электротермическое определение				Пламенное определение с предварительным выпариванием пробы			
	Массовая концентрация, мкг/дм ³	σ_r , мкг/дм ³	$\pm\Delta$, мкг/дм ³	Δ , %	Массовая концентрация, мкг/дм ³	σ_r , мкг/дм ³	$\pm\Delta$, мкг/дм ³	Δ , %
Fe	10,0	1,7	2,0	20	20	4	8	40
	200	15,0	21,0	11	50	4	12	24
					200	12	33	17
Mn	1,0	0,1	0,2	20	2,0	0,3	1,1	55
	15,0	0,7	1,0	7	200	10	35	18
Cu	1,0	0,2	0,2	20	2,0	0,2	0,4	20
	30,0	1,9	2,8	9	200	7,3	30	15
Ni	5,0	0,9	1,3	26	3,0	0,8	1,5	50
	60,0	3,1	4,6	8	200	11	23	12
Zn	2,0	0,4	0,6	30	3,0	0,5	1,8	60
	20,0	1,3	2,1	11	25,0	1,6	1,8	7
					50,0	3,2	15	30

Список литературы

1. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://gostbank.metaltorg.ru>, свободный. (Дата обращения: 8.07.2015 г.).
2. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств (с Изменением № 1) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>, свободный. (Дата обращения: 8.07.2015 г.).
3. Ноллет Лео М.Л. Анализ воды. Справочник. Санкт-Петербург: Профессия, 2012г. С.347-368.
4. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.
5. Пупышев, А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 441 с.
6. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1/ Под редакцией Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009г. С.320-361.
7. РД 52.24.377-2008 Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб. Ростов-на-Дону, 2008 г. 26 с.
8. РД 52.24.427-2013 Массовая концентрация цинка, меди, железа, марганца и никеля в водах. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени. Ростов-на-Дону, 2013 г. 18 с.

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Котова В.Е., Андреев Ю.А.

Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону, ghi@aanet.ru
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, andreev@sfedu.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) как компоненты нефтепродуктов являются объектом пристального внимания уже многие годы. Они представляют собой органические соединения, в состав которых входит два и более бензольных колец [1]. Среди множества идентифицированных ПАУ выделяют группу из 16 приоритетных соединений, что обусловлено наличием у них мутагенных и канцерогенных свойств: нафталин (Naph), аценафтилен (Acp), аценафтен (Ace), флуорен (Fl), фенантрен (Phe), антрацен (An), флуорантен (Flu), пирен (Py), бенз[а]антрацен (B[a]A), хризен (Chry), бенз[б]флуорантен (B[b]F), бенз[к]флуорантен (B[k]F), бенз[а]пирен (B[a]P), индено[1,2,3-сd]пирен (In[cd]P), дибенз[а, h]антрацен (DB[a, h]A), бенз[g, h, i]перилен (B[g, h, i]P).

Источники поступления ПАУ в окружающую среду достаточно многочисленны и имеют как природный, так и антропогенный характер. К природным источникам относят природные пожары, извержения вулканов, биохимические и термические геологические процессы, к антропогенным – все виды водного и автотранспорта, различные виды производств, сжигание мусора, предприятия энергетического комплекса. Поступление ПАУ в водные объекты обусловлено, в первую очередь, нефтяным загрязнением.

Содержание ПАУ в различных объектах подвергается контролю по причине достаточно высокой подвижности в окружающей среде, а также за счёт канцерогенных, мутагенных, тератогенных и гепатотоксических свойств. Нормативы содержания полициклических ароматических углеводородов в воде в виде предельно допустимых концентраций (ПДК) установлены следующие: 10 мкг/дм³ для нафталина и 5 нг/дм³ для бенз[а]пирена в питьевой воде; 10 мкг/дм³ для нафталина и 10 нг/дм³ для бенз[а]пирена в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования; 4 мкг/дм³ для нафталина в воде рыбохозяйственного значения.

Особого внимания заслуживает контроль загрязнения донных отложений. Благодаря своим гидрофобным и липофильным свойствам ПАУ плохо растворимы в воде и, в основном, сорбируются взвешенными веществами. За счёт седиментации эта группа веществ концентрируется в донных отложениях, что может стать причиной вторичного загрязнения водной среды или накопления их с потреблением в бентосных гидробионтах.

Содержание загрязняющих веществ в донных отложениях российскими нормативными документами не регламентируется, однако существует возможность оценивать степень загрязнения донных отложений в контролируемом районе на основе соответствия уровня содержания загрязняющих веществ кри-

териям экологической оценки загрязнённости грунтов по «берлинским», «бранденбургским» и «голландским листам» [9]. Так допустимой суммарной концентрацией (массовой долей) ПАУ в донных отложениях и почве является 1 нг/г сухого вещества, а содержанием, требующим вмешательства, – 40 нг/г сухого вещества.

Определение полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях представляет собой сложную аналитическую задачу, что обусловлено как низкими значениями нормативов их содержания, так и необходимостью измерения отдельных веществ из всей группы, и требует проведения очень тщательной подготовки образцов и применения высокочувствительных методов определения этих соединений на уровне микроконцентраций.

При определении ПАУ немаловажным аспектом является тип используемого для градуировки стандарта. В нашей стране выпускаются лишь государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов бенз[а]пирена, для остальных же представителей группы веществ имеются лишь стандартные образцы предприятия в виде растворов 17 индивидуальных веществ с относительной погрешностью аттестованного значения массовой концентрации 5-10 %. Авторами проделана работа по поиску вариантов приготовления градуировочных растворов с целью получения минимальных величин погрешностей, сопоставимых с растворами стандартных образцов.

Растворы исследуемых соединений готовили из образцов ПАУ производства фирмы Supelco с содержанием основного вещества 97,3-99,9 %, применяя мерные колбы первого класса точности и весы с погрешностью взвешивания 0,01 мг, что позволило получить растворы ПАУ с относительными погрешностями аттестованного значения концентрации 0,3-2,8 %, сопоставимыми с погрешностью для ГСО.

Хроматографический анализ выполняли на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity LC со спектрофлуориметрическим детектором с аналитической колонкой ZORBAX Eclipse PAK с неподвижной фазой октадецилсиланом, химически связанным с пористым силикагелем, внутренним диаметром колонки 3,0 мм, длиной 250 мм, размером зерна фазы 5 мкм (производства Agilent Technologies, США). Для обезвоживания проб использовали лиофильную сушку VirTis Benchtop PRO 8XL (производства SP Scientific, США), а для концентрирования экстрактов – ротационный испаритель IKA RV 8 с набором испарительных и приёмных колб (производства IKA, Германия).

Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектором для определения следовых количеств ПАУ в образцах окружающей среды объясняется его высокой селективностью и чувствительностью к данной группе веществ. Посредством выбора длин волн возбуждения (E_x) и испускания (E_m), зависящих от природы определяемого соединения, можно подобрать оптимальные условия измерения аналитического сигнала для каждого отдельного вещества во время детектирования [2]. Однако из-за того, что многие индивидуальные ПАУ имеют различные значения длин волн возбуждения и эмиссии, необходимо определить интервалы регистрации

для каждого вещества отдельно. Нами была проведена работа по поиску оптимального варианта условий регистрации путём сравнения различных программ детектора (таблица 1), в результате чего был выбран наиболее подходящий способ. Используя оптимальные условия регистрации, становится возможным достичь селективного определения всех ПАУ.

Таблица 1 – Условия детектирования из различных источников (Ex/Em, нм) [3-8, 10-11]

Вещество	Условия детектирования из различных источников (Ex/Em, нм)								
	[7]	[5]	[6]	[10]	[4]	[8]	[11]	[3]	Выбраны
Naph	224/330	269/327	220/330	280/330	220/330	270/323	280/355	280/350	270/340
Ace	210/314	250/328	210/330		275/330			280/325	280/330
Fl					270/310				
Phe	250/368	250/375	250/363	246/370	250/365	252/370	250/420	280/365	250/363
An			250/405	250/406	250/400	252/402		260/420	250/405
Flu	252/402	237/440	250/460	280/450	365/462	280/460	250/460		
Py	237/440	270/376	270/400	270/390	270/390	270/390	270/390		
B[a]A		265/380		265/380	285/390			270/400	
Chry					270/380				
B[b]F	255/420	290/440	270/415	290/430	300/450	290/410	290/410	290/420	290/420
B[k]F					270/410				270/415
B[a]P				234/453	293/485				290/410
DB[a,h]A	290/420								
B[g,h,i]P	250/490	300/500	290/500			290/500	250/495		
In[cd]P									
- Не определяли в данной работе									

Оптимальный способ разделения группы ПАУ достигнут при градиентном элюировании по следующей программе: увеличение доли ацетонитрила от 45 до 100 % при скорости потока 0,85 см³/мин.

На рисунке 1 приведена хроматограмма, полученная при выбранных оптимальных условиях разделения. Время анализа составило 25 мин.

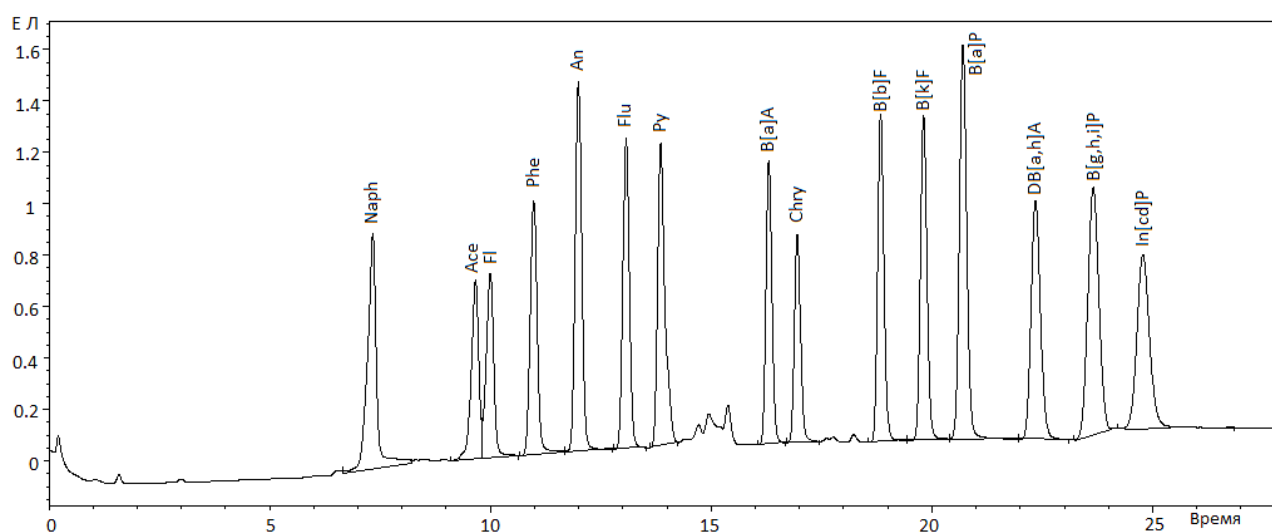


Рисунок 1 – Типичная хроматограмма смеси ПАУ (градуировочный образец)

Методы определения полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях основаны на извлечении их из матрицы твёрдого образца органическими растворителями и затем разделении сконцентрированного экстракта на фракции при помощи колоночной хроматографии и анализа методом ВЭЖХ.

При определении ПАУ наиболее сложным и длительным этапом является пробоподготовка. С целью упрощения этого шага была апробирована лиофилизация донных отложений с целью обезвоживания – осушение образцов при температуре $-75,0$ – $-75,6$ °С и остаточном давлении паров $1,6$ – $2,1$ Па. Для сравнения извлечения ПАУ из матрицы твёрдого образца использовали экстракцию влажных, как традиционную процедуру, и лиофилизированных донных отложений метиленхлоридом при механическом перемешивании. В качестве экстрагента применяли метиленхлорид, поэтому необходимой стала стадия замены растворителя, так как для ВЭЖХ определению предпочтительно использование экстрактов в ацетонитриле. С целью оценки потерь аналитов при концентрировании был проведён эксперимент по варьированию условий замены метиленхлорида на ацетонитрил на стандартных растворах. Полученные степени извлечения составили значения в интервале от 63–80 % для лёгких ПАУ и до 99–100 % для остальных соединений.

Применение данных способов обработки проб к илистым пробам донных отложений из озера Байкал дало следующие результаты: все концентрации веществ, найденные при обработке пробы по традиционной процедуре, значительно меньше, чем при лиофилизации той же пробы, так, например, для бенз[а]пирена эти величины составили 4 нг/г сухого остатка и 24 нг/г сухого остатка соответственно. На рисунке 2 представлена хроматограмма экстракта лиофилизированных донных отложений озера Байкал.

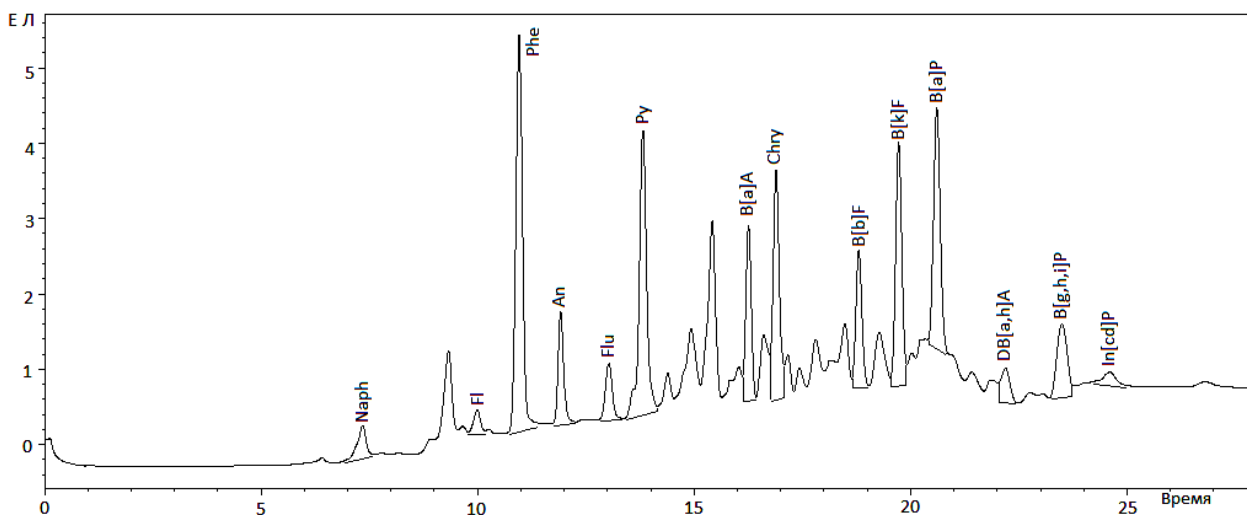


Рисунок 2 – Хроматограмма экстракта донных отложений оз. Байкал

Таким образом, результаты исследований показали, что применение процедуры лиофилизации проб донных отложений во многом упрощает стадию подготовки экстрактов: исключает процесс обезвоживания проб сульфатом натрия или использования смешивающихся с водой растворителей, повышает

эффективность извлечения аналитов, при этом отсутствует необходимость процедуры определения влажности образцов, что значительно упрощает расчёты, уменьшает массу образца донных отложений для анализа.

Список литературы

1. Крылов А., Лопушанская Е., Александрова А., Конопелько Л. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР) // Аналитика. 2012. Т. 3. № 4. С. 6-16.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
3. ПНД Ф 14. 1:2:4.70-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод хроматографическим методом ВЭЖХ. 29 с.
4. Deschamps M.B., Daudin J.-J., Barriuso E. An experimental design approach to optimise the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from rainfall water using stir bar sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection // Journal of Chromatography A. 2007. V 1167. P. 143-153.
5. Díaz Ramos M.C., Suárez A., Rúbies A., Companyó R. Determination of 24 PAHs in drinking water // [Офиц. сайт] URL: www.agilent.com/chem (дата обращения: 22.05.2015).
6. Fu R., Zou Yu. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in water with ZORBAX Eclipse PAH column // [Офиц. сайт] URL: www.agilent.com/chem (дата обращения: 22.05.2015).
7. Henderson J.W.Jr., Biazzo W., Long W. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) separation using ZORBAX Eclipse PAH columns – analysis from six to 24 PAHs // [Офиц. сайт] URL: www.agilent.com/chem (дата обращения: 22.05.2015).
8. Huang Yu., Wei J., Song J., Chen M., Luo Y. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors // Chemosphere. 2013. V 92. P. 1010-1016.
9. Neue Niederlandische Liste. Altlasten Spektrum 3/95 («Голландские листы») [Электронный ресурс] // Законодательная база Российской Федерации [Офиц. сайт] URL: <http://zakonbase.ru/content/part/440713> (дата обращения: 22.05.2015).
10. Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination // Analytica chimica acta. 2007. V 605. P. 102-109.
11. Williamson K.S., Petty J.D., Huckins J.N., Lebo J.A., Kaiser E.M. HPLC-PFD determination of priority pollutant PAHs in water, sediment, and semi-permeable membrane devices // Chemosphere. 2002. P. 703-715.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ВОДЕ «ПРОБЛЕМАТИЧНЫХ» КОМПОНЕНТОВ

Лозовик П.А., Ефременко Н.А., Зобков М.Б., Зобкова М.В., Ефремова Т.А.,
Галахина Н.Е., Рыжаков А.В., Родькина И.С., Потапова И.Ю.

*Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия,
lozovik@nwpi.krc.karelia.ru*

Количественное определение ряда компонентов в природных, загрязненных и сточных водах зачастую имеет определенные сложности, связанные как с отсутствием на них специфических реагентов, так и трудностями проведения анализа. В лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН разработаны или модифицированы методики определения в воде некоторых «проблематичных» компонентов, а также накоплен большой опыт по их анализу [1].

Определение гидрокарбонатов. Расчет концентрации гидрокарбонатов может быть осуществлен по щелочности воды, устанавливаемой 2-х точечным титрованием до pH 4.5 и 4.2, с поправкой на анионы органических кислот по методу итерации:

$$[\Delta\text{HCO}_3^-] = [A_{\text{орг}}^-] \left\{ \frac{2 - 2\text{antilg}(4.5 - \text{pH})}{1 + \text{antilg}(4.5 - \text{pK})} - \frac{1 - \text{antilg}(4.2 - \text{pH})}{1 + \text{antilg}(4.2 - \text{pK})} \right\},$$

где $[A_{\text{орг}}^-]$ – содержание анионов органических кислот, рассчитываемое по ионному балансу воды; pH – величина pH исходной воды; pK – отрицательный lg константы диссоциации гумусовых кислот (4.0) [6]. Обычно достаточно трех приближений для установления истинного содержания $[\text{HCO}_3^-]$ и $[A_{\text{орг}}^-]$. Метод был апробирован на модельных растворах гидрокарбонатов и ацетатов натрия и показал полное соответствие расчетных концентраций исходным. Для образцов природной воды было получено, что в среднем $[\Delta\text{HCO}_3^-] = 0.1[A_{\text{орг}}^-]$.

Спектрофотометрическое определение сульфатов с BaCl_2 и сульфоназо III. В аналитической практике широко используются фотометрические методы определения сульфатов с применением производных хромотроповой кислоты (нитрхромазо, диметилсульфоназо III, ортанилового К, сульфоназо III и др.), которые основаны на осаждении сульфатов ионами бария и фотометрическом определении остаточных количеств Ba^{2+} .

Опыт проведения анализа сульфатов с использованием сульфоназо III показал, что основным недостатком метода является низкая воспроизводимость градуировочных графиков, связанная с тем, что при одновременном добавлении к воде всех реактивов происходят две конкурентные реакции за ионы Ba^{2+} : сульфатов и сульфоназо III. Для устранения этого эффекта сначала использовали осаждение SO_4^{2-} ионами Ba^{2+} , а затем к раствору добавляли сульфоназо III. Для лучшего связывания Ba^{2+} с SO_4^{2-} реакцию проводили в водно-ацетоновой среде (1:2) не менее одного часа. Улучшить воспроизводимость градуировочных графиков также позволяет использование не абсолютных значений оптической плотности при $\lambda = 640$ нм, а разности в максимуме и минимуме светопо-

глощения: $\Delta A = A_{640} - A_{615}$. Градуировочный график строится только по стандартным растворам без учета холостой пробы, поскольку максимум светопоглощения последней отличается от стандартных растворов. В результате удалось получить воспроизводимые калибровочные графики и хорошую сходимость данных анализа с образцами внутреннего и внешнего контроля. Последний проводится в рамках международного проекта «ICP Waters» [16].

Определение хлоридов. Модифицирована спектрофотометрическая методика определения хлоридов с роданидом ртути в присутствии нитрата железа (III) [17]. Новая методика позволяет определять как очень низкие (менее 1.0 мг/л), так и высокие концентрации хлоридов в природных и загрязненных водах, независимо от их гумусности, а также в атмосферных осадках.

Сущность метода заключается в том, что хлоридные ионы взаимодействуют с роданидом ртути с образованием хлорида ртути или комплексных анионов HgCl_4^{2-} , HgCl_6^{4-} в зависимости от содержания хлоридов. Освобождающиеся при этом в эквивалентном количестве по отношению к хлоридам ионы роданида реагируют в кислой среде с Fe^{3+} , образуя ярко-красный комплекс роданида железа. Интенсивность окраски полученного раствора пропорциональна концентрации хлоридов в пробе ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ нм}$).

Из возможных предлагаемых кислот была выбрана азотная, в качестве реагентов - насыщенный водный раствор роданида ртути, полученный смешением эквимольных количеств роданида калия и нитрата ртути (II), и 0.26М раствор нитрата железа (III), подкисленный азотной кислотой. Использовали не смешанный реагент, как обычно, а последовательное добавление реактивов: сначала раствор нитрата железа и измерение оптической плотности полученного раствора, обусловленной естественной цветностью пробы воды и содержанием Fe^{3+} , а затем – раствор роданида ртути и измерение оптической плотности непосредственно образовавшегося комплекса. Аналогично обрабатывалась холостая проба – дистиллированная вода.

Исследование зависимости оптической плотности от концентрации хлоридов в диапазоне 0.0-10.0 мг/л показало, что регрессия имеет кусочно-линейный вид с точками разрыва при концентрациях хлоридов 2.0 и 6.0 мг/л. Чувствительность метода – 0.1 мг/л хлоридов в пробе воды.

Получена хорошая сходимость результатов анализа хлоридов в рамках проекта «ICP Waters» [16].

Цветность, мутность и прозрачность. Определение цветности, мутности и прозрачности может быть осуществлено по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра образцов воды [5].

Цветность связана с интегральной интенсивностью поглощения света водой при отсутствии в ней взвеси ($(A_{\text{рас}})_{\text{интегр}}$), а мутность прямо пропорциональна разности интегральной интенсивности исходной воды ($A_{\text{исх}}$) и $((A_{\text{рас}})_{\text{интегр}})$. Прозрачность воды обратно пропорциональна интегральной интенсивности светопоглощения исходной воды:

$z = 229 / ((A_{\text{рас}})_{\text{интегр}}) \text{ (м)}$, где $A_{\text{рас}_{\text{интегр}}} = \frac{1}{l} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \text{ (см}^{-2}\text{)}$, l – толщина кюветы, $A(\tilde{\nu})$ – оптическая плотность при волновом числе $(\tilde{\nu})$. $\tilde{\nu}_1 = 14286 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_1 = 700 \text{ нм}$), $\tilde{\nu}_2 = 25000 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_2 = 400 \text{ нм}$).

Фактически для получения всех трех параметров необходимо записать спектр в видимой области (400-700 нм) проб воды до и после ее центрифугирования. Для определения цветности и мутности требуется построение градуировочных графиков зависимости $A_{\text{интегр}}$ от цветности стандартных растворов Рт-Со или имитационной шкалы, а для мутности – $A_{\text{интегр}}$ от мутности стандартных растворов формазина или каолина. Для последней наблюдается хорошее соответствие данных по мутности природных образцов воды как по интегральной интенсивности, так и по оптической плотности согласно ПНДФ 14.1:2:4.213-05. Расчет прозрачности по эмпирической формуле согласуется с данными натурных наблюдений. Что касается цветности воды, то спектрофотометрическое ее определение по интегральной интенсивности и еще в большей степени по ГОСТ'у 31868-2012 отличается от визуального определения. Причина заключается в том, что визуальное восприятие окраски воды не идентично спектрофотометрическим измерениям. Для получения соответствия между двумя методами определения цветности требуется для образцов воды с зеленым цветом уменьшить значение цветности по интегральной интенсивности в 4 раза, с желто-зеленым – в 3, а с коричневым – в 2 раза. Для разработки более надежной спектрофотометрической методики определения цветности необходимо учесть чувствительность человеческого глаза к различным спектральным диапазонам в видимой области спектра.

Определение органического углерода. Для определения органического углерода в природных и загрязненных водах ранее была разработана фотохимическая установка окисления ОВ с использованием системы непрерывного газового потока [13]. В настоящее время эта установка модифицирована с использованием современных технических средств [3]. Окисление ОВ происходит фотохимически в присутствии персульфата аммония, а регистрация выделившегося CO_2 осуществляется с помощью ИК-Фурье спектрометра. Для управления ИК-Фурье спектрометром разработана специализированная программа для ЭВМ [4]. В качестве измеряемого параметра в программе используется вычисленная двойным интегрированием по волновому числу и по времени оптическая плотность. Прямые измерения $C_{\text{орг}}$ могут проводиться от 0.1 до 100 мгС/л, а стандартное отклонение в диапазоне 5-25 мгС/л составляет – 0.1 мгС/л. Устройство позволяет проводить определение общего, растворенного и взвешенного органического углерода.

Определение элементного состава органического вещества. Элементный состав ОВ природных вод может быть установлен на основе его классического анализа определением $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$, ХПК и ПО [7]. Любое органическое вещество, содержащее в своём составе С, Н, N и О, можно представить общей брутто-формулой 3-х типов и соответствующими им уравнениями окисления ОВ дихроматом калия в сернокислой среде:

1. $C_n(H_2O)_mNH_3 + 2nO \rightarrow nCO_2 + mH_2O + NH_3$ ($C_{орг}=0.375ХПК$, $ЭВ=0$);
2. $C_n(H_2O)_mH_lNH_3 + (2n + \frac{l}{2})O \rightarrow nCO_2 + (m + \frac{l}{2})H_2O + NH_3$ ($C_{орг}<0.375ХПК$, $ЭВ=-\frac{l}{n}$);
3. $C_n(H_2O)_mO_fNH_3 + (2n-f)O \rightarrow nCO_2 + mH_2O + NH_3$ ($C_{орг}>0.375ХПК$, $ЭВ=\frac{2f}{n}$).

По величине ХПК, $C_{орг}$ и $N_{орг}$ можно определить коэффициенты n , l , f и электрохимическую валентность (ЭВ) углерода:

$$n = \frac{C_{орг} \cdot 14}{12 \cdot N_{орг}} ; l = \frac{1}{N_{орг}} (1.75 \cdot ХПК - 4.667 \cdot C_{орг}) ; f = \frac{1}{N_{орг}} (2.333 \cdot C_{орг} - 0.875 \cdot ХПК) .$$

Используя значения отношения $n:m$ для автохтонного (1.4) и аллохтонного (2.0) ОВ с нулевой степенью окисления углерода ($C_{орг} = 0.375ХПК$), получено уравнение для расчёта $n:m$ в ОВ природных вод: $(n:m)_{ОВ} = 1.94 ПО/ХПК + 0.8$.

Разделение органического вещества природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие. Для оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ природных вод была разработана методика, основанная на адсорбции аллохтонного ОВ на диэтиламиноэтилцеллюлозе в динамическом режиме [12]. Суть методики заключается в последовательном добавлении к пробе воды порции водной суспензии адсорбента (1 мл на 100 мл пробы) и пропускании полученного раствора через фильтр Шотта. При необходимости адсорбцию повторяют, при этом оставляя на фильтре адсорбент от предыдущей адсорбции. Количество циклов адсорбции зависит от гумусности воды: для олиго- и мезогумусных водных объектов – два, мезополигумусных – три, а полигумусных – четыре цикла. Установлено, что степень адсорбции автохтонного ОВ составляет 30 %, а аллохтонного ОВ – 90 %. Контроль за ходом адсорбции осуществлялся по ХПК или содержанию $C_{орг}$ в исходной воде, в воде после центрифугирования и адсорбции. Проведенные исследования показали, что доли аллохтонного ОВ по адсорбции оказываются близки к расчетным по эмпирической формуле $\rho_{авт} = 0.62ХПК/\sqrt{ЦВ \cdot ПО} - 0.35$ [11]. Наблюдается тесная корреляция между этими показателями ($r = 0.92$), а тангенс угла наклона равен единице.

Определение углеводов в поверхностных водах с L-триптофановым реактивом. Для определения углеводов в поверхностных водах был взят за основу спектрофотометрический L-триптофановый метод [14], широко используемый в гидрохимии морских вод. Непосредственное применение данной методики к поверхностным водам показало отсутствие воспроизводимости калибровочных графиков и результатов анализа, что связано с жесткими условиями проведения реакции на углеводы (высокая температура и в растворе серной кислоты). Для получения воспроизводимых результатов определение содержания углеводов осуществлялось одновременным выполнением анализа стандартных растворов и пробы воды с добавками. Это позволило в одинаковых условиях получить градуировочные графики по стандартным растворам и истинные значения оптических плотностей для проб воды [9]. Время и температура нагрева были увеличены по сравнению с оригинальной методикой, что позволило повысить выход продуктов реакции. Определялось также холостое

свetoпоглощение пробы в присутствии H_2SO_4 и H_3BO_3 без добавки L-триптофана. Чувствительность метода – 0.1 мг/л углеводов.

Определение липидов в поверхностных водах с фосфованилиновым реактивом. Для определения липидов в поверхностных водах был взят за основу спектрофотометрический метод с фосфованилиновым реактивом [14], часто применяемый в морских исследованиях. Липиды выделяли из воды экстракцией модифицированной смесью Фолча. При анализе липидов по данной методике было установлено, что при построении градуировочных графиков на стандартных растворах олеиновой кислоты получались линейные калибровочные графики, но они имели разные tg угла наклона и различное положение относительно начала координат. Для получения воспроизводимых результатов анализ проводился одновременно в одинаковых условиях четырех стандартных растворов липидов и трех экстрактов воды с добавкой олеиновой кислоты и без добавки [9]. Для исключения попадания паров воды в реакционную смесь был изменен способ и время нагрева. В спектрах поглощения фотометрируемых растворов наблюдалось разное положение базисной линии, и поэтому использовалась не оптическая плотность в максимуме полосы поглощения, а разность плотностей в максимуме ($\lambda = 530$ нм) и в минимуме спектра ($\lambda = 460$ нм). Это позволило также исключить мешающее влияние примесей, перешедших в экстракт, и отказаться от четвертой экстракции пробы. Градуировочный график строится по стандартным растворам олеиновой кислоты и по ее добавкам к пробе. Чувствительность метода – 0.02 мг/л липидов.

Определение мочевины. Для прямого определения мочевины в сточных водах обычно используют метод с пара-диметиламинобензальдегидом в солянокислой среде [2]. Предел обнаружения – 1 мг/л. Более чувствительным является другой метод – ферментативное определение мочевины с использованием карбамидаминогидролазы (уреазы). [15] Минимальная определяемая концентрация составляет 0.01 мгN/л. Однако этот метод является достаточно сложным, кроме того, на него накладываются все трудности, связанные с нестабильностью ферментов. Поэтому для количественного определения мочевины предложено использовать ее известную способность гидролизиться в кислой среде до аммиака и диоксида углерода. Предел обнаружения этого метода составляет 10 мкгN/л и он определяется чувствительностью индофенольной реакции определения ионов аммония.

Методика была апробирована на стандартных растворах мочевины концентрации 10-100 мкгN/л. Была получена хорошая сходимости экспериментальных результатов с расчетными данными.

Определение лигниновых веществ. Для определения лигниновых веществ предложен метод дифференциальной УФ – спектроскопии (измерение свetoпоглощения щелочного водно-спиртового (1:1) раствора ($\text{pH} > 12.5$) относительно нейтрального в интервале 240-400 нм) [10]. Гумусовые вещества не оказывают мешающего влияния на определение лигниновых веществ в загрязненных водах в связи с одинаковым изменением дифференциального спектра природной воды во всем спектральном диапазоне. Определение

оптической плотности в дифференциальном спектре осуществляется по методу базисной линии при длинах волн 250, 303 нм для сульфатного лигнина и 254, 298 нм для лигносульфонатов. Именно наличие этих полос в дифференциальном спектре указывает на их принадлежность к лигнинам, а не другим веществам. Расчет концентрации осуществляется по калибровочному графику для каждой из полос дифференциального спектра. При получении близких значений можно однозначно сделать вывод о загрязнении вод техногенным лигнином. Чувствительность метода составляет 0.1 мг/л, что вполне достаточно для контроля загрязнения природных вод сточными целлюлозно-бумажной промышленности.

Определение буферной емкости воды осуществлялось потенциометрическим титрованием проб сильной кислотой (0.02N HCl). Используя линейную зависимость, определяли общую концентрацию соли и кислоты ($C_{общ}$) и константу диссоциации (k):

$$\frac{[H^+]}{m} = \frac{k}{C_{общ}} + \frac{[H^+]}{C_{общ}}, \text{ где } m = Acid_{исх} + b \cdot [H^+], b - \text{ количество добавленной сильной}$$

кислоты, $[H^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода после добавления кислоты [8]. Буферная емкость рассчитывалась по классическому уравнению

$$\text{Ван-Слайка } \beta = \ln 10 \left\{ \frac{k \cdot C_{общ} \cdot [H^+]}{(k + [H^+])^2} + [H^+] + [OH^-] \right\}.$$

Список литературы

1. Водные ресурсы Европейского Севера //Материалы юбилейной конференции, посвященной 15-летию ИВПС КарНЦ РАН. Петрозаводск. 2006. С. 92-110.
2. Жанталай Б.П., Сухарева З.И. Спектрофотометрическое определение мочевины в сточных водах. В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах, Л.:Гидрометеиздат, 1976, С. 138-139.
3. Зобков М.Б., Мусатова М.В. Устройство для определения органического углерода в воде // Патент России на полезную модель №148307. 2014а. Бюл.№33.
4. Зобков М.Б., Мусатова М.В. «Количественное определение концентраций химических веществ по их кинетическим характеристикам» («ChemQuantTime») // Авторское свидетельство на программу для ЭВМ России №2014610314. 2014б. Бюл.№2.
5. Лозовик П.А. Определение прозрачности, цветности и мутности воды по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 4. С. 59-66.
6. Лозовик П.А. Оценка вклада анионов органических кислот в щёлочность природных гумусных вод // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 11. С. 1126-1130.

7. Лозовик П.А. Расчетно-аналитический метод оценки содержания и элементного состава органического вещества природных вод // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 6. С. 592-597.
8. Лозовик П.А., Потапова И.Ю., Банцевич Т.В. Буферная емкость поверхностных вод как геохимический фактор их устойчивости к закислению // Журнал «Геохимия», 2007б. № 9. С. 1002–1029.
9. Лозовик П.А., Ефремова Т.А., Сабылина А.В. Количественное определение содержания углеводов и липидов в поверхностных водах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 3. С. 57-62.
10. Лозовик П.А., Кафлюк А.Е. Применение метода дифференциальной УФ-спектроскопии для определения лигниновых веществ в загрязненных водах // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 9. С. 938-943
11. Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б., Духовичева Т.А., Осипова Л.А. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. 2007а. Т.34, №2. С. 225 – 237.
12. Лозовик П.А., Мусатова М.В. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». № 3. 2013. С. 63-68.
13. Мартынова Н.Н., Лозовик П.А., Глинский А.М. Определение органического углерода в природных водах с использованием системы непрерывного газового потока // Органическое вещество и биогенные элементы в водах Карелии. Петрозаводск, 1985. С. 191-203.
14. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры. М. ВНИРО. 2004. 124 с.
15. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977, С.509 – 512.
16. Intercomparison 1428: pH, Conductivity, Alkalinity, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn // Norwegian Institute for Water Research, 2014. 82 p.
17. Zall D., Fisher D., Garner M. Photometric Determination of chlorides in Water. // Anal. chem. 1956. Vol. 28. № 11. P. 1665.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕГО РОЛЬ В СИСТЕМЕ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Назарова А.А., Гончарова Т.О., Селютин Е.Л.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghil@aanet.ru

Гарантиям качества и контролю качества измерений в системе мониторинга состояния вод суши, выполняемого лабораториями Росгидромета, уделяется особое внимание, так как именно соблюдение гарантий качества на всех этапах проведения таких наблюдений с периодическим контролем качества измерений обеспечивает получение достоверной информации, которая в дальнейшем может быть положена в основу оценки состояния водных экосистем, анализа эффективности природоохранных мероприятий и принятия управляющих решений.

Элементами системы качества в мониторинге состояния водных объектов являются:

- правильный выбор приоритетных показателей состава вод, подлежащих определению;
- отбор представительной пробы воды;
- использование аттестованных методик выполнения измерений (МВИ) показателей состава вод;
- соблюдение условий выполнения пробоподготовки и анализа, регламентированных МВИ, оформленных по ГОСТ 8.863 или другими нормативными документами;
- внутрилабораторный контроль качества результатов анализа (ВЛК);
- внутрилабораторный контроль сбора, обработки и представления гидрохимической информации;
- внешний контроль качества аналитических измерений (ВНК) [1,2].

Вместе с элементом «управление документацией», который в соответствии с [3] изложен в Руководствах по качеству лабораторий, мы имеем систему менеджмента (управления) качеством, аналогичную международной.

Наиболее важным элементом системы является внутрилабораторный (внутренний) контроль качества (ВЛК), включающий:

- контроль качества пробоотбора (анализ холостых полевых и лабораторных проб);
- оперативный контроль процедуры анализа;
- контроль стабильности результатов анализов (оценка всей совокупности результатов анализа в течение контролируемого периода).

Наиболее важные критерии оценки - это процент охвата контролем качества определяемых показателей и правильность выполнения алгоритмов контроля. Гидрохимический институт ежегодно оценивает качество выполнения ВЛК и публикует результаты оценки в ежегодном Обзоре состояния работ.... В таблице представлены результаты оценки ВЛК за последние годы.

Таблица 1 - Общая оценка работы лабораторий за выполнение всех видов ВЛК (числитель – количество лабораторий, знаменатель – доля (%) от общего количества лабораторий, приславших материалы)

Год	Количество лабораторий, приславших материалы	Оценка выполнения работы, баллы				
		5	4	3	4 и 5	2
2011	99	2 / 2	63 / 62	31 / 31	65 / 64	4 / 4
2012	100	2 / 2	66 / 66	27 / 27	68 / 68	5 / 5
2013	99	5 / 5	78 / 73	18 / 17	79 / 78	4 / 4
2014	100	13 / 13	62 / 62	24 / 24	75 / 75	1 / 1

Как видно из результатов качество выполнения работ по ВЛК стабильно с некоторым улучшением в 2014 г.

ВНК проводится ежегодно по 1-3 показателям. В его проведении участвуют лаборатории, выполняющие этот вид анализа в соответствии с программой наблюдений. Для этого при проведении контрольной проверки метрологическая служба Гидрохимического института посылает в лабораторию средства контроля, которыми могут быть ГСО или АС, состав которых соответствует области действия контролируемой методики.

С помощью ВНК можно решать задачи, которые невыполнимы при помощи ВЛК, а именно:

- проверка единства и достоверности результатов химических анализов в сетевых лабораториях;
- оценка уровня освоения лабораториями вновь внедряемых методик;
- выявление качества химических анализов в отдельных лабораториях.

Оценивается каждая лаборатория отдельно. Критерием оценки является установленная в методике погрешность измерений. Результаты анализа контрольных проб оценивались по Z- критерию:

$$Z = \frac{|C_x - C|}{\Delta},$$

где C – заданная концентрация;

C_x – найденная концентрация;

Δ – допустимое отклонение от истинной концентрации (погрешность определения для заданной концентрации) из свидетельства об аттестации методики измерений.

При значении $Z \leq 0,5$ результат оценен 5-ю баллами; при $0,5 > Z \leq 1,0$ - 4-мя баллами; при $1,0 > Z \leq 1,5$ – 3-мя баллами; при $Z > 1,5$ – 2-мя баллами.

При этом результат, $1,0 > Z \leq 1,5$ оцененный 3 баллами, является сомнительным, а результат, $Z > 1,5$ оцененный 2 баллами имеет грубую погрешность и требует принятия срочных корректирующих действий в работе

лабораторий. Всем лабораториям по истечении сроков представления направляются письма с результатами и оценками.

Лаборатории, получившие неудовлетворительные результаты, должны срочно выяснить причину несоответствий в своей работе и сообщить о принятых мерах в Гидрохимический институт. Результаты ВНК публикуются в ежегодном Обзоре состояния работ

ВНК позволяет оценить качество измерений концентраций конкретного компонента в целом по всем лабораториям. Здесь – главная проблема в критериях оценки. Так, до 30 % неудовлетворительных результатов статистически характеризует измерительный процесс как находящийся в подконтрольном состоянии. Но вряд ли этот критерий устроит гидрохимиков, использующих такую информацию для оценки загрязнённости воды.

Критерии оценки всей информации зависят также от выборки, т.е. числа полученных контрольных измерений по контролируемому компоненту.

В таблице 2 приведены оценки по выполнению ВНК за 2012-2014 гг.

Таблица 2 - Результаты внешнего контроля погрешности измерений

Год проведения контроля	Число лабораторий участников	Число лабораторий, оценённых 4 и 5 баллами	%	Число лабораторий, оценённых 3и 2 баллами	%
Хром общий					
2012	42	34	82	18	8
Фториды					
2012	22	21	97	1	3
Силикаты					
2013	85	74	87	11	13
Алюминий					
2014	9	9	100	-	-
Азот общий					
2014	8	4	50	4	50

Для измерений концентраций алюминия лаборатории использовали разные методики, изложенные в ПНД Ф 14:1:2:4.181-2002, ПНД Ф 14:1:2:4.161-2000, ГОСТ 18165-89, РД52.24.377-2008, М01-53-2013, и разные приборы - спектрофотометры, атомно-абсорбционные спектрофотометры, флуориметры (ААС АА-7000, Флюорат -02-2М, ААС Квант- ZЭТА, Agilent AA240Z, МГА-915МД, UNIKO-1201).

Для измерения концентраций азота общего большинство лабораторий использовали для анализа фотометрический метод в соответствии с РД 52.24.364-2007 с использованием фотоколориметров КФК-3.

В 4 –х лабораториях получены неудовлетворительные результаты, что требует незамедлительно принятие корректирующих действий. Процедура корректирующих действий включает анализ причин несоответствующей работы, выбор и принятие корректирующих действий, контроль и

дополнительные проверки. Для выбора корректирующих действий проводят анализ качества стандартных образцов, чистоты реактивов, растворителей, дистиллированной воды, квалификации исполнителей, чистоты применяемой посуды, оборудования, своевременность поверки средств измерений, аттестации испытательного оборудования, соответствия проведения испытаний и соответствие помещений. Для подтверждения эффективности корректирующих действий в лаборатории проводится внеочередной дополнительный контроль погрешности измерений в соответствии с [2].

Действующая система контроля позволяет поддерживать в лабораториях Росгидромета качество измерений на приемлемом уровне.

Список литературы

1. РМГ 76-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. –М.: Стандартиформ, 2006. – 82 с.
2. РД 52.24.509-2005 Внутренний контроль качества гидрохимической информации. –М.:Метеоагентство Росгидромета,2006, -39 с
3. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.- М.: Стандартиформ, 2007. – 25 с.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Павленко Л.Ф.

*«Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства»,
г. Ростов-на-Дону, riasfp@aanet.ru*

Для оценки нефтяного загрязнения водных экосистем контроль должен осуществляться за очень сложной, неопределенной и постоянно меняющейся смесью нефтяных компонентов. Поэтому, несмотря на имеющиеся многочисленные работы, вопросы адекватной оценки уровня загрязнения нефтью и нефтепродуктами продолжают оставаться в поле зрения многих исследователей.

До конца 60-х годов в гидрохимии практически отсутствовали надежные методы определения нефти и нефтепродуктов. Многочисленные попытки определения суммарного содержания нефтепродуктов упрощенными методами, используемыми ранее при анализе сточных вод, приводили к тому, что при расчете поступления НП с речным стоком, их количество оказывалось выше, чем объем добычи нефти.

Ряд методик анализа, заимствованных из нефтехимии (волюметрический, пикнометрический, нефелометрический, рефрактометрический), также не удовлетворяли требованиям, предъявляемым к контролю нефтяного загрязнения природных вод по специфичности и чувствительности. В 70-х годах были предложены более чувствительные оптические методики. Однако и они допускали серьезные ошибки, так как не предусматривали предварительное отделение нефтепродуктов от мешающих соединений, обладающих аналогичными оптическими свойствами.

Сложность осуществления аналитического контроля содержания нефтепродуктов в водах вынудила специалистов искусственно упростить понятие «нефтепродукты», ограничив его только углеводородной частью. На заседании Комиссии по унификации методов анализа природных вод стран-членов СЭВ, проходившем в 1968 г. в г. Новочеркасске на базе Гидрохимического института, было принято считать за «нефтепродукты» сумму неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане, т.е. по-существу углеводородную фракцию. Аналогичное определение было принято на Международном симпозиуме капиталистических стран, проходившем также в 1968 г. в Гааге [1].

Комиссия по унификации методов анализа природных и сточных вод при ГКНТ Совета Министров СССР утвердила предложенное ограничение понятия «нефтепродукты», в связи, с чем в дальнейшем основное внимание было уделено разработке методов определения углеводородов.

Для количественного определения углеводородов, предварительно выделенных различными хроматографическими способами, наибольшее развитие получили методики, основанные на измерении интенсивности

люминесценции и поглощения в ультрафиолетовой или инфракрасной области спектра.

Надежность результатов определения углеводородов оптическими методами в первую очередь зависит от соответствия состава используемого стандарта составу углеводородов, выделенных из исследуемых объектов. Обеспечить такое соответствие практически невозможно, так как углеводороды различных сортов нефти и нефтепродуктов представляют собой достаточно сложную и разнообразную смесь соединений отдельных классов, обладающих существенно различающимися между собой свойствами. Так, парафино-нафтеновые углеводороды обладают способностью поглощать в ИК-области спектра, ароматические – в УФ-области спектра, полициклические ароматические (трех- и более ядерные) углеводороды способны люминесцировать. В наибольшей степени из всех оптических методов такое несоответствие допускает люминесцентный метод, в наименьшей степени – инфракрасный метод. Это связано с чрезвычайно низкой долей (от 0 до 6%) полициклических ароматических углеводородов, обеспечивающих люминесценцию углеводородной фракции. Доля поглощающих в УФ-области спектра ненасыщенных и ароматических углеводородов может достигать 40%. Инфракрасный метод в наименьшей степени зависит от состава исследуемых углеводородов, так как основан на измерении поглощения валентных колебаний С-Н связей метильных и метиленовых групп различных углеводородов, содержание которых в различных нефтях и нефтепродуктах составляет от 70 до 100%.

Ошибки, допускаемые люминесцентным методом за счет разброса градуировочных графиков, построенных для наиболее различающихся по составу нефтепродуктов и сырой нефти, могут достигать $\pm 500\%$, УФ-методом $\pm 350\%$, ИК-методом $\pm 12\%$.

Минимальная зависимость ИК-метода от соответствия стандарта и исследуемых нефтепродуктов позволила использовать в качестве стандарта искусственные смеси индивидуальных углеводородов. Впервые такую смесь, состоящую из гексадекана, изооктана и бензола, взятых в соотношении 37,5:37,5:25 (объемные проценты), предложил Симард [5]. Несмотря на достаточно убедительные достоинства ИК-метода, он также не лишен недостатка, заключающегося в том, что количество ароматических углеводородов, независимо от их содержания в исследуемой пробе, всегда считается равным 25% от суммы всех углеводородов. Понятно, что это далеко не так.

Сотрудниками ГХИ в 1984 г. был разработан комбинированный оптический метод определения нефтепродуктов [3]. Идея метода заключалась в одновременном фотометрировании выделенных углеводородов в УФ- и ИК-областях спектра, что позволило учитывать как парафино-нафтеновую, так и ароматическую фракции углеводородов независимо от их соотношения в исследуемой пробе.

В дальнейшем сотрудниками АзНИИРХ метод был усовершенствован. Усовершенствование заключалось в регистрации суммарной интенсивности

поглощения при двух частотах 2926 см^{-1} и 2956 см^{-1} , соответствующих ассиметричным валентным колебаниям С-Н связей метильных и метиленовых групп. Количество углеводородов рассчитывается по формуле, установленной по корреляционным связям между концентрациями углеводородов, выделенных из 16 образцов различных сортов нефти и нефтепродуктов и их интенсивностям поглощения при $\lambda=270\text{ нм}$ и $\nu=2926\text{ см}^{-1}$ и $\nu=2956\text{ см}^{-1}$. Углеводороды выделялись методом тонкослойной хроматографии, взвешивались после удаления элюента и затем готовились растворы с известными концентрациями углеводородов из различных нефтяных образцов. Оптические характеристики измерялись для 3-х одинаковых концентраций независимо от вида образца. К достоинству методики относится отсутствие необходимости использования стандартного образца для построения градуировочного графика, значительно облегчает и упрощает процедуру анализа.

В 1980 г. в ГХИ была разработана методика, также позволяющая исключить применение стандартов. Методика, основанная на окислении углеводородов до CO_2 , была принята Комиссией по унификации методов анализа природных и сточных вод стран-членов СЭВ в качестве арбитражного метода. В основу методики положен тот факт, что в различных образцах нефти и нефтепродуктах содержание углерода колеблется в узких пределах – от 83 % до 87 %. Количество углерода в углеводородной фракции колеблется в еще более узких пределах $\pm 1\%$, составляя в среднем 90 %. Определение углерода в углеводородах, выделенных методом колоночной хроматографии, проводится методом сжигания, регистрация образовавшейся двуокиси углерода с помощью ИК-анализатора [4]. Несмотря на несомненные достоинства метода – независимость от состава нефтепродуктов и очень высокую чувствительность (1 мкг/в пробе), он не получил широкого распространения из-за отсутствия надежного аппаратного оформления.

Возвращаясь к ограничению понятия «нефтепродукты» углеводородной фракцией, следует сказать, что отсутствие учета смолистых веществ, к которым относятся смолы и асфальтены, может приводить к большим погрешностям методики определения, особенно в случае систематических загрязнений экосистем. Как показали наши многолетние наблюдения, из-за большей, по сравнению с углеводородами, устойчивости к процессам деградации доля смолистых веществ в иных случаях может возрастать в водной среде до 30 %, в донных отложениях, например, портовых акваторий – до 90 % от общей концентрации нефтяных компонентов.

Поэтому для оценки реального уровня нефтяного загрязнения необходимо, помимо углеводородов, учитывать также смолистые вещества. Кроме того, следует иметь в виду, что при разработке предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в воде рыбохозяйственных водоемов необходимо учитывать влияние всей смеси нефтяных компонентов, а не только углеводородов.

Поскольку результаты определения УВ оптическими методами в значительной степени зависят от соответствия состава стандарта составу УВ,

присутствующих в исследуемых объектах, выбор стандартной смеси для градуировки используемых приборов относится к наиболее сложному и важному вопросу, определяющему адекватность получаемых результатов.

В настоящее время предложен широкий перечень отличающихся по составу стандартных образцов для определения углеводородов в природных и сточных водах. Большое количество стандартных образцов, используемых для градуировки приборов, часто приводит к получению существенно различающихся результатов анализа одних и тех же проб, в том числе при проведении межлабораторных сравнительных испытаний. Из-за использования разных стандартных образцов оценка нефтяного загрязнения конкретного водного объекта в одни и те же сроки по результатам анализа, получаемых лабораториями разных ведомств, может существенно различаться.

В АзНИИРХе регулярно (3 раза в год) на стандартных станциях проводится определение нефтяных компонентов в воде и донных отложениях р. Дон (от устья р. Северский Донецк до впадения в Таганрогский залив), Азовского и Черного морей (около 500 проб в год). При этом одновременно используются комплекс методик - комбинированный оптический и люминесцентный методы определения углеводородов и люминесцентный метод определения смолистых веществ.

Полученные данные по соотношению оптических характеристик углеводородов, выделенных из воды и донных отложений исследованных районов Азовского и Черного морей, свидетельствуют, что в результате процессов трансформации происходят существенные изменения между содержанием полициклических ароматических и алифатических углеводородов.

Значения отношений интенсивности люминесценции (I) к интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра (E) углеводородов, отделенных от смолистых веществ методом тонкослойной хроматографии, показывающих степень накопления более стойких к процессам деградации ПАУ, для донных отложений на порядки выше, чем для водной среды. Например, средние значения отношений I/E , рассчитанные для воды различных районов Азовского и Черного морей находились в пределах 0,6-1,35, для донных отложений – 20,5-798 [2]. Из этого следует, что для построения градуировочных графиков при анализе воды и донных отложений не могут быть использованы одни и те же стандартные образцы. При анализе донных отложений доля люминесцирующих соединений в стандартном образце должна быть существенно выше.

Все широко используемые в настоящее время методики определения уровня нефтяного загрязнения не решают проблему дифференциации нефтяных углеводородов и углеводородов, входящих в липидные фракции водных организмов, так называемых биогенных или естественных углеводородов. Этот вопрос в связи с практически повсеместным снижением нефтяного загрязнения приобретает все большую актуальность, так как в некоторых высокопродуктивных водоемах содержание биогенных углеводородов часто превышает предельно-допустимую норму, установленную для нефтепродуктов, что приводит к имитации нефтяного загрязнения исследуемого объекта.

Следует отметить, что синтез биогенных УВ, образующихся на огромных площадях, сопоставим со скоростью их утилизации, в связи, с чем биогенные углеводороды не только не оказывают вредного воздействия на морскую среду, а наоборот поддерживают её стабильность за счёт участия в сложных процессах экологического метаболизма в море. В отличие от биогенных, антропогенные углеводороды поступают на ограниченную площадь и в короткий промежуток времени, что неизбежно приводит к негативным экологическим последствиям. В исследуемых пробах обычно присутствует смесь углеводородов разного происхождения и по принятым критериям, рассчитываемым по данным газохроматографического анализа парафиновых углеводородов можно говорить только о преобладании тех или иных углеводородов, но не о количественном их содержании.

Список литературы

1. Лурье Ю.Ю. О методах определения нефтепродуктов в сточных и природных водах // Памятная записка о симпозиуме стран-членов СЭВ «Методы определения нефти и нефтепродуктов», «Применение сорбции и ионного обмена при анализе вод», М. март 1974. 40 с.
2. Павленко Л.Ф., Ларин А.А., Скороход И.А., Корпакова И.Г., Темердашев З.А. Особенности установления компонентного состава нефтяного загрязнения экосистем Азовского и Черного морей // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2012. № 4. С. 76-82.
3. Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф., Сойер В.Г., Шейченко Н.В. Комбинированный спектрофотометрический метод определения суммарного содержания нефтепродуктов // Тез. докл. XXVIII Всесоюз. гидрохим. совещ. 15-17 мая 1984, г. Новочеркасск. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. С. 15-16.
4. Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф., Сойер В.Г. Определение нефтепродуктов в водах по органическому углероду // Тр. советско-болг. сотр. «Методики анализа морских вод». – Л.: Гидрометеиздат. – 1981. С. 28-33.
5. Simard R.G., Hasegawa J., Bandaruk W., Headindton C.E. Infrared spectrometric determination of oil and phenol in water // Anal. Chem., 1951. №23.Р. 1384-1389.

СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МОЖАЙСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

Соколов Д.И.

МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, Dmitriy.Sokolov@yandex.ru

Один из наиболее важных показателей качества воды природных водоёмов – содержание в воде органических веществ (ОВ). Образование, трансформация, распад и минерализация ОВ сопровождаются существенными изменениями химического состава природных вод (газового состава, величины pH, концентрации минеральных биогенных веществ и микроэлементов).

В последнее десятилетие с развитием современных методов химического анализа появились достаточно точные методы определения общего содержания растворённого и взвешенного ОВ и даже его отдельных групп (хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, люминесцентная спектроскопия и ряд других). Однако, как правило, эти методы дороги, трудоёмки, требуют сравнительно больших затрат времени. Поэтому при ведении мониторинга на сети Гос-СанНадзора и в водоснабженческой практике по сей день основными остаются косвенные методы оценки содержания ОВ по показателям окисляемости и цветности воды, строго нормируемым для источников питьевого водоснабжения (СанПиН 2.1.4.1074-01, СанПиН 2.1.5.980-00). Эти методы – простые по исполнению и не требуют больших затрат, что очень важно при регулярном и массовом опробовании качества воды.

Можайское водохранилище – головной водоём москворецкого источника водоснабжения г. Москвы, важность изучения качества воды которого не вызывает сомнений. Наиболее полные и достоверные полевые наблюдения на водохранилище, включающие определение показателей содержания ОВ, проводились по программам «Балансовый год» в 1983/84 г. и с участием автора в 2012/13 г. На водохранилище проводили гидролого-гидрохимические съёмки по сетке русловых станций, равномерно распределённых по длине водоёма (в 1983/84 г. 5-7 опорных станций, в 2012/13 г. – 19 станций). В летний период 1984 г. выполнено 4 съёмки, летом 2012 г. – 5 съёмок, 2013 г. – 2 съёмки.

В ходе съёмок отбирали пробы воды на химический анализ (в 1984 г. – с шагом по глубине 2 м, в 2012/13 г. – на 2-5 горизонтах в зависимости от характера стратификации водной толщи). Пробы обрабатывали в химической лаборатории Красновидовской учебно-научной базы (УНБ) МГУ имени М.В. Ломоносова. Анализ включал определение бихроматной окисляемости (БО) арбитражным методом [6] в модификации А.П. Остапени [3], перманганатной окисляемости (ПО) методом Кубеля в кислой среде [2] и цветности воды (ЦВ) визуально по Pt–Co шкале.

Достаточно высокая точность определений БО, ПО, ЦВ, выполненных автором и другими сотрудниками химической лаборатории Красновидовской УНБ, а также эффективность использования этих косвенных показателей со-

держания ОВ при оценке качества воды, подтверждается наличием тесной связи между ними и содержанием в воде органического углерода $C_{\text{ОРГ}}$ (рисунок 1).

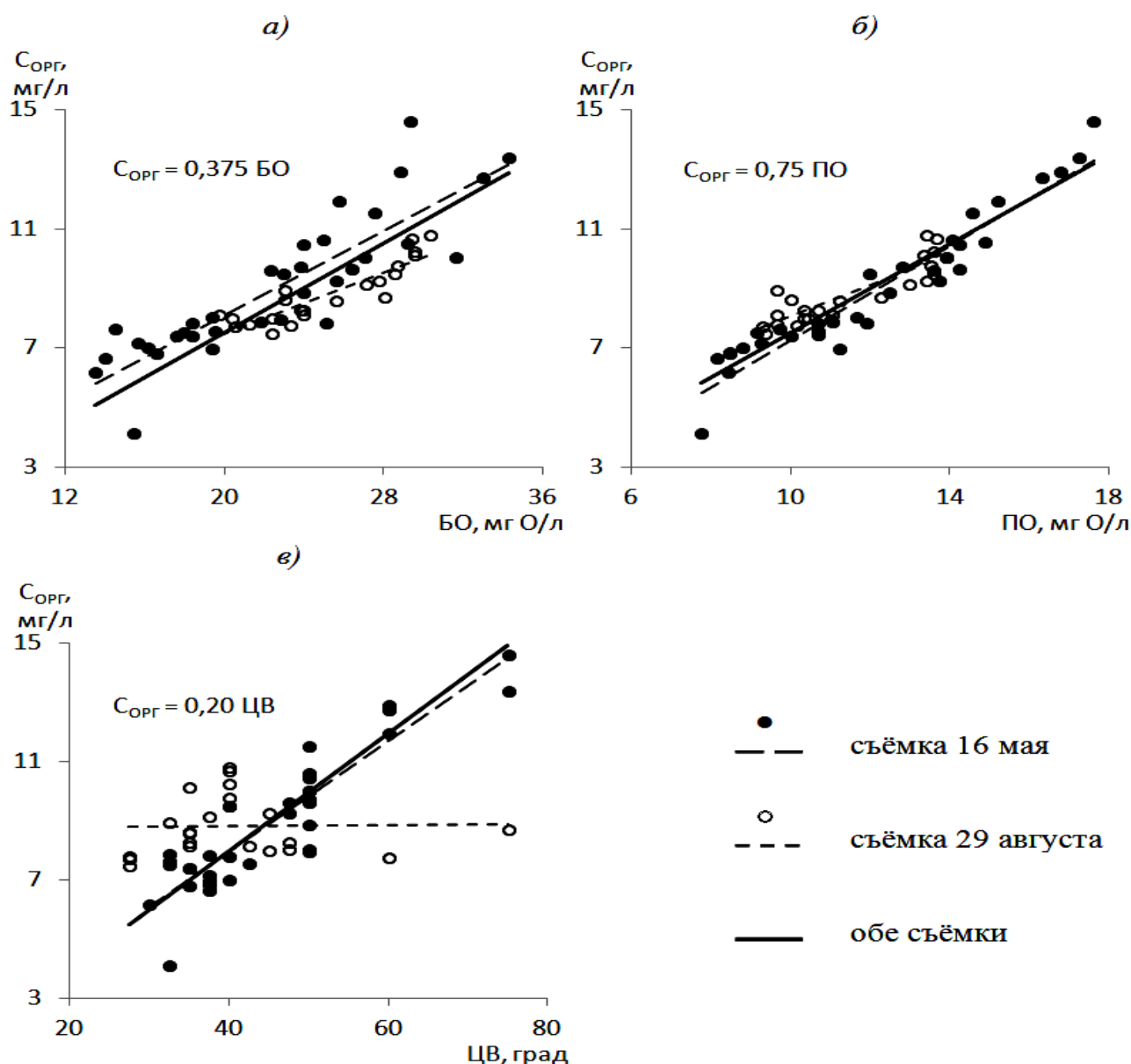


Рисунок 1 – Взаимосвязь $C_{\text{ОРГ}}$ с показателями БО (а), ПО (б), ЦВ (в) по данным съёмок Можайского водохранилища в 2012 г.

Эта связь получена по данным параллельного определения БО, ПО, ЦВ (в лаборатории Красновидовской УНБ) и содержания $C_{\text{ОРГ}}$ (в лаборатории ФГБНУ ВНИРО с использованием японского лабораторного анализатора общего органического углерода Shimadzu TOC-V CSH 2009 года выпуска) в пробах воды, отобранных во время двух съёмок Можайского водохранилища (16 мая и 29 августа 2012 г.), выполненных совместно сотрудниками МГУ и ВНИРО. Всего выполнено 56 парных определений БО– $C_{\text{ОРГ}}$ (34 в мае, 22 в августе), 57 определений ПО– $C_{\text{ОРГ}}$ (35 в мае, 22 в августе), 43 определения ЦВ– $C_{\text{ОРГ}}$ (21 в мае, 22 в августе).

Наиболее тесна взаимосвязь ПО с $C_{ОРГ}$ в мае и по данным обеих съёмок (рисунок 1 б). Взаимосвязь ЦВ и $C_{ОРГ}$ в мае также существенна (таблица 1), однако в августе такая связь отсутствует (рисунок 1 в), что, вероятно, связано с развитием в водоёме зоны аноксии (см. ниже). Взаимосвязь БО и $C_{ОРГ}$ также существенна, в августе она усиливается по сравнению со связью между ПО и $C_{ОРГ}$ (рисунок 1 а). Наибольший отброс точек от линии связи соответствует пробам из придонных горизонтов верхний водохранилища (завышение $C_{ОРГ}$) и на рейдовой станции (занижение $C_{ОРГ}$). Однако исключение этих точек из ряда не приводит к существенным изменениям тесноты связи.

Таблица 1 – Изменчивость значений БО, ПО (мг О/л), ЦВ (град Рт–Со), $C_{ОРГ}$ (мг/л) и параметры взаимосвязей между этими показателями в Можайском водохранилище в 2012 г.

	БО	ПО	ЦВ	$C_{ОРГ}$
Съёмка 16 мая				
Число измеренных значений, n	34	35	21	38
Средние значения	22,6	12,1	45	8,8
Диапазон изменений	16,3–34,3	7,8–17,6	30–75	4,1–14,6
Коэффициент корреляции с $C_{ОРГ}$, r	0,87	0,96	0,91	–
Съёмка 29 августа				
Число измеренных значений, n	22	22	22	24
Средние значения	25,1	11,4	40	8,7
Диапазон изменений	19,8–30,4	9,3–13,7	28–75	7,2–10,7
Коэффициент корреляции с $C_{ОРГ}$, r	0,89	0,88	нет связи	–
Обе съёмки				
Число измеренных значений, n	56	57	43	62
Средние значения	23,6	11,9	44	8,8
Диапазон изменений	16,3–34,3	7,8–17,6	28–75	4,1–14,6
Коэффициент корреляции с $C_{ОРГ}$, r	0,82	0,94	0,68	–

Если допустить, что современный метод определения $C_{ОРГ}$ наиболее точно характеризует содержание ОВ в водоеме, то сопоставим с ним достоверность оценки величины $C_{ОРГ}$ по полученным статистическим связям этой величины с результатами определения БО, ПО, ЦВ традиционными методами. По уравнениям, полученным по всем пробам обеих съёмок, рассчитаны ошибки оценки $C_{ОРГ}$ по значениям ПО и БО (таблица 2).

Таблица 2 – Ошибки $\Delta C_{ОРГ}$ оценки содержания $C_{ОРГ}$ по значениям БО, ПО

Оценка $C_{ОРГ}$ по значениям БО		Оценка $C_{ОРГ}$ по значениям ПО	
$\Delta C_{ОРГ}$, мг/л	повторяемость, %	$\Delta C_{ОРГ}$, мг/л	повторяемость, %
<0,2	26%	<0,5	39%
0,4–0,6	50%	0,5–1,5	48%
>1,0	<7%	>2,0	<5%

Режим окисляемости и цветности воды в Можайском водохранилище в летний период по данным съёмок 1984, 2012, 2013 гг. характеризуется следующими закономерностями.

Главный источник аллохтонного ОВ – речные воды, для которых характерно максимальное содержание ОВ в периоды повышенного стока, поэтому основное поступление вод с повышенной окисляемостью и цветностью в летний период происходит во время паводков. Так, в июле 1984 г. на притоках Можайского водохранилища прошёл паводок, принёсший воды, по значениям БО, ПО и ЦВ (более 30 мг О/л, 15 мг О/л и 75 град соответственно) превосходящие волну половодья. За период с 24 июля по 20 августа на реках, питающих водохранилище, прошёл ещё один крупный паводок, отличавшийся столь же высокими значениями окисляемости и цветности (ЦВ превышала 80 град Pt-Co). Измерениями на притоках 18 июня 2012 г. зафиксированы значения ЦВ более 90 град Pt-Co, ПО более 23 мг О/л и БО около 40 мг О/л.

По мере прохождения водохранилища речные водные массы подвергаются трансформации под действием внутриводоёмных процессов самоочищения, и показатели ПО и ЦВ снижаются (преобладающим фактором становится сорбция аллохтонных ОВ на почвенных взвесах, которыми богаты мутные воды паводков, а также последующая седиментация в условиях замедлившегося водообмена) [5].

Исключение для ПО составляют периоды, следующие за интенсивным цветением водоема, когда рост ПО можно объяснить разложением части лабильного ОВ до трудноокисляемых форм.

Для ЦВ исключение составляет период летней аноксии, когда может происходить заметное увеличение ЦВ в придонных горизонтах (до 70 град в июле-августе 1984 г. и до 120 град в августе 2012 г., хотя приток столь высокоцветных вод в эти периоды отсутствовал). При этом в 2012 г. в большинстве проб воды из гипolimниона отмечали нулевое содержание кислорода и стойкий запах сероводорода. Следует предположить, что в бескислородных условиях на оптический показатель ЦВ могло влиять восстановление из донных отложений соединений железа и марганца, придающих воде тёмную окраску [1].

Величина БО как показатель суммарного содержания ОВ, включая автохтонное, отличается более сложным режимом с точки зрения внутриводоёмной трансформации. Особенно отчётливо это заметно в 1984 г., когда майская съёмка проведена в момент цветения диатомовых водорослей (общая биомасса достигала 2,5 мг/л), в июне – в фазу «чистой воды», а в июле – во время интенсивного цветения пиропитовых водорослей (их общая биомасса превышала 20 мг/л) [4]. Чередование периодов активного продуцирования биотой свежего ОВ и последующей деструкции водорослей, осаждения детрита и соосаждения с взвесью части растворённых в воде продуктов его бактериального разложения обусловило значительную амплитуду колебаний БО. Повышение значений БО во время майского «цветения» диатомовых составило в приплотинном районе водохранилища 6–8 мг О/л (с 12–14 до 18–22 мг О/л), в центральном – 3–5 мг О/л (с 14–15 до 17–20 мг О/л). В июне значения БО уменьшились в среднем на 7 мг О/л

(в верховьях с 21 до 14, в центральной части с 18–20 до 12–14, в приплотинной – с 17–21 до 10–12 мг О/л). На пике развития пирофитовых значения БО возросли в верховьях водохранилища и эпилимнионе до 30–40 и 40–50 мг О/л соответственно, в гипolimнионе – с 10–14 до 17–28 мг О/л.

Автор выражает благодарность сотрудникам ВНИРО зав. лаб., к.г.н. Н.М. Лапиной, в.н.с., к.б.н. А.И. Агатовой, с.н.с., к.г.н. С.А. Лапину за предоставленные результаты лабораторного анализа воды для статистических расчетов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №13-05-00137а и №15-05-06108а.

Список литературы

1. Мартынова М.В. Донные отложения как составляющая лимнических экосистем. М.: Наука, 2010. 256 с.
2. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. 3-е изд. СПб: «Крисмас+», 2004. 248 с.
3. Остапеня А.П. Полнота окисления органического вещества водных беспозвоночных методом бихроматного окисления // Докл. АН БССР, 1965. Т. 9. Вып. 4. С. 273–276.
4. Сахарова М.И., Левшина Н.А. Многолетние исследования сезонной динамики планктонного сообщества в пелагиали Можайского водохранилища // Экологические исследования в г. Москве и Московской области. Состояние водных экосистем. М., 1992. С. 145–149.
5. Соколов Д.И. Изменение окисляемости и цветности воды под влиянием водохранилища // Вестник Московского университета. Серия 5: География. 2013. № 6. С. 9–15.
6. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. Изд. 2-е, исправленное. М.: «Химия», 1973. 376 с.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПАРОФАЗНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Тамбиева Н.С., Михайленко О.А., Андреев Ю.А.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, o.mikhaylenko@rambler.ru

Летучие органические вещества (ЛОВ) – это группа загрязняющих веществ, определение которых вызывает наибольшее затруднение в анализе вод, связанных как с низким уровнем их содержания и многокомпонентностью состава вод, так и высокой летучестью. К ЛОВ относятся органические соединения различных классов, существенно отличающиеся температурами кипения, молекулярными массами, растворимостью в воде, но общим свойством которых является высокая способность (легкость) перехода в паровую фазу через границу раздела фаз [4, 7].

В первую очередь к ним относятся углеводороды: низшие алифатические и ароматические. Многие из этих соединений негативно влияют на окружающую среду, причем они не только вызывают «истощение» озонового слоя, но также загрязняют водную поверхность земли. Большинство летучих ароматических углеводородов (ЛАУ) оказывают токсическое и раздражающее действие, придают воде и гидробионтам неприятный запах и вкус, поэтому их содержание в природных и питьевых водах довольно жестко нормируется (например, ПДК рыбохозяйственного значения для этилбензола и бензола 0,001 и 0,5 мг/дм³, соответственно, а для хозяйственно-питьевого – 0,002 и 0,001 мг/дм³, соответственно). Некоторые из них обладают канцерогенными свойствами (бензол, стирол). Из алифатических углеводородов нормируется гексан (ПДК рыбохозяйственного значения 0,5 мг/дм³).

Низшие алифатические и ароматические углеводороды могут попадать в воду как индивидуальные вещества (сточные воды химической, лакокрасочной промышленности, производство органического синтеза и др.) и как ингредиенты фракций нефти. К числу основных классов углеводородов, входящих в состав нефтепродуктов относятся: парафиновые (нормальные и разветвленные), нафтеновые, ароматические – моноциклические (бензол и его гомологи), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и нафтоароматические, твердые углеводороды (более C₁₆).

Группа нефтепродуктов (НП), включающая в себя легкие алифатические и ароматические углеводороды, отнесена к углеводородной бензиновой (газолиновой) фракции. Также выделена подгруппа углеводородов, которую называют БТЭК-группой (она содержит бензол, толуол, этилбензол и *о*-, *м*-, *п*-ксилолы). Содержание БТЭК в поверхностных, грунтовых водах и питьевой воде колеблется от доли микрограммов в литре до более высоких концентраций. Случайные выбросы, утечка нефти и нефтепродуктов могут привести к более высокому содержанию БТЭК как в грунтовых, так и поверхностных водах [7].

Вопрос учета летучих углеводородов (и низших алифатических, и группы БТЭК) при определении нефтепродуктов на сегодняшний день остается актуальным. В связи с тем, что метод анализа основан на извлечении их из воды экстракцией с последующим упариванием экстракта, даже при мягких условиях концентрирования происходит потеря летучих углеводородов до C_{14} [6, 9].

Согласно данным [11] содержание таких летучих углеводородов может составлять до 50 % (в среднем около 30 %) от общей суммы углеводородов в различных водных объектах, и эта часть нефтепродуктов остается не учтенной и не изученной.

Разработанные авторами газохроматографические методики определения ЛОВ с использованием статического варианта анализа равновесного пара (АРП) [7, 9] позволили не только приблизиться к вопросу учета летучих углеводородов при изучении содержания нефтепродуктов, но и их количественному определению, а также идентификации, распределению, поведению и возможности выявления соотношения летучих углеводородов к определяемым нефтяным компонентам.

Применение фотоионизационного детектора (ФИД) в анализе низших алифатических (C_5 - C_{12}) и ароматических углеводородов обеспечивает высокую чувствительность и экспрессность метода. ФИД – идеальный селективный детектор для капиллярной газовой хроматографии, с которым в качестве газ-носителя можно использовать даже воздух. Поэтому ФИД может применяться в портативных хроматографах (и газоанализаторах), которые могут быть использованы в полевых условиях [4].

Отбор проб на водном объекте осуществляют непосредственно во флаконы для парофазного анализа, что сводит к минимуму потери летучих углеводородов, герметизируют флакон, и проводят АРП [7] либо в лабораторных условиях, либо в полевых при наличии портативного хроматографа. Авторами предложены несколько вариантов проведения хроматографического разделения группы ароматических углеводородов в зависимости от поставленных задач исследования. Полное разделение летучих ароматических углеводородов (особенно трудно разделяемых этилбензола и *m*-, *n*-ксилолов) достигается на капиллярной колонке с сильнополярной фазой FFAP (BP-21).

По качественному составу летучих углеводородов можно судить об источнике их попадания в воду. Если в пробе одновременно или в большей части присутствуют бензол, толуол, этилбензол, ксилолы и другие ароматические, а также алифатические углеводороды – налицо нефтяное загрязнение.

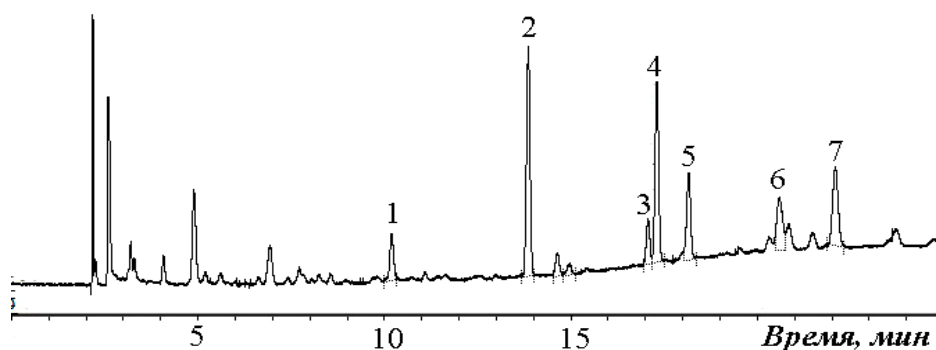
Результаты определения ряда ЛАУ в различных водах представлены в таблице 1.

Одновременный отбор проб воды для определения НП и летучих углеводородов, а также их анализ, позволит учитывать теряемую при упаривании экстрактов часть углеводородов, а также выявить количественное соотношение между летучей фракцией и определяемыми нефтепродуктами.

Таблица 1 – Результаты определения ЛАУ в воде

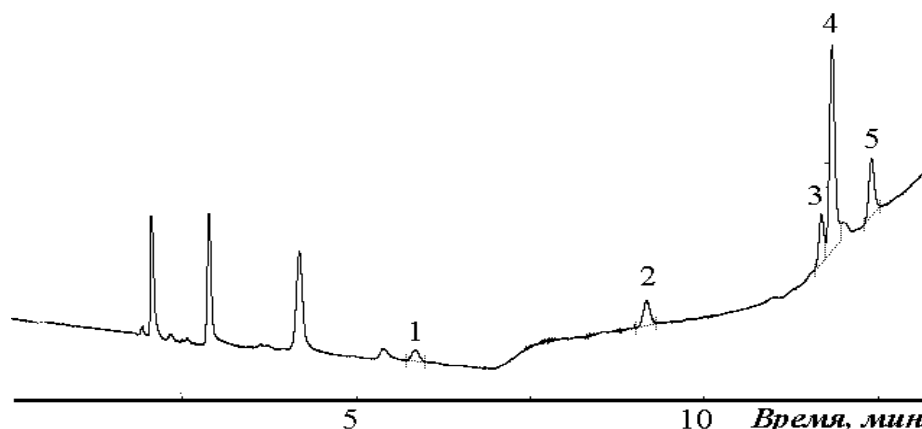
Место отбора пробы	Концентрация ЛАУ, мкг/дм ³				
	Бензол	Толуол	Этилбензол	Ксилолы	Кумол
р. Белая (Башкирия), г. Салават	0,1-0,7	0,2-53	-*	0,1-13	0,1-13
р. Дон, г. Ростов-на-Дону	0,1-0,2	0,1-0,2	-	-	-
р. Дон, г. Азов	0,11	0,48	0,082	0,082-0,19	-
р. Мертвый Донец	2-3	0,5-1,0	-	-	0,5-1,0
р. Мзымта, п. Красная поляна	2-14	0,04-0,07	-	0,12-0,40	-
р. Мзымта, п. Казачий брод	0,03-0,05	0,03-0,07	0,01-0,09	0,04-0,40	-
Подземные воды	1-30	2-31	-	0,5-26	-
*- не обнаружено					

На рисунках 1 и 2 представлены хроматограммы равновесного пара р. Дон (г. Азов, район порта) и р. Мзымта (г. Сочи, п. Казачий брод) с типичными представителями нефтяного загрязнения.



1 – бензол (0,11 мкг/л), 2 – толуол (0,48 мкг/л), 3 – этилбензол (0,082 мкг/л), 4 – п,м-ксилол (0,38 мкг/л), 5 – о-ксилол (0,18 мкг/л), 6 – пропилбензол (0,22 мкг/л), 7 – 1,2,4 – триметилбензол (0,29 мкг/л)

Рисунок 1 – Хроматограмма равновесного пара р. Дон, г. Азов



1 – бензол (0,05 мкг/л), 2 – толуол (0,06 мкг/л), 3 – этилбензол (0,08 мкг/л), 4 – п,м-ксилол (0,29 мкг/л), 5 – о-ксилол (0,12 мкг/л)

Рисунок 2 – Хроматограмма равновесного пара р. Мзымта, п. Казачий брод

АРП имеет ряд преимуществ: малый объем пробы воды, отбираемой на анализ, простота метода, его экспрессность и экономичность (из реактивов в анализе необходим только сульфат натрия) – выгодно отличают этот вид анализа от более трудозатратного метода определения нефтепродуктов. Более того, определение группы БТЭК и летучей фракции низших парафинов дает возможность при возникновении аварийной ситуации оперативно выявить зону нефтяного загрязнения, при необходимости оконтурить её, проследить за распределением летучей фракции по акватории или глубине и т.д., особенно при использовании портативного хроматографа.

Список литературы

1. Андреев Ю.А., Боева Л.В., Тамбиева Н.С. «Парофазное газохроматографическое определение в воде летучих органических соединений различных классов при их совместном присутствии» // Материалы XXX Юбилейного гидрохимического совещания 19-21 сентября 2005 г. «Достижения и перспективы гидрохимической науки на рубеже веков». Ростов-на-Дону: ГУ Гидрохимический институт, 2007 г. – С. 190-199.
2. Боева Л.В., Тамбиева Н.С., Михайленко О.А., Андреев Ю.А. Определение летучих органических веществ в воде // Тезисы докладов международной научной конференции по региональным проблемам гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Казань, 2012. С. 250-251.
3. Винников Ю.Я., Тамбиева Н.С. Количественная характеристика летучести органических веществ природных вод /Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. - Л.: Гидрометеиздат, 1987. – С. 117-127.
4. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 752 с.
5. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. – Ростов-на-Дону: «НОК», 2008. – 222 с.
6. Ноллет Лео М.Л., Де Гелдер Лин С.П. (ред.) Анализ воды. Справочник: пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. – Спб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 920 с.
7. РД 52.24.473-2012. Массовая концентрация летучих ароматических углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону.: ООО Виразж, 2012. 30 с.
8. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1. / Ростов-на-Дону, «НОК», 2009 г. С. 733-745.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 2. / Ростов-на-Дону, Издательство Южного Федерального Университета, 2012 г. С. 6-74.
10. Страдомская А.Г. Методико-методологические проблемы исследования нефтепродуктов в поверхностных водах // Защита речных бассейнов, озер и эстуариев от загрязнений / СССР-США.-Л.: Гидрометеиздат, 1989. С. 126-135.

Раздел 6

МЕТОДЫ БИОИНДИКАЦИИ И БИОТЕСТИРОВАНИЯ В МОНИТОРИНГЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЭКОСИСТЕМ МОРСКИХ ВОДОЕМОВ НА ОСНОВЕ ФЛУОРИМЕТРИИ АБОРИГЕННЫХ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Афанасьев Д.Ф.*, Цыбульский И.Е.*, Морозова М.А.*, Ларин А.А.*,
Сазыкина М.А.**

* *Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства*
г. Ростов-на-Дону, riasfp@aanet.ru

** *Научно-исследовательский институт биологии Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону, niib.sfedu.ru*

С целью разработки метода оценки качества водной среды с использованием аборигенных микроводорослей, адаптированных к условиям естественных морских водоемов, из воды экологически чистых районов Азовского и Черного морей методами многократных разведений и пересевов было выделено 5 альгологически и бактериологически чистых культур отдельных видов зеленых и сине-зеленых водорослей.

Для выделения микроводорослей апробировано 10 различных питательных сред со специально подобранным составом и отобрано 4 оптимальные среды. Оптимальные условия для содержания в культуре выделенных видов водорослей включают культивирование на питательных средах Тамия, Ягужинского, Гусевой и Уолна при температуре 25 °С, интенсивности освещения 2500 лк (лампы дневного света) и периодическом перемешивании. Комплексная стерилизация (обработка антисептиками (0,1 % фенол и 1 % этиловый спирт), антибиотиками (левомецетин (50 мкг/мл), ампициллин (50 мкг/мл)), фунгицидом (нистатин (25 мкг/мл)) и облучение ультрафиолетовым светом позволила получить бактериологически чистые культуры для биофизических и токсикологических исследований.

На основании изучения спектральных характеристик выделенных микроводорослей и оценке чувствительности к стандартным токсикантам предложена методика биотестирования компонентов среды по изменению интенсивности флуоресценции в фиолетовой и сине-фиолетовой областях спектра.

По результатам исследований чувствительности всех выделенных культур микроводорослей к действию стандартных токсикантов – бихромату калия, сульфату меди (концентрации от 0.0001 до 100 мг/л) и фенолу (5-1500 мг/л) отобраны перспективные для биотестирования виды водорослей *Scenedesmus apiculatus* и *Snowella rosea*.

Как показали исследования спектров, максимумы поглощений *Scenedesmus apiculatus* в ультрофиолетовой, фиолетовой и сине-фиолетовой областях спектра

находятся при 220, 234 и 288 нм, эмиссии - при 325-366 нм. Для *Snowella rosea* максимумы эмиссии определены в области 340-440 нм в зависимости от спектральной области возбуждающего флуоресценцию света (220, 288 и 340 нм).

Сравнение чувствительности выделенных водорослей с чувствительностью биолюминесцентных бактерий *E.coli* PT-5, *Ph. phosphoreum* (Cohn) Ford и выделенных нами ранее штаммов аборигенных бактерий *Vibrio fischeri* ВКПМ В-9579 и *Vibrio fischeri* ВКПМ-9580 показало, что по средним значениям ЕС₅₀ *Scenedesmus apiculatus* и *Snowella rosea* чувствительней к фенолу в 25-60 раз, проявляют аналогичную чувствительность к K₂Cr₂O₇, но уступают по чувствительности к CuSO₄.

Испытание метода биотестирования воды и донных отложений, отобранных в районе с высоким антропогенным загрязнением (морской порт) с использованием *Scenedesmus apiculatus* в качестве биосенсора позволило (по изменению интенсивности флуоресценции $\lambda_{\text{эмисс.}}$ 325-366 нм) установить токсичность проб воды и донных отложений. При этом значения индекса токсичности для проб воды (0-2 балла) были ниже, чем для экстрактов донных отложений (2-3 балла) и в ряде случаев коррелировали с содержанием в пробах поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов и фенола.

В целом высокая чувствительность выделенных культур водорослей к испытанным токсикантам и апробация метода биотестирования на основе *Scenedesmus apiculatus* в акватории Черного моря свидетельствуют о перспективности использования выделенных культур микроводорослей для определения токсичности компонентов среды морских водоемов в условиях комплексного антропогенного загрязнения.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И КАЧЕСТВА ВОДЫ РЕКИ ВЕЛИКОЙ ПО ФИТОПЛАНКТОНУ

Афони́на Е.А., Трифо́нова И.С.

Институт озера́ведения РАН, Санкт-Пете́рбург, Росси́я, katerina.sil@mail.ru

Река Великая - важнейший водоем Псковской области и основной приток Псковско-Чудского озера, относится к бассейну р. Нарвы и в целом к бассейну Балтийского моря. Территория бассейна расположена на северо-западе Русской равнины в пределах Прибалтийской низменности. Река берет начало из озера Малый Вяз на юге области и впадает в Псковское озеро на севере, образуя обширную дельту. В верхнем течении на протяжении 124 км река проходит через систему озер, соединенных протоками (Природа..., 1974). По ее берегам располагаются города Опочка, Остров, Псков и другие населенные пункты. Река имеет большое значение для водоснабжения городов региона и рекреации. На всем протяжении она подвергается значительному антропогенному воздействию, что оказывает влияние на ее экосистему и качество воды. Основными источниками загрязненных сточных вод, сбрасываемых в реки, являются предприятия жилищно-коммунального хозяйства и агропромышленного комплекса.

Целью работы было выявить особенности таксономического состава, сезонную динамику структуры и биомассы фитопланктона р. Великой и оценить экологическое состояние реки и качество ее вод по состоянию фитопланктона. Материалом для работы послужили количественные пробы фитопланктона, собранные в 2011-2012 годах на 19 станциях на всем протяжении р. Великой раз в 3 месяца с мая по октябрь. Параллельно на исследованных участках отбирали пробы для гидрохимического анализа воды.

Вода р. Великой относится к гидрокарбонатному классу, группе кальция, со средней минерализацией 151–343,5 мг/л. Вода характеризуется повышенной цветностью, изменяющейся вниз по течению и по сезонам от 8 до 120°. На протяжении реки рН колеблется в пределах 7,56–8,63. Содержание кислорода высокое, но вниз по течению снижается от 13,89 до 7,2 мг/л, перманганатная окисляемость, напротив, возрастает от истока к устью (0,8–34,8 мгО₂/л). БПК₅ варьирует в пределах 0,2–3,0 мг О₂/л и наибольших значений достигает в истоке реки в озере Б. Вяз и нижнем течении. Удельная электропроводность (179–397 мкСм/см) и сумма ионов увеличиваются вниз по течению. Содержание общего фосфора изменяется от 0,02 до 0,06 мг/л, общего азота от 0,08 до 1,5 мг/л, возрастая вниз по течению реки, и, как правило, от весеннего сезона к осеннему. По содержанию органического вещества (БПК₅) и биогенных элементов воды реки Великой можно считать мезотрофными (OECD, 1982) и только в нижнем течении у Пскова – эвтрофными.

За период исследований в альгофлоре реки Великой идентифицировано 463 вида (511 таксонов) водорослей, принадлежащих к 8 отделам. По числу видов наиболее разнообразны Bacillariophyta – 212 таксонов (41,5 %), Chlorophyta – 161 (31,5 %) и Cyanophyta – 56 (11 %). Таксономический состав фитопланкто-

на р. Великой можно охарактеризовать как диатомово-зеленый со значительным участием синезеленых водорослей. Весной наиболее разнообразны диатомовые водоросли, в летний период увеличивается разнообразие зеленых и синезеленых, диатомовые представлены в основном пеннатыми диатомеями. В осеннее и зимнее время разнообразие всех отделов снижается. Число таксонов на разных станциях изменялось от 76 до 222. В отличие от многих европейских рек таксономическое разнообразие фитопланктона р. Великой максимально в истоке реки, значительно снижается в среднем течении и затем увеличивается по направлению к устью. Основными факторами формирования таксономического разнообразия являются влияние озер и зарегулирование. На станциях ниже плотин ГЭС и после порогов происходит сокращение числа видов и изменение таксономической структуры фитопланктона.

Биомасса фитопланктона за период наблюдений изменялась от 0,02 до 2,42 мг/л. Наибольшие значения отмечены в верхнем течении реки, где большое влияние оказывает фитопланктон озер, в среднем течении биомасса снижается и затем увеличивается в нижнем течении (рисунок 1). Зарегулирование стока приводит к увеличению биомассы фитопланктона выше плотин и к ее снижению после прохождения плотин и на порогах. Весной на всех станциях по биомассе преобладают диатомовые водоросли. Летом пространственное распределение биомассы отличается большей неоднородностью. На станциях верхнего и среднего течения доминируют синезеленые, криптофитовые, динофитовые и зеленые водоросли. Осенью биомасса на большинстве станций снижается, но высокие значения сохраняются в верхнем течении.

В сезонной динамике биомассы фитопланктона нижнего течения р. Великой выявлено 2–3 пика: в конце мая – начале июня, в июле и в августе, что характерно для мезотрофного типа вод (Трифенова, 1982). Наименьшая биомасса отмечена весной и поздней осенью 0,02–0,05 мг/л. При сравнении данных 2011–2012 гг. с исследованиями 1986 г. (у городов Опочка и Псков) отмечено увеличение биомассы и таксономического разнообразия фитопланктона, а также смена доминантов (о-β-мезосапробов) на виды, предпочитающие α-, и α-β-мезосапробные условия, что указывает на изменение экологического состояния реки.

Значительная часть таксонов водорослей, найденных в р. Великой являются индикаторами загрязнения воды органическими веществами по системе Пантле и Букк в модификации Сладечека (Sládeček, 1973). На всех участках реки доминируют β-мезосапробы: от 23 до 68 видов на станции, что составляет 39 – 53 %. Индикаторы промежуточной зоны загрязнения (о-β-мезосапробы и β-о-мезосапробы) занимают второе место и особенно разнообразны в верхнем течении и на участке выше Шильской ГЭС. Число показателей чистых вод (х-, х-о-сапробов и о- сапробов) невысокое (1,5 – 13,8 %). В районе д. Юшково (ст. 2), у турбазы Алоль (ст. 4), у д. Селихново (ст. 10) и д. Крюки (ст. 11) отмечено наибольшее количество β-α-мезосапробов и α-β-мезосапробов (10,6 – 12,3 %).

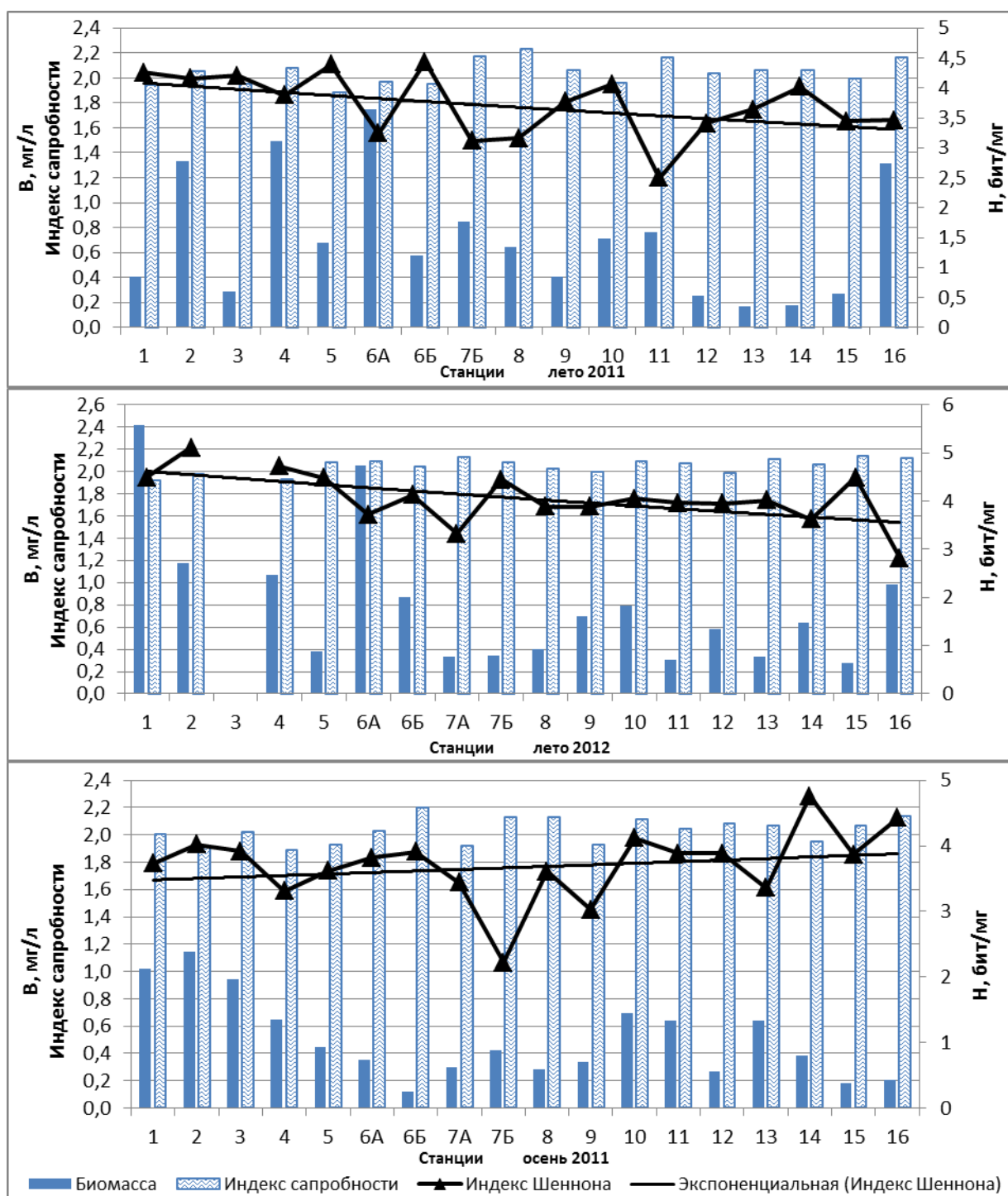


Рисунок 1 – Биомасса фитопланктона (V), индексы сапробности и индексы разнообразия Шеннона-Уивера (H) на исследованных участках р. Великой в 2011 и 2012 гг.

На всех станциях встречаются о-α-мезосапробы, число которых было большим у д. Крюки (7,7 %). Доля индикаторов высокого загрязнения вод (α- и α-р-сапробы) варьирует на разных станциях от 7,4 % до 15,4 %, причем, α-р-сапробы встречены только на 4-х участках реки: у д. Большой Вяз (ст. 1), г. Опочка (ст. 8), д. Барабаны (ст. 9), д. Селихново (ст. 10). В г. Опочка и д. Селихново расположены несколько молокозаводов, сточные воды которых, а так-

же сточные воды объектов ЖКХ города оказывают антропогенное воздействие на воды реки. Максимальное число α - и α -р-сапробов отмечено в районе д. Крюки (15,4 %) и д. Барабаны (14,3 %), расположенных ниже загрязняемых станций 8 и 10. Весной 2011 г. наибольшие значения индекса сапробности отмечены в устьевом участке (2,1), наименьшие – на станциях в верхнем и среднем течении реки (ст. 1 – 1,8; ст. 5 – 1,8) (рисунок 1). В среднем течении в районе станций 8, 11 и 12 довольно высокие индексы указывают на антропогенное загрязнение. В районе ст. 8 находился молочный завод, стоки с которого поступали в реку, а также негативное воздействие оказывают канализационные сбросы г. Опочка.

Согласно значениям индекса сапробности наибольшее антропогенное влияние испытывают три станции в нижнем течении реки у г. Пскова, что также может объясняться сбросом бытовых сточных вод и влиянием загрязняемых притоков (р. Череха, р. Пскова).

Как правило, бóльшие значения индекса сапробности отмечены на участке выше плотины, ниже плотины сапробность немного уменьшается. Наибольшее значение индекса в среднем течении отмечено на ст. 8 – 2,2, что объясняется антропогенным влиянием (сбросы молокозавода). Здесь отмечены эвгленовые водоросли (*Euglena viridis* Ehr., *Phacus curvicauda* Swir.), способные к миксотрофному питанию и указывающие на увеличение содержания органических веществ. Осенью в верхнем течении наибольшие значения индекса сапробности (2,0) отмечены на ст. 1 и 3, что связано с продолжением вегетации фитопланктона в озерах и увеличением биомассы. В среднем течении высокий индекс зарегистрирован на станциях ниже плотин Шильской и Максютинской ГЭС (2,2; 2,13). В нижнем течении индекс увеличивался от 1,95 (выше г. Пскова) до 2,14 (в устьевом участке), т.е. прослеживается тенденция увеличения индекса вниз по течению реки, при этом, наибольшие значения достигаются летом.

Индекс разнообразия Шеннона-Уивера (Одум, 1975), рассчитанный по биомассе фитопланктона, изменялся в пределах от 2,2 до 5,1 бит/мг (рисунок 7). Средние значения индекса в 2011 г. составляли $3,72 \pm 0,53$ бит/мг, а в 2012 – $4,06 \pm 0,54$ бит/мг. Наибольшие значения отмечены летом на станциях верхнего течения (ст. 2, ст. 5), где доминировали диатомовые, зеленые и эвгленовые, и ниже зарегулированных участков (ст. 6Б, 7Б), где преобладали зеленые, криптофитовые и динофитовые водоросли. В осенний период высокий индекс наблюдался в среднем течении (ст. 10), где доминировали синезеленые, диатомовые, криптофитовые, и в нижнем течении (ст. 14, 16), при развитии диатомовых и криптофитовых. В целом, летом прослеживался тренд снижения индекса от истока к устью, а осенью, напротив, его увеличения.

По концентрации биогенных элементов на некоторых станциях р. Великая относится к категории загрязненных вод (Оксиюк и др., 1993). Так содержание аммонийного азота увеличивается весной и осенью и превышает 0,5 мгN/л. На станции ниже г. Пскова иногда наблюдается превышение по нитритному и нитратному азоту. По показателям общего азота, минерального и общего фосфора вода относится к классу удовлетворительной чистоты, и на некоторых станциях

верхнего и среднего течения – к классу чистых вод. По содержанию биогенных элементов и хлорофилла «а» (0,2 до 7,2 мг/ м³) р. Великую можно отнести к мезотрофному типу вод (OECD, 1982), а по уровню биомассы фитопланктона – к олиго-мезотрофному (Трифенова,1990).

В целом, по соотношению видов-индикаторов сапробности р. Великую можно отнести к категории умеренно загрязненных. Преобладают β-мезосапробы. Наличие видов с широкой экологической валентностью, способных существовать как в чистых, так и в загрязненных водах, указывает на процессы самоочищения, происходящие в реке. Индикаторы чистых вод занимают третье место среди сапробионтов.

Средняя величина индекса сапробности за 2011 г. составляла 2,0±0,1, таковой же она была и летом 2012 г. Наибольшие значения достигаются летом. Распределение индексов по течению реки имеет тренд увеличения от истока к устью. По значениям индекса сапробности воды реки можно охарактеризовать как воды удовлетворительной чистоты (3 класс качества), с изменением разряда качества от «достаточно чистой» до «слабо загрязненной».

По содержанию биогенных элементов и хлорофилла «а» (ср. 2,3 мг/м³) р. Великую можно отнести к мезотрофному типу вод, а по уровню биомассы фитопланктона (ср. 0,7 мг/л) и первичной продукции (ср. 0,5 мгО₂/л сутки) – к олиго-мезотрофному. Воды реки занимают промежуточное положение между 3-м и 4-м классом качества: от «слабо загрязненных» до «умеренно загрязненных».

Список литературы

1. Афонина Е.А. Структура и динамика фитопланктона реки Великой.– Автореф. канд. дисс. СПб, 2014. 23 с.
2. Водоросли. Справочник. /под ред. Вассер С.П., Кондратьева Н.В., Мясук Н.П. и др. Киев.: Наукова думка, 1989. 608 с.
3. Оксий О.П., Жукинский В.Н., Брагинский Л.П. и др. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши// Гидробиол. журн. 1993.Т.29. №3.С.42-76
4. Силеенкова Е.А. Таксономический состав и экологическая характеристика водорослей реки Великой (Псковская область) // Бот. журн. 2013. Т.98. №9. С. 1073–1084.
5. Силеенкова Е.А. Сапробиологическая оценка состояния р. Великой по составу альгофлоры // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем. Тезисы докладов II Междунар. конф. СПб., 2011. С. 149.
6. Трифенова И.С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона. Л.: Наука, 1990. 184 с.
7. OECD, 1982, Eutrophication of waters, monitoring, assessment and control/ Vollenweider R.A. (ed.), OECD, Paris,154 pp.
8. Sladeczek V. System of water quality from the biological point of view // Archiv Hydrobiol. Ergebnisse der Limnologie. 1973. Ht. 7. S.1-218.

АСПЕКТЫ МЕТОДОЛОГИИ ОЦЕНКИ ЭКОТОКСИЧНОСТИ МАЛЫХ РЕК ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА

Бакаева Е.Н.^{1,2,3}, Никаноров А.М.^{1,2,3}, Игнатова Н.А.^{1,2}

¹ИВП РАН, Гидрохимический отдел, Ростов-на-Дону, rotaria@mail.ru

²ФГБУ "Гидрохимический институт", г. Ростов-на-Дону, ignatse@gmail.com

³ИНоЗ, Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

В последние годы резко возрос интерес к ресурсам малых рек, являющихся верхними звеньями речных систем, которые формируют главные водные артерии, предопределяя их экологическую чистоту.

К категории малых рек относятся водотоки с площадью водосбора до 2 тыс. км² и средним многолетним расходом воды до 5 м³/сут. за период низкого стока. В Российской Федерации насчитывается 2,5 млн. малых рек и ручьев, на берегах которых проживает значительная часть населения России.

Сток малых рек в настоящее время значительно сократился. Многие малые реки оказываются на пороге исчезновения: мелеют, становятся несудоходными, ухудшается качество их вод. С одной стороны уменьшение глубин рек – естественный процесс, связанный с перераспределением донных отложений, с другой – результат воздействия многообразной деятельности человека. К сожалению, антропогенный прессинг превалирует, сокращая время деградации малых рек. В связи с этим у малых рек, вплотную приближенных к мощным потребителям, снижен потенциал самоочищения. Повсеместно отмечается их умирание, появление и усиление процессов эвтрофикации и токсификации в связи со строительством, изъятием воды из рек на орошение, промышленные и бытовые нужды, откачиванием подземных вод, падением уровня грунтовых вод, сбросом отходов сельскохозяйственного и промышленного производства и накоплением в донных отложениях опасных биогенных химических загрязнений.

Одним из видов воздействия на водные экосистемы является добыча полезных ископаемых, в том числе угольная промышленность. На протяжении многих лет Восточный Донбасс, расположенный на западе Ростовской области, является одним из наиболее проблемных в экологическом отношении регионов Российской Федерации. Он охватывает территории Белокалитвенского, Красносулинского, Октябрьского, Каменского и Родионово-Несветайского административных районов. Природный комплекс здесь подвергается интенсивному техногенному воздействию. Основной вклад в осложнение экологической ситуации вносят предприятия угольной промышленности [3]. Начатая в 1994 году реструктуризация угольной отрасли была вызвана необходимостью перехода к рыночной экономике. Одна из целей реструктуризации заключалась в социальном и экологическом оздоровлении угледобывающих регионов, поскольку основной из экологических проблем региона является ухудшение гидроэкологической ситуации. Так в течение 2013 года в большие и малые реки Восточного Донбасса с ликвидируемых шахт поступило более 39 млн. м³ высокоминерализованной шахтной воды.

Вследствие загрязнения промышленными и хозяйственно-бытовыми стоками р. Тузов и её притоков, входящих в бассейн Нижнего Дона на территории Восточного Донбасса, теряют свое рыбохозяйственное и рекреационное значение. В конце 80-х - начале 90-х годов выполнялась расчистка русла р. Тузов и её притоков (рек Грушевка, Кадамовка, Аюта, Большой Несветай) на наиболее заиленных и засорённых участках. Современное обследование показало, что ранее расчищенные русла рек вновь заилились на большей части их длины [4].

В нижнем течении р. Тузов, после впадения притоков Большой Несветай и Грушевка, сток реки значительно искажается за счёт поступления шахтных и сточных вод городов Шахты и Новошахтинск, использующих на нужды водоснабжения донскую воду, подаваемую по Шахтинско-Донскому водоводу.

Формирование качества вод малых рек бассейна Нижнего Дона в районе Восточного Донбасса происходит под влиянием природных и антропогенных факторов. По образному выражению В.И.Вернадского «вся химия водоёма меняется жизнью», поэтому роль малых рек велика в плане сохранения видового разнообразия биоты. В связи с этим важно знать последствия реструктуризации угольной промышленности для биоты малых рек Восточного Донбасса (таблица 1).

Таблица 1 - Последствия воздействия техногенных шахтных вод на биоту водных экосистем

Воздействие	Биологические последствия
Нарушение гидрологического режима водоёмов	Нарушение пространственной структуры экосистем
	Нарушение естественной динамики экосистем
Поступление тяжёлых металлов с техногенными шахтными водами и нарушение баланса поступления биогенных элементов	Появление токсичности вод и донных отложений, усиление её в летний сезон
	Изменение функциональной структуры экосистем
	Нарушение соотношения процесса продукция/деструкция
	Нарушение соотношения продуцентов/консументов
Суммарное воздействие	Исчезновение «ключевых» видов гидробионтов с последующей деградацией трофических цепей и структуры биотических связей
	Процесс эвтрофикации
	Процесс токсификации

Функциональная структура экосистем является жёсткой, именно она ответственна за поддержание стабильного состояния экосистемы. Изменение структуры экосистемы происходит под односторонним (усиление или ослабление) действием силы любого экологического фактора, в том числе антропогенного. Изменения в гидробиоте в виде интегральных биологических характеристик помогают оценить тенденции положительного или негативного состояния экосистемы (таблица 2).

Таблица 2 – Интегральные биологические характеристики для оценки экотоксичности водных экосистем [2]

Метод	Характеристика	Показатель	Метод	Оценка
Биоиндикация	Сапробность водной толщи	Виды-индикаторы органического загрязнения (от олиго до полисапробных)	Гидробиологический и сапробиологический анализ биотестов водной толщи	Значение индекса сапробности, или процентный состав видов разных степеней сапробности
	Сапробность донных отложений		Гидробиологический и сапробиологический анализ биотестов донных отложений	
	Трофность вод	Биомасса первого трофического звена автотрофов)	Гидробиологический - структурно-видовые показатели фитопланктона	Уровень трофности по биомассе фитопланктона
		Концентрация хлорофилла <i>a</i>	Аналитический/дистанционный	Уровень трофности по концентрации хлорофилла <i>a</i>
	Функциональная структура экосистемы	Соотношение трофических уровней	Гидробиологический	Нарушение соотношения трофических уровней
Биотестирование	Токсичность водной толщи	Регистрируемые в соответствии с биотестом тест-показатели	Биотестирование по набору биотестов (минимум трём)	ОТД, ПО/ТД, ХТД
	Токсичность донных отложений (ДО)	Регистрируемые в соответствии с биотестом тест-показатели	Биотестирование неизменённых ДО по набору биотестов (минимум трём)	ОТД, ТД,ХТД
			Биотестирование водных экстрактов ДО по набору биотестов (минимум трём)	
ОТД – острое токсическое действие, ПО/ТД – подострое токсическое действие, ХТД – хроническое токсическое действие				

Интегральные биологические характеристики при экотоксикологическом изучении водных объектов дают адекватную информацию о процессах в поверхностных водных объектах. Например, знание видового состава автотрофов и гетеротрофов позволяет, предположить усиление токсичности вод по наличию потенциально токсичных видов цианобактерий. Появление гетеротрофов второго порядка - конкурентов в питании - на аналогичную кормовую базу приводит либо к недостатку корма для «аборигенных» гетеротрофов, либо

уменьшает количество организмов-фильтраторов, составляющих их кормовую базу.

Таким образом, методология экотоксикологической оценки малых рек Восточного Донбасса в условиях реструктуризации угольной промышленности, также как и при других видах антропогенного пресса, должна включать методики определения интегральных показателей состояния гидробиоты (биоиндикация) и отклика представительных тест-объектов из числа основных ценозов водных экосистем (биотестирование). Желательно одновременное изучение интегральных биологических двух компонентов экосистем, т.к сведения о водной и донной составляющих помогут получить наиболее объективную экотоксикологическую оценку состояния малых рек.

В сложившейся обстановке в регионе Восточного Донбасса существенным звеном в системе мероприятий по охране и рациональному использованию водных ресурсов, вероятно, необходима оптимизация системы мониторинга состояния поверхностных вод. Для этого важно восстановление практики гидрологических и гидрохимических наблюдений на малых реках, которые были прекращены в 90-е годы вследствие сложной экономической ситуации в стране. Наиболее рациональным и перспективным является комплексный подход (триада): сочетание мониторинга состояния поверхностных вод по гидрохимическим показателям и экотоксикологическим наблюдениям (биоиндикация и биотестирование) для выяснения степени антропогенного воздействия на малые реки по реакции биоты.

Исследования выполнены за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-17-00376)

Список литературы

1. Бакаева Е.Н., Никаноров А.М. Биологические подходы к оценке экотоксикологического состояния водных экосистем // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. 2015. Т. 41. №1. С. 63-79.
2. Бакаева Е.Н., Игнатова Н.А. К методологии экотоксикологического изучения формирования и восстановления качества вод в условиях антропогенных нагрузок в поверхностных водных объектах // Научное обеспечение реализации «Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 г.» / Сборник научн. трудов всеросс.научн.конф. 6-11 июля 2015 г.,Петрозаводск. Т.1 Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. – С. 223-230.
3. Гибков Е. В. Эколого-географический анализ и оценка гидроэкологического риска на территории Восточного Донбасса в связи с реструктуризацией угольной промышленности: автореферат, дис.канд. геогр. наук: Ростов-на-Дону, 2011. 23 с.
4. Косолапов А.Е., Дандара Н.Т., Шкурова В.Н. и др. Река Тузлов. План управления бассейном. Сев-кав. Филиал ФГУП «Российский НИИ комплексного обследования и охраны водных ресурсов». – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2007. – 165 с.

МАКРОЗООБЕНТОС КАК ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ НИЖНЕГО СУЗДАЛЬСКОГО ОЗЕРА

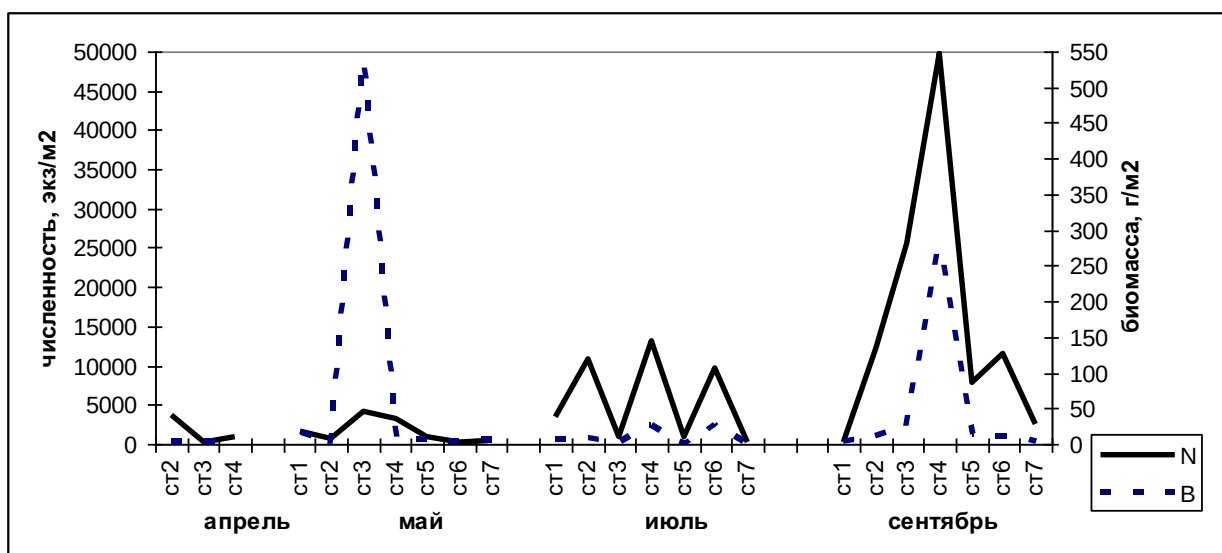
Беляков В.П., Бажора А.И.

* *Институт озераведения РАН, г. Санкт-Петербург, victor_beliakov@mail.ru*

Состав и структура сообщества зообентоса, а также различные индексы, основанные на этих характеристиках, традиционно используются для оценки экологического состояния водных объектов, главным образом водотоков. Это индикаторные виды, способствующие определению сапробности, соотношение различных систематических групп, индекс Шеннона и другие показатели информационной сложности, степени доминирования, выравненности, а также биотические индексы качества вод: Вудивисса; хирономидный показатель Балушкиной; индекс Гуднайт-Уитлея и др. Некоторые функциональные показатели сообщества могут также служить этой цели, например соотношения биомассы, продукции и деструкции, которые характеризуют способность водных экосистем к самоочищению (Алимов, Финогенова, 1976; Беляков, 2010).

Достаточно сложная в гидрологическом смысле система оз. Н.Суздальского, расположенная на территории Санкт-Петербурга, включает в себя озеро, его приток - р. Старожиловку и сток – р. Каменку, включающую водохранилище Шуваловский карьер. Водная система разгружается в Лахтинский разлив и, следовательно, может влиять на экологическое состояние Финского залива. Максимальная антропогенная нагрузка, представленная, в основном, хозяйственно-бытовым, промышленным, транспортным и комплексным воздействиями отмечается вокруг озера и в устье р. Старожиловки. Река Каменка подвержена точечным промышленным воздействиям и поступлению биогенов и органических веществ с полей, расположенных в среднем течении реки. Антропогенный фактор проявляется в превышении ПДК по содержанию нефтепродуктов, тяжелых металлов и органических веществ (Игнатьева и др., 2011). Чередование зон аккумуляции и проточности создает широкий спектр природных абиотических условий для развития зообентоса.

Пробы зообентоса отбирались на 7 станциях озерно-речной системы 4 раза с апреля по сентябрь 2013г. В результате было обнаружено около 110 видов и форм, большинство из которых - хирономиды, которые вместе с олигохетами и моллюсками преобладали и количественно. Количественные показатели зообентоса изменялись в широком диапазоне, причем на всех участках, кроме верховья р. Старожиловки, максимальные значения численности отмечались осенью, а биомасса была максимальной в озере в мае (рисунок 1), последнее, вероятно, связано с пиком развития водорослей и осаждением аллохтонной органики в озере после паводка.



Усл. обозначения: ст1 и ст2- р.Старожиловка (верх и устье); ст.3 – залив оз.Н.Суздальского; ст4 - исток р.Каменка; ст5 – р.Каменка (среднее течение); ст6 –Шуваловский карьер; ст7 – р. Каменка (нижнее течение)
Рисунок 1 – Изменение численности и биомассы зообентоса в системе оз. Н. Суздальское в разные периоды 2013 года

В период весеннего паводка улучшается водная динамика и вымываются ранее накопленные токсичные отложения, поэтому оксифильные группы (веснянки, поденки, ручейники) весной отмечены не только в верховьях реки, но и среднем течении, ниже лимнических зон.

Но весной с водосбора поступают аллохтонные вещества, поэтому на некоторых станциях в этот период отмечаются показатели зообентоса свойственные чистым водам, а на других – наоборот. Наилучшими показателями состояния среды показали себя индексы Вудивисса и Гуднайта (таблица 1).

Как правило, низким значениям индекса Вудивисса и высоким Гуднайта соответствовали невысокие показатели индекса разнообразия Шеннона (таблица 1), который слишком часто зависит от биотопического разнообразия, а не от загрязнения. Хирономидный индекс Балуткиной также давал неоднозначные оценки, что возможно объясняется сложной сезонной динамикой хирономид, при действии природных факторов.

На примере некоторых пресноводных водоемов, как удалось ранее показать, биотический индекс Вудивисса неплохо коррелирует с индексом «разности выравнинностей» D_E' , который демонстрирует выбор г-стратегии сообществом при ухудшении экологических условий (Денисенко и др., 2013).

Некоторое увеличение индекса выше нулевых значений отмечено в водной системе либо в период поступления аллохтонных веществ с водосбора в период весеннего и осеннего паводка, либо антропогенных сбросов загрязнителей в меженьный период (рисунок 2).

Таблица 1 – Структурные, биотические и функциональные показатели зообентоса системы оз. Н. Суздальского

Станции, месяц	Индекс Шеннона, Н	Индекс Вудивисса	Индекс Ба-лушкиной	Индекс Гуднайта	Суммарная деструкция, кал/ м ² сут	P/R
ст1-V	3,09	6	9,48	17	325	0,38
ст1-VII	1,60	6	2,71	71	162	0,49
ст1-IX	1,50	2	-	75	36	0,45
ст2-IV	0,78	2	0,28	88	47	0,53
ст2-V	1,71	2	4,36	50	35	0,28
ст2-VII	1,72	2	2,85	85	416	0,37
ст2-IX	1,42	2	0,30	54	256	0,52
ст3-IV	1,06	2	6,50	75	16	0,78
ст3-V	1,22	2	1,12	78	4764	0,36
ст3-VII	2,82	2	4,46	14	64	0,46
ст3-IX	2,29	7	6,81	3	449	0,45
ст4-IV	3,05	2	7,03	9	117	0,71
ст4-V	1,71	5	4,17	71	232	0,40
ст4-VII	2,39	6	6,31	0,6	925	0,67
ст4-IX	2,00	8	6,76	0,5	4697	0,67
ст5-V	3,39	5	0,85	4	198	0,57
ст5-VII	2,14	2	6,89	43	23	0,26
ст5-IX	2,58	6	7,92	1,5	1004	0,59
ст6-V	1,92	2	-	33	80	0,29
ст6-VII	3,58	5	5,76	0	842	0,19
ст6-IX	3,83	7	6,64	2	231	0,65
ст7-V	2,63	6	0,14	8	129	0,25
ст7-VII	2,32	3	1,12	20	11	0,29
ст7-IX	4,58	5	2,54	3	60	0,37

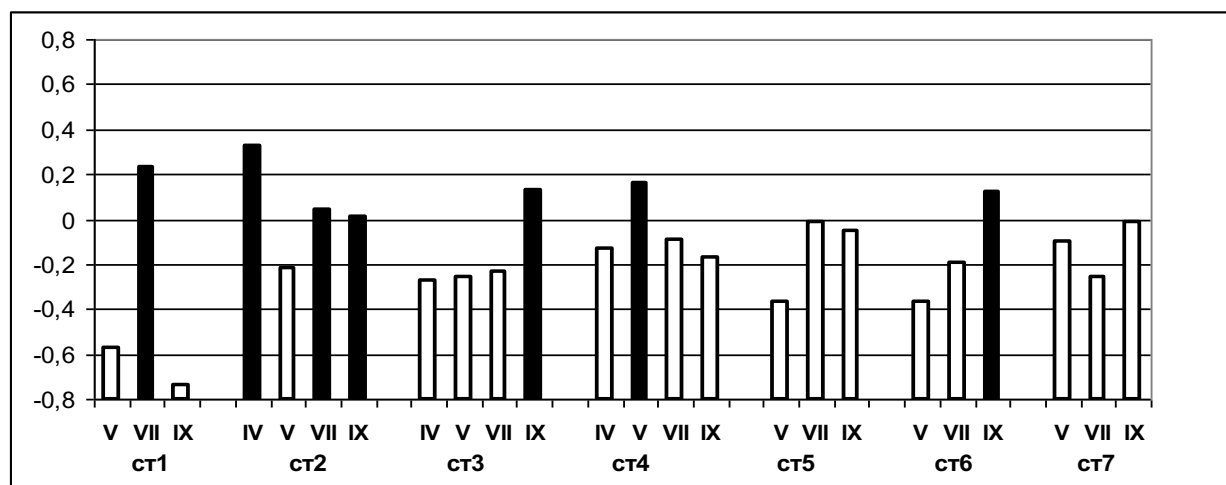


Рисунок 2 – Изменение индекса «разности выравнинностей» D_E зообентоса в системе оз. Н. Суздальское в разные периоды 2013 года

Трофические условия водоема находят отражение в распределении деструкционной активности между трофическими группировками зообентоса (рисунок 2). В классической схеме речного континуума в верховьях обычно преобладают детритофаги собиратели, а к устью возрастет количество фильтраторов. Наличие лимнических зон предполагает значительную аккумуляцию там органических веществ разного происхождения и, соответственно рост роли детритофагов-глотателей. Наличие же токсичных веществ приводит к существенному обеднению видового и трофического состава зообентоса и снижению его деструкционной активности. Поступление в реку органического вещества, продуцированного фитопланктоном озера приводит к развитию ниже в реке фито-детритофагов фильтраторов. Изменения условий в течение сезона проявляются в нарастании роли фильтраторов и перифитонофагов-соскребателей в период вегетации водорослей и притока аллохтонной органики, а также увеличения доли детритофагов-глотателей к осени. Высокая доля последней группы в большинстве станций говорит о значительном поступлении органических веществ и биогенных элементов на всем протяжении водной системы.

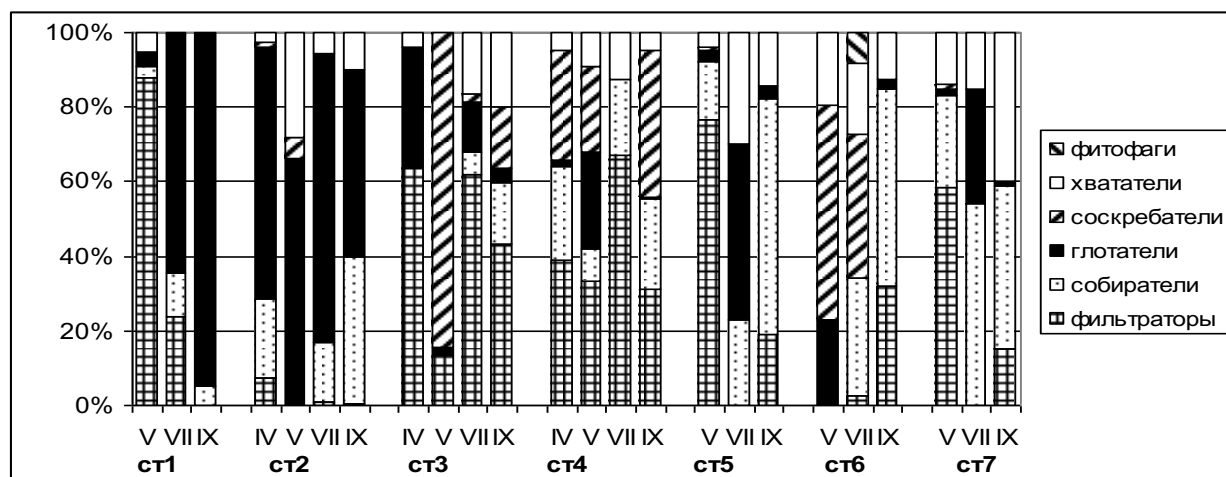


Рисунок 3 - Изменение доли участия трофических групп зообентоса в деструкции органического вещества в системе оз. Н. Суздальское в разные периоды 2013 года

Еще одним показателем токсичного загрязнения воды и, особенно, донных отложений исследованной системы является обнаружение особей с морфологическими отклонениями. Ранее мы уже отмечали, что в данных водоемах и водотоках встречаются личинки хирономид нескольких видов: *Chironomus plumosus*, *Microtendipes pedellus*, *Prodiamesa olivacea*. В частности, встречаемость личинок с деформациями ротового аппарата составляла в зоне устья р. Старожиловки и в заливе озера до 22%, а ниже Шуваловского карьера до 17% (Беляков, Сотников, 2014). Это вполне согласуется с изменением рассмотренных выше показателей зообентоса и гидрохимическими характеристиками (Игнатьева и др., 2014).

Таким образом, в результате исследования системы оз. Н. Суздальское была получена достаточно точная оценка экологического состояния воды, с уче-

том характера и степени ее загрязнения, что, безусловно, может быть использовано при дальнейшем экологическом мониторинге городских водоемов г. Санкт-Петербург.

Список литературы

Алимов А.Ф., Финогенова Н.П. Оценка качества воды некоторых рек Ленинградской области по показателям бентоса. Методы биологического анализа пресных вод. Л., 1976. Труды ЗИН АН СССР: 23-46.

Беляков В.П. Оценка экологического состояния малых рек различных регионов на основе структурных показателей зообентоса // Экологические проблемы речных экосистем. Мат. Международной научно-практ. конф. 21-23 сентября 2010. Минск. 2010. С.10-12.

Беляков В.П., Сотников И.В. Морфологические деформации личинок хирономид, как показатель загрязненности водоемов Санкт-Петербурга. В сб. «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы». Матер. V Всерос. конф. по водной экотоксикологии, с зарубежным участием, посвященной памяти Б.А. Флерова, Т.2. Борок, 2014. С. 13-16.

Денисенко С.Г., Барбашова М.А., Скворцов В.В., Беляков В.П., Курашов Е.А. Результаты оценки экологического благополучия сообществ зообентоса по индексу “разности выравнинностей” (D_E) // Биология внутренних вод, 2013, № 1. С.46–55.

Игнатьева Н.В., Беляков В.П., Загребин А.О. и др. Комплексная оценка экологического состояния городских водоемов при антропогенном воздействии // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем. II. Мат. междунар. конф. 10-14 октября 2011г., СПб. Изд-во «Любавич», 2011. С. 59-67.

Игнатьева Н.В. и др. Особенности изменения химико-биологических показателей как основа оценки и прогнозирования состояния водных экосистем в условиях комплексного антропогенного воздействия: Отчет о НИР (заключ.) / ИНОЗ РАН : рук. Игнатьева Н.В. ; исполн.: Беляков В.П. [и др.]. СПб., 2014. 108 с. № ГР 01201261214. Инв. № 215022770007.

СРАВНЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ БИОТЕСТОВ НА ОСНОВЕ РЕГИСТРАЦИИ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И РОСТА ВОДОРОСЛИ ХЛОРЕЛЛА

Вишняков А.Н., Григорьев Ю.С.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия, lex123@kraslan.ru

Повысить оперативность биологических методов оценки качества окружающей среды можно, применяя для установления токсического воздействия на тест-организмы вместо обобщенных показателей их состояния, таких как продуктивность, смертность или плодовитость, другие его функциональные проявления. Для растительных организмов это прежде всего изменение фотосинтетической активности. В свою очередь быстро установить степень воздействия на фотосинтез можно с помощью регистрации интенсивности флуоресценции хлорофилла исследуемых растений (Маторин, Венедиктов, Рубин, 1985; Карапетян, Бухов, 1986).

В последние годы в СФУ разработан экспресс-метод оценки состояния растений, основанный на регистрации различий в величине относительного показателя замедленной флуоресценции (ОПЗФ) хлорофилла (Григорьев и др., 2013). Он состоит в том, что замедленная флуоресценция измеряется при двух интенсивностях возбуждающего света. В «режиме высокого света» в ЗФ доминируют быстрые компоненты затухания, интенсивность которых снижается при подавлении первичных процессов фотосинтеза. В «режиме низкого света» свечение в основном представлено медленными компонентами затухания ЗФ, интенсивность которых возрастает при снижении фотосинтетической активности. В результате при токсическом воздействии на фотосинтез растительного организма отношение этих двух параметров ЗФ снижается в десятки раз. Благодаря относительности данного показателя его величина не зависит от формы и размера растительного образца и характеризует только работу его фотосинтетического аппарата. При этом длительность регистрации ОПЗФ одного образца растительного объекта, с помощью разработанного в СФУ флуориметра Фотон 10, составляет несколько секунд. На основе этого метода и аппаратуры разработана и аттестована оперативная методика биотестирования токсичности водных сред (Григорьев, Стравинскене, 2009).

Целью настоящей работы являлось сравнение чувствительности к тяжелым металлам водоросли хлорелла, оцениваемой экспресс-методом через регистрацию замедленной флуоресценции и через определение степени воздействия токсикантов на рост тест-культуры.

В качестве тест-объекта использовался термофильный штамм водоросли *Chlorella vulgaris* Beijer. Накопительную культуру водоросли выращивали в культиваторе КВ-05 в течении 22-24 часов при постоянной температуре $36 \pm 0,5$ °С, интенсивности света 60 Вт/м^2 и непрерывном перемешивании, обеспечивающем поступление углекислого газа из воздушной среды (0,03%). В качестве питательной среды использовали 50%-ную среду Тамия. Культуру водоросли, для поддержания в альгологически чистом состоянии и экспоненциальной фазе

роста, ежедневно пересевали в свежую среду. Засев культуры производился с исходной оптической плотностью 0,010, измеряемой прибором ИПС-03 в кювете 2 см, при длине волны 560 нм.

Миллисекундную замедленную флуоресценцию регистрировали на Фотоне 10 в красной области спектра (680-750 нм) при возбуждении импульсами синего света (длина волны 480 нм). Свежевыращенную культуру хлореллы, в соответствии с методикой (Григорьев, Стравинскене, 2009), вносили в кюветы Фотона 10 в таких объемах, чтобы оптическая плотность суспензии в кюветах с 5 мл воды составляла 0,020. При этом концентрация среды Тамия в них не превышала 1%. Для обеспечения проникновения токсикантов в клетки перед измерением ОПЗФ пробы тест-культуры в течении 1 часа экспонировались в культиваторе KBM-05.

Биотестирование по воздействию токсикантов на рост водоросли проводили по методике (Григорьев, 2004) в многокюветных культиваторах KBM-05 при $36 \pm 0,5$ °С в течении 22 часов. Начальная оптическая плотность тест-культур составляла 0,005 (25×10^3 клеток/см³).

Для сравнительной оценки чувствительности двух биотестов к тяжелым металлам использовали $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \times 5H_2O$ и $CdSO_4 \times 8H_2O$.

Как показали результаты проведенных экспериментов (рисунки 1-3), увеличение концентрации тяжелых металлов приводило к однонаправленному увеличению токсического действия. Оно проявлялось в снижении величины ОПЗФ и оптической плотности суспензии водоросли после 22 часов культивирования. Для обеих используемых методик биотестирования в качестве критерия токсичности при работе с модельным токсикантом принято 50% снижение тест-функции. Из полученных данных (рисунок 1) следует, что для бихромата калия EC_{50} по показателю ОПЗФ было равным 0,44 мг/дм³, тогда как по воздействию на прирост культуры водоросли - 0,67 мг/дм³

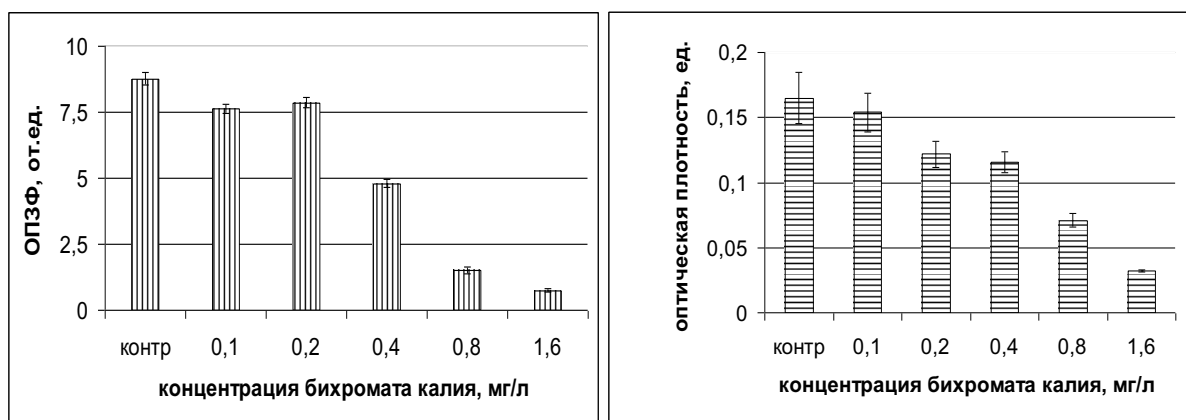


Рисунок 1 – Характер изменения ОПЗФ и оптической плотности культуры водоросли хлорелла в присутствии различных концентраций бихромата калия. ОПЗФ тест-культуры измерена после 1 часа экспонирования, оптическая плотность - после 22 часов культивирования при 36 °С.

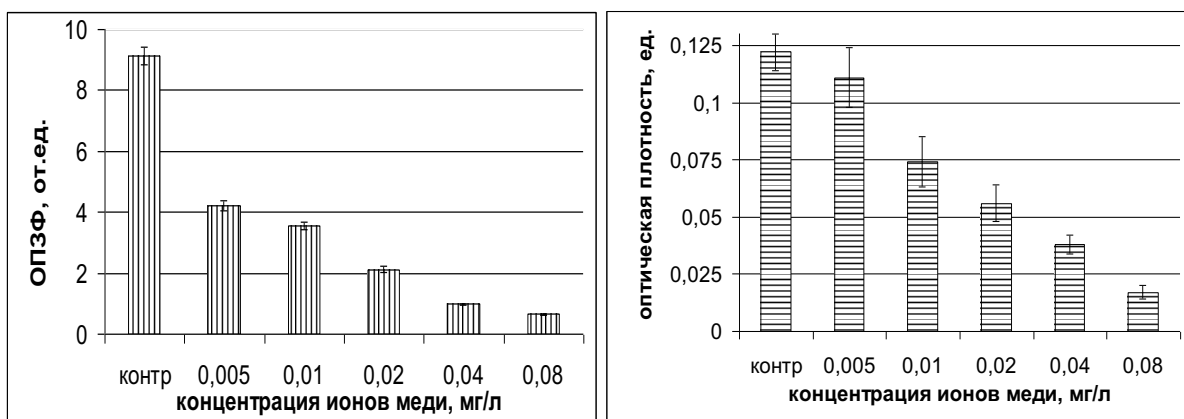


Рисунок 2 - Характер изменения ОПЗФ и оптической плотности культуры водоросли хлорелла в присутствии различных концентраций ионов меди.
Условия как на рисунке 1

Для ионов меди (рисунок 2) EC_{50} составило по ОПЗФ $0,004 \text{ мг/дм}^3$, а по воздействию на прирост – $0,016 \text{ мг/дм}^3$.

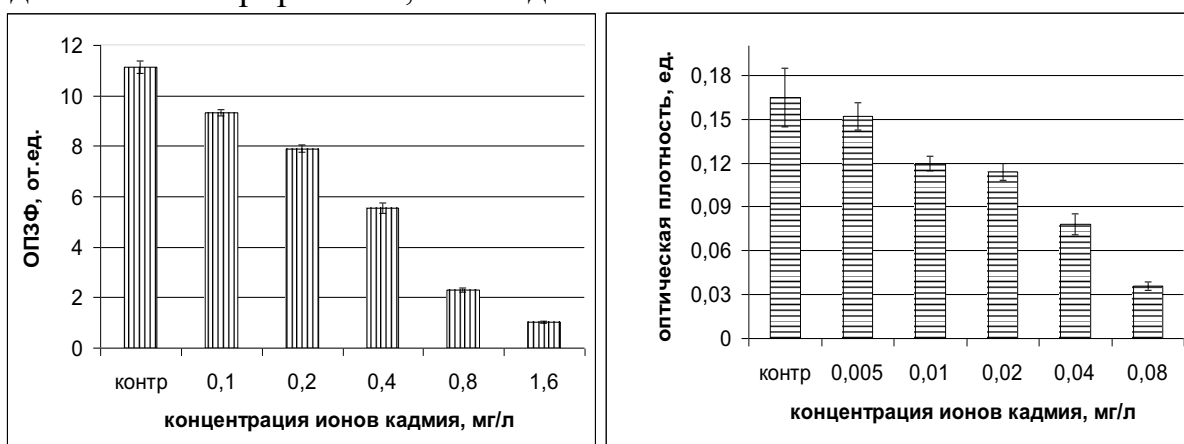


Рисунок 3 - Характер изменения ОПЗФ и оптической плотности культуры водоросли хлорелла в присутствии различных концентраций ионов кадмия.
Условия как на рисунке 1

Таким образом, через регистрацию изменений ЗФ воздействие токсикантов на тест-организм проявляется при меньших концентрациях, по сравнению с методом измерения прироста тест-культуры. Однако, поскольку разные вещества по-разному действуют на одни и те же функции организма, результаты оценки, полученные двумя указанными способами, могут соотноситься и по-иному. Это подтверждают наши опыты с ионами кадмия, представленные на рисунке 3. Для этого токсиканта влияние на рост тест-культуры водоросли выявляется при концентрациях на порядок меньших, чем через величину ОПЗФ. EC_{50} для ионов кадмия составила $0,04 \text{ мг/дм}^3$ и $0,4 \text{ мг/дм}^3$, соответственно.

Список литературы

1. Григорьев Ю.С., Андреев А.А., Кравчук И.С., Гекк П.И. Способ биотестирования токсичности вод и водных растворов / Патент № 2482474. Бюллетень изобретений № 14 от 20.05.2013.
2. Григорьев Ю.С. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления / Москва, 2004 (издание 2014 г.). 37 с. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 16.1:2.3:3.7-04.
3. Григорьев Ю.С., Стравинскене Е.С. Методика измерений относительного показателя замедленной флуоресценции культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления / Москва. 2009 (издание 2014 г.). 37 с. ПНД 14.1:2:4.16-09 / Т 16.1:2.3:3.14-09.
4. Карапетян Н.В., Бухов Н.Г. Переменная флуоресценция хлорофилла как показатель физиологического состояния растений // Физиол. раст. 1986. Т.3. №5. С. 1013-1026
5. Маторин Д.Н., Венедиктов П.С. Рубин А.Б. Замедленная флуоресценция и ее использования для оценки состояния растительного организма // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1985. №4. С. 508-520.

АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОПЕРАТИВНОГО БИОТЕСТИРОВАНИЯ ВОДНЫХ СРЕД

Григорьев Ю.С., Шашкова Т.Л., Стравинскене Е.С.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия, gr2897@gmail.com

Биомониторинг состояния окружающей среды, основанный на методах биоиндикации и биотестирования, при совместном использовании с химическим анализом позволяет получать более полную характеристику ее качества. Вместе с тем, многие из используемых в настоящее время в России методик биотестирования воды не обеспечены комплексом аппаратуры, позволяющим создать стандартные условия работы с тест-организмами и автоматизировать процесс измерения. Без этого трудно получать воспроизводимые результаты экспериментов. Кроме того, многие применяемые методики достаточно трудоемки и длительны в исполнении. Результаты такого анализа, получаемого с задержкой в несколько суток, не позволяют быстро реагировать на возникающие неблагоприятные экологические ситуации.

В последние годы в Сибирском федеральном университете разработаны новые оперативные методы и аппаратура для биотестирования, которые показали высокую эффективность при оценке токсичности водных сред. В качестве тест-организмов в этих методах используются культуры водорослей хлорелла и сценедесмус, а также рачки дафний.

Использование в биотестировании высокопродуктивного и термофильного штамма водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) позволило нам существенно сократить продолжительность анализа и при этом отказаться от трудоемкой процедуры поддержания стерильности водорослевой культуры. Для наращивания тест-культуры водоросли создан компактный культиватор КВ-05, в котором численность клеток, при автоматически поддерживаемой температуре 36°C, увеличивается за сутки в 30–40 раз.

Токсический эффект на водоросль определяется по разнице прироста числа клеток в тестируемых пробах по сравнению с контролем (чистой водой). Поскольку рост водоросли зависит от интенсивности света, температуры и содержания углекислого газа в среде, то эти внешние факторы должны быть одинаковыми и оптимальными для инкубации как контрольных, так и всех опытных проб. Эту проблему нам удалось решить в результате создания оригинального 24-ти кюветного культиватора водорослей КВМ-05 (Григорьев, Андреев, 2001). Культиватор оборудован источником света и системой стабилизации заданной температуры (36°C). Благодаря вращению емкостей с пробами для них обеспечиваются равные температурные и световые условия, а также одинаковая скорость поступления CO₂ из окружающего воздуха. Для оперативного определения прироста разработан измеритель оптической плотности суспензий ИПС-03, в котором оптическая плотность взвеси водоросли, как показатель численности клеток, измеряется после завершения процесса биотестирования непосредственно во флаконах («пенициллинках») с тест-культурами.

Нам удалось также значительно упростить процедуру приготовления питательной среды. Выращивание культуры водоросли производится на концентрированной среде Тамия (50%), а биотестирование осуществляется в той же среде, разбавленной до 2%. Последнее достигается тем, что инокулят, в виде водорослевой культуры на 50% среде Тамия, доведенный до определенной плотности, вносится в тестируемую воду в соотношении 1:24. Таким способом проводится засев тестируемых проб требуемым числом клеток и одновременное внесение в них всех компонентов питательной среды. Проведенные эксперименты показали, что такое разбавление используемой среды практически не сказывается на скорости роста культуры водоросли хлорелла, но при этом многократно увеличивает ее чувствительность к токсикантам. Данный эффект обусловлен снижением возможности комплексообразования потенциально токсичных веществ с компонентами питательной среды, что в итоге приводит к повышению их биодоступности для тест-организма. Высокая чувствительность водоросли хлорелла к токсикантам достигнута также благодаря малой плотности засева тест-культуры. При этом созданные условия для быстрого роста тест-культуры водоросли при ее малой начальной плотности, не сказались на длительности проведения самого биотеста.

На базе данного штамма водоросли хлорелла и созданного комплекта оборудования разработана и аттестована для целей государственного экологического контроля методика биотестирования по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла с длительностью анализа токсичности вод и отходов 22 ч (Григорьев, 2004).

В 2014 году нами были проведены исследования, направленные на определения возможности использования термофильного штамма водоросли хлорелла для тестирования вод при более низких температурах. Было установлено, что культура водоросли, выращенная при 36°C и затем внесенная в тестируемые пробы воды при 25 °C, дает прирост в культиваторе КВМ-05 в 25-30 раз за 45 часов. При этом чувствительность тест-культуры к модельному токсиканту (бихромату калия) одинакова при проведении биотестирования при этих двух температурах.

С целью выполнения в более короткие сроки и достижения лучшей воспроизводимости результатов биотестирования токсичности вод была проведена модернизация методики проведения таких работ на водоросли сценедесмус (*Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb.). Этот тест-организм давно и широко используется в России (Жмур, Орлова, 2007), однако биотест на его основе достаточно трудоемкий в выполнении и длителен во времени. Во многом это связано с отсутствием серийно выпускаемого оборудования для его проведения, а также рядом чисто методических причин, таких как недостаточная обеспеченность тест-культур углекислым газом и малоактивное перемешивание.

Все эти причины были устранены благодаря использованию разработанного нами специализированного оборудования для биотестирования. Необходимые световые условия обеспечивают климатостаты В3 и В4, а активную аэрацию и перемешивание - устройства УЭР-03. В качестве питательной среды для

наращивания культуры водоросли сценедесмус используется 10 % среда Тамия. Наращивание культуры производится в модернизированном культиваторе КВ-05, который устанавливается в климатостат. Поскольку культивирование проводится в нестерильных условиях, то для получения альгологически чистой культуры водоросли сценедесмус ее наращивание проводится при температуре 21°C. Благодаря созданным световым условиям и перемешиванию численность клеток за 24 часа культивирования увеличивается до 10 раз. Само биотестирование выполняется также в климатостате ВЗ, но уже в устройствах УЭР-03 при температуре 25°C на 1% среде Тамия без поддержания условий стерилизации. Длительность экспонирования в них 18 проб с тест-культурой сценедесмуса составляет 45 часов. За это время рост культуры достигает 20-ти кратной величины.

В качестве тест-культуры ракообразных были взяты широко используемые для биотестирования вод и отходов организмы – дафнии (*Daphnia magna* Straus). Основные трудности работы с дафниями связаны с необходимостью поддержания требуемых внешних условий при культивировании рачков (Жмур, 2007). Кроме того, жёсткие требования предъявляются к содержанию кислорода в тестируемой воде. Недостаток O_2 в пробе, например в результате деятельности сопутствующей микрофлоры, может вызвать гибель внесённых дафний. Для выполнения этих условий при биотестировании на рачках дафний нами разработаны климатостаты Р2 и ВЗ, которые поддерживают необходимую температуру и световой режим при выращивании маточной и синхронной культур рачков.

Сам процесс биотестирования выполняется в устройствах экспонирования рачков (УЭР-03) (Григорьев, Шашкова, 2009). В них пробы с водой и тест-организмами (до 18 шт.) размещаются в подвижной кассете. Умеренное вращение кассеты (6-8 оборотов/мин), не травмирующее самих рачков, обеспечивает активный газообмен с внешней средой и насыщение пробы тестируемой воды кислородом. Несколько таких устройств устанавливаются в климатостат. Благодаря созданным условиям и, прежде всего, хорошей аэрации проб удалось повысить чувствительность дафний к токсикантам (Шашкова, Григорьев, Березина, 2006), что позволило сократить продолжительность биотестирования до 48 ч. Кормление дафний производится клетками водоросли хлорелла, культуру которой в достаточных количествах обеспечивает культиватор КВ-05. На этой основе была разработана и аттестована более оперативная методика биотестирования различных вод и отходов на рачках дафний (Григорьев, Шашкова, 2006).

Для создания более быстрого рачкового теста в качестве тест-функции была использована трофическая активность дафний, которую определяли по степени снижения концентрации корма в среде с рачками. Количество съеденного корма – суспензии водоросли хлорелла – измеряли по интенсивности нулевого уровня флуоресценции хлорофилла водоросли. Величина данного показателя, в отличие от ранее используемой для этих целей замедленной флуоресценции (Цвылев, Переладов, Патин, 1983; Маторин, Вавилин, Венедиктов, 1990), напрямую связана с концентрацией клеток в среде и при этом мало зависит от

их физиологического состояния. Интенсивность флуоресценции регистрировали на флуориметре Фотон 10.

При определении трофической активности 10 рачков дафний, возрастом чуть более суток, помещались в 50 мл тестируемой пробы воды на 18 часов. В пробы сначала вносились токсиканты, а затем, после 5 часов экспозиции, добавлялось небольшое количество суспензии водоросли. За время выполнения биотеста рачки потребляли 70 - 90% внесенных клеток хлореллы. Было установлено, что по сравнению с выживаемостью дафний метод регистрации их трофической активности позволяет раньше обнаружить проявление токсического эффекта и таким образом быстрее выявить присутствие токсикантов в тестируемой воде (Шашкова, Григорьев, 2013).

И наконец, для экспрессного выявления токсичности природных и сточных вод, а также отходов, нами был использован метод регистрации относительного показателя интенсивности замедленной флуоресценции (ОПЗФ) водоросли хлорелла (Григорьев и др. 1996; Григорьев и др. 2013). Данный показатель не зависит от количества тест-организма и мутности тестируемой воды и может быть измерен в течение нескольких секунд. Для реализации метода был создан флуориметр Фотон 10, который в автоматическом режиме может одновременно анализировать токсичность 24 образцов, выводя полученную информацию на управляющий компьютер. Чтобы обеспечить проникновение токсикантов в тест-организм тестируемые пробы с культурой водоросли хлорелла в течение одного часа экспонируются в многокуветном культиваторе KBM-05 (Григорьев, Рудь, 2004). На основе использованного метода и аппаратуры разработана методика биотестирования токсичности вод и отходов по изменению ОПЗФ водоросли хлорелла (Григорьев, Стравинскене, 2009). С учётом подготовки проб длительность анализа не превышает 1,5 часа.

Благодаря сотрудничеству с компаниями ЗАО «Спецкомплектресурс 2001» и ООО «Европолитест» (г. Москва) разработанные технологии активно внедряются в России.

Список литературы

1. Григорьев Ю.С. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 ПНД Ф Т 16.1:2:2.3:3.7-04 (издание 2014 г.), 36 с.
2. Григорьев Ю.С., Андреев А.А. Устройство для выращивания микроводорослей: Пат. РФ № 2165973. Оpubл. 27.04.2001. Бюл. изобр. № 12.
3. Григорьев Ю.С., Стравинскене Е.С. Методика измерений относительного показателя замедленной флуоресценции культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. ПНД Ф Т 14.1:2:4.16-09 ПНД Ф Т 16.1:2:3:3.14-09 (издание 2014 г.), 37 с.

4. Григорьев Ю.С., Рудь А.В. Способ биотестирования природных, сточных вод и водных растворов: Пат. РФ № 2222003. Оpubл. 20.01.2004. Бюл. № 2.
5. Григорьев Ю.С., Шашкова Т.Л. Способ биотестирования токсичности воды на низших ракообразных животных: Пат. РФ № 2377560. Оpubл. 27.12.2009. Бюл. изобр. № 36.
6. Григорьев Ю.С., Шашкова Т.Л. Методика измерений количества дафний (*Daphnia magna* Straus) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 ПНД Ф Т 16.1:2:2.3:3.9-06 (издание 2014 г.), 39 с.
7. Григорьев Ю.С., Фуряев Е.А., Андреев А.А. Способ определения содержания фитотоксических веществ. Патент № 2069851. Бюл. изобр., №33 от 27.11.96.
8. Григорьев Ю.С., Андреев А.А., Кравчук И.С., Гекк П.И. Способ биотестирования токсичности вод и водных растворов, патент на изобретение №2482474, опубл. 20.05.2013. Бюл. №14.
9. Жмур Н.С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. ФР.1.39.2007.03222– Москва, Акварос, 2007. 52 с.
10. Жмур Н. С., Орлова Т. Л. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей, ФР.1.39.2007.03223, Москва, Акварос, 2007. 48 с.
11. Маторин Д.Н., Вавилин Д.В., Венедиктов П.С. О возможности использования флуоресцентных методов для изучения питания ракообразных // Биологические науки, 1990. №1. С.146-152.
12. Цвылев О.П., Переладов М.В., Патин С.А. Способ определения трофической активности планктонных организмов. Авторское свидетельство СССР № 1029079, Кл. G 01 N 33/52, 1983.
13. Шашкова Т.Л., Григорьев Ю.С., Березина О.А. Влияние условия среды на чувствительность рачков *Daphnia magna* к токсикантам // Вестник Красноярского госуниверситета. Сер. «Естественные науки». 2006. № 5. С. 81–84.
14. Шашкова Т.Л., Григорьев Ю.С. Сравнительная оценка чувствительности показателей выживаемости и трофической активности *Daphnia magna* при определении токсичности воды / Поволжский экологический журнал, 2013. № 4. С. 439-444.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ БИОТЕСТА ПО ВОЗДЕЙСТВИЮ НА РОСТ ВОДОРΟΣЛИ ХЛОРЕЛЛА ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Давыдова Н.С., Григорьев Ю.С.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, n.s-davidova@mail.ru

В настоящее время широко применяются методы биотестирования для контроля качества вод различного назначения. Водоросли являются одними из приоритетных тест-объектов. Во многих методах токсикологической оценки загрязнения пресноводных экосистем широко используются микроводоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. (Р 52.24.566-94; Жмур, Орлова, 2007) в России и *Selenastrum capricornutum* Printz (ISO 8692:1989; Fairchild, 1997) за рубежом. Альгологические тесты с использованием данных тест-организмов проводят при температурах культивирования 20 °С - 25 °С, при этом острое токсическое действие устанавливается в течение 72-96 ч. В России также применяется методика биотестирования вод на основе термофильного штамма одноклеточной водоросли *Chlorella vulgaris* Beijer (Григорьев, 2014), разработанная в Сибирском федеральном университете. Данный штамм водоросли, выращивается при 36°С, имеет короткий жизненный цикл и высокую продуктивность. Биотест, в котором используется термофильный штамм водоросли хлорелла, имеет ряд преимуществ, таких как оперативность (22 часа), относительная простота в проведении исследований, обеспеченность комплексом аппаратуры для поддержания требуемых световых и температурных условий содержания тест-организма. За счет относительно высокой температуры культивирования используемого штамма водоросли не требуется специально создавать стерильные условия проведения токсикологического эксперимента.

С температурой воды тесно связаны физико-химические свойства растворенных веществ, а также скорость поступления токсикантов в организм. Эти факторы могут повлиять и на степень действия токсических веществ на тест-организмы. В своей предыдущей работе (Тюткова, Григорьев, 2014) нами было проведено сравнение роста и чувствительности к ионам тяжёлых металлов (кадмий, цинк и медь) водоросли *Scenedesmus quadricauda* и *Chlorella vulgaris*, которые выращивались при температуре 25°С и 36°С, соответственно. Было установлено, что данные биотесты имеют близкие показатели по чувствительности, несмотря на разный температурный режим культивирования.

Целью настоящей работы было проведение токсикологических экспериментов с термофильным штаммом водоросли хлорелла при двух температурах культивирования (25 и 36°С) для определения характера влияния этого фактора на чувствительность тест-организма к токсикантам на примере тяжелых металлов.

Накопительная культура водоросли хлорелла выращивалась в культиваторе КВ-05 при температуре 36°С, световом облучении светодиодными источниками интенсивностью 60 Вт/м², непрерывном перемешивании, обеспечивающем поступление углекислого газа из воздушной среды (0.03%). В качестве питательной

среды для выращивания культуры использовали 50% среду Тамия. Пересев культуры в свежую среду проводился 1 раз в сутки. При таких условиях выращенная культура была альгологически чистой и находилась в экспоненциальной стадии роста. Биотестирование проводилось в автоматизированном многокюветном культиваторе КВМ-06 при температуре 25° и 36°С на 1 % среде Тамия при условиях, описанных выше. Для поддержания температуры 25°С культиватор КВМ-06 устанавливался в климатостат Р2. Засев культуры производился с исходной оптической плотностью 0.010, измеряемой прибором ИПС-03 в кювете 2 см, при длине волны 560 нм. Это соответствовало начальной плотности культуры водоросли 50×10^3 клеток/см³. Культивирование проводилось в течение 1-2 суток. Все использованное оборудование разработано в СФУ.

Была изучена динамика роста культуры водоросли хлорелла в культиваторе КВМ-06 в течение 1-2 суток. По результатам экспериментов построены кривые роста (рисунок 1) и рассчитана скорость роста культуры водоросли.

Для подсчета скорости роста культуры водоросли использовалась формула

$$\mu = (\log_2 D_2 / D_1) / \Delta t,$$

где D_2 – оптическая плотность культуры водоросли на момент времени t_2 ,

D_1 – оптическая плотность культуры водоросли на момент времени t_1 ,

Δt – промежуток времени, за которое производится подсчет (в данном исследовании равный 1 часу).

Из рисунка 1 видно, что при выбранных условиях культивирования, независимо от исследуемой температуры выращивания, оптическая плотность культуры росла по кривой близкой экспоненциальной. При этом культура, выращиваемая при 25 °С, имела существенно более низкую скорость роста, чем растущая при 36 °С. В результате плотность суспензии водоросли, культивируемой при пониженной температуре, сравнивалась с 36-градусной культурой только на вторые сутки выращивания. Тем не менее, и в этих условиях прирост численности клеток за 48 часов культивирования достигал 50-ти кратной величины.

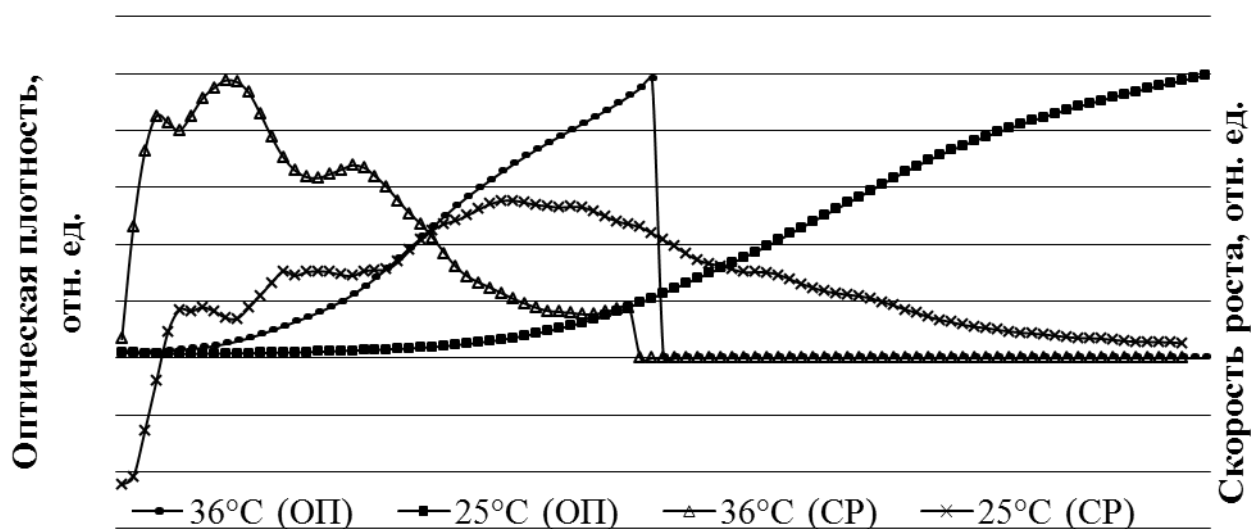


Рисунок 1 - Кривые оптической плотности (ОП) и скорости роста (СР) культуры водоросли хлорелла, культивируемой в 1% среде Тамия при 36 и 25°С. Начальная оптическая плотность засеваемой культуры 0.010

Было проведено сравнение чувствительности к токсикантам водоросли хлорелла, культивируемой при температурах 36 и 25°C. В качестве токсических веществ были использованы соли двух тяжёлых металлов – сульфат меди и бихромат калия.

Из результатов проведенных исследований, представленных на рисунках 2 и 3, следует, что увеличение концентраций тяжелых металлов (ТМ) приводит к все большему подавлению роста суспензии водоросли хлорелла. Для тест-культуры, выращенной при 36°C, снижение прироста оптической плотности в присутствии ТМ по сравнению с контролем проявлялось уже через 12 часов экспозиции. Для культуры водоросли, выращиваемой при 25°C, хорошо выраженное подавление роста наблюдалось только на вторые сутки культивирования.

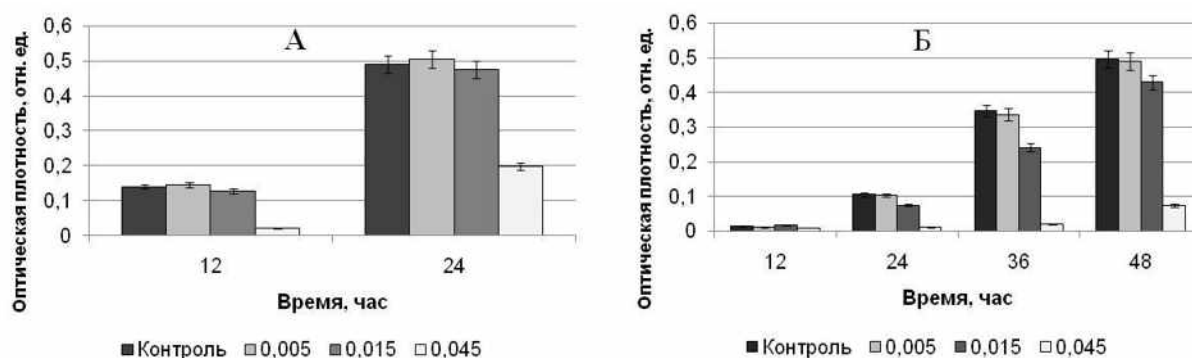


Рисунок 2 - Оптическая плотность тест-культуры водоросли хлорелла, выращенной при 36°C (А) и при 25°C (Б) в присутствии различных концентраций ионов меди

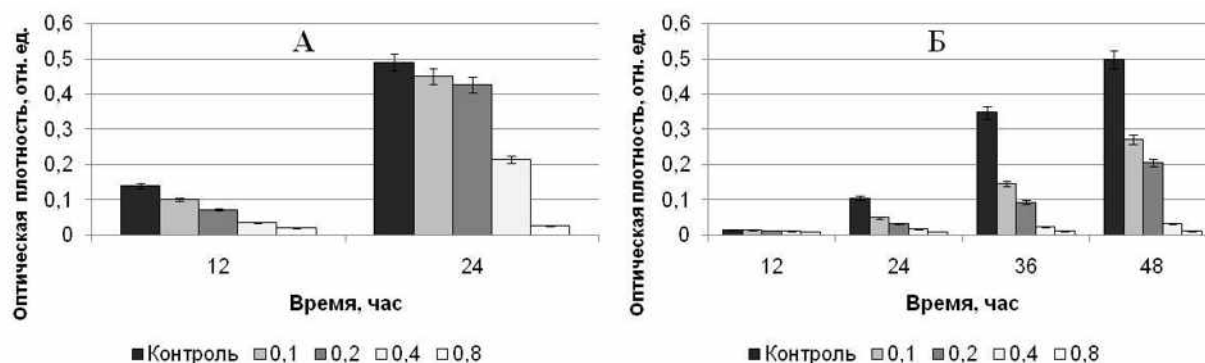


Рисунок 3 - Оптическая плотность тест-культуры водоросли хлорелла, выращенной при 36°C (А) и при 25°C (Б) в присутствии различных концентраций бихромата калия

При этом существенных различий в чувствительности к тяжелым металлам водоросли хлорелла, экспонируемой при двух температурах, не наблюдалось.

Считается, что при проведении лабораторных экспериментов при низких температурах, тестируемые природные воды подвергаются меньшим изменениям своих физико-химических свойств. Поэтому априори делается заключение, что при температуре 36°C свойства тестируемой воды изменятся в большей степени. Вместе с тем, следует учитывать тот факт, что при обычных температурах выполнения водорослевого биотеста (20-25°C) его длительность состав-

ляет 72-96 часов, тогда как при 36°C – только 22 часа. В результате большее время содержания тестируемых вод даже при пониженных температурах может в такой же степени изменить ее свойства, как и при проведении биотестирования при повышенной температуре, но в существенно более короткие сроки.

Таким образом, в токсикологическом эксперименте, проводимом при разных температурах, чувствительность к тяжелым металлам термофильного штамма водоросли хлорелла изменяется незначительно. При этом скорость роста водоросли при более низких температурах культивирования была заметно ниже. Следует также отметить, что разработанное в СФУ оборудование позволяет существенно сократить время выполнения водорослевого биотеста, и проводить его как при обычных, так и повышенных температурах.

Список литературы

1. Григорьев Ю.С. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 ПНД Ф Т 16.1:2:2.3:3.7-04 (издание 2014 г.). 36 с.
2. Жмур Н.С., Орлова Т.Л. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей, ФР.1.39.2007.03223. Москва. Акварос. 2007. 48с.
3. Р 52.24-94 Рекомендации. Методы токсикологической оценки загрязнения пресноводных экосистем. С.-Петербург: Гидрометеиздат. 1994.
4. Тютюкова Е.А., Григорьев Ю.С. Чувствительность биотестов на основе водорослей хлорелла и сценедесмус к тяжёлым металлам // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 2. С. 57-60.
5. Fairchild J.F., Ruessler D.S., Haverland P.S., Carlson A.R. Comparative sensitivity of *Selenastrum capricornutum* and *Lemna minor* to sixteen Herbicides// Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1997. № 32. P. 353–357.
6. ISO 8692:1989 Water quality -- Fresh water algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*. ISO. 1989.

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ВОД РЕКИ МОСКВЫ В НИЖНЕМ ТЕЧЕНИИ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CERIODAFNIA AFFINIS LILLJ

Исакова Е.Ф., Гершкович Д.М., Воробьева О.В., Хазанова К.П., Ростанец Д.В.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия, papirus451@yandex.ru*

Экологическое благополучие высокоурбанизированных территорий во многом зависит от состояния их основного водотока, обеспечивающего водоснабжение и принимающего сточные воды. Река Москва, являющаяся основным водотоком г. Москвы и Московской области, испытывает на себе многообразие антропогенных воздействий. При этом наибольшая нагрузка на реку приходится в ее нижнем течении, где расположены выпуски очистных сооружений (ОС) столицы и других городов. На водосборной площади нижнего течения реки расположен ряд крупных промышленных предприятий, а также сельхозугодья.

Цель проведенного исследования – оценка токсичности воды р. Москвы в ее нижнем течении методом биотестирования с использованием *Ceriodaphnia affinis* Lillj. Преимуществами биотестирования по сравнению с другими методами являются оперативность определения оценки качества среды и высокая чувствительность тест-объектов к уровню загрязнения, что обеспечивает интегральную оценку токсичности воды на момент взятия пробы.

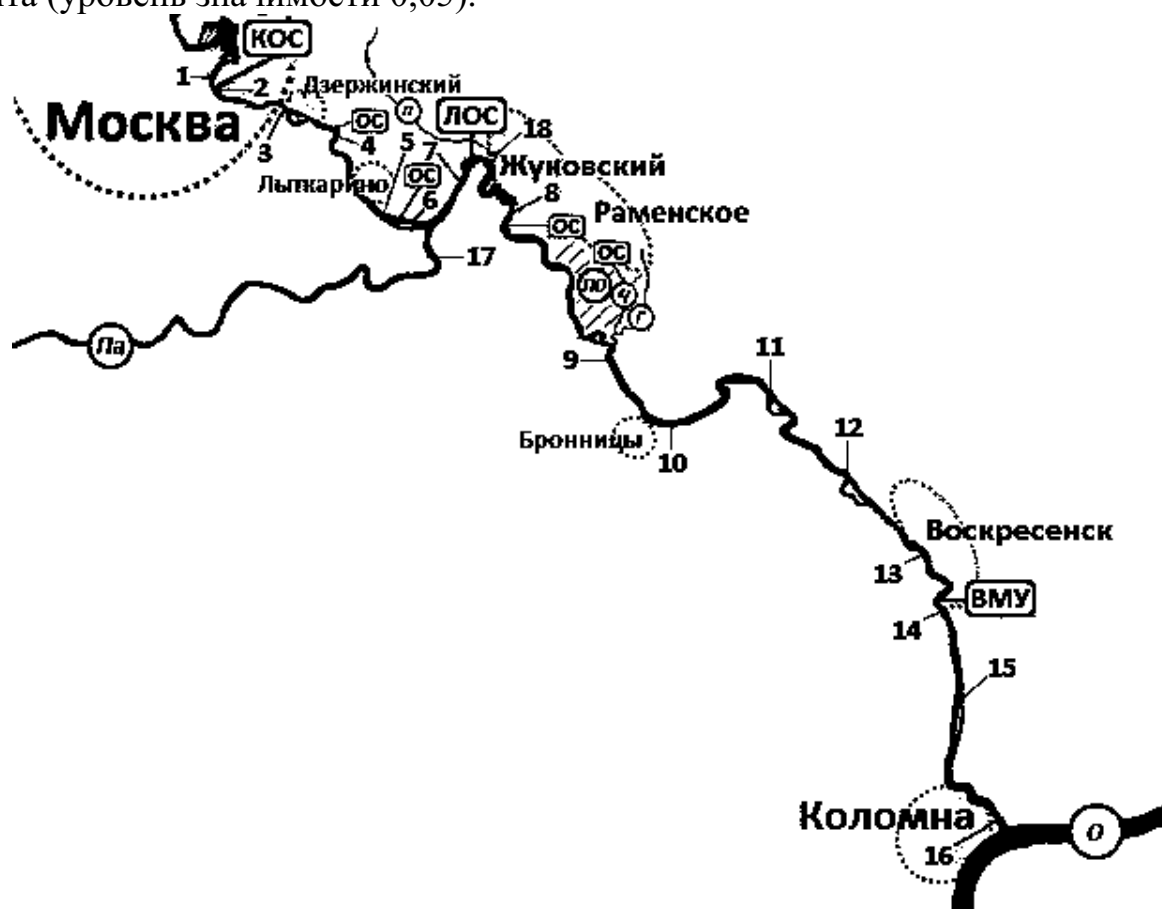
Пробы воды были отобраны по тракту р. Москвы от района Печатники г. Москвы до устья реки у г. Коломна в августе 2014 г. (рисунок 1, таблица 1). Местоположение станций отбора проб выбирали с учетом расположения выпусков очистных сооружений (КОС и ЛОС – Курьяновские и Люберецкие очистные сооружения) и мест сброса сточных вод крупных предприятий г. Москвы и других крупных населенных пунктов (городов Дзержинский, Лыткарино, Жуковский, Раменское, Воскресенск). Общее число станций отбора проб на р. Москве – 16, кроме того пробы были отобраны в устьевых областях ее притоков – рек Пахра (наиболее крупный приток в районе исследований), Пехорка (принимает часть сточных вод ЛОС).

Для биотестирования была использована лабораторная культура планктонных ракообразных *Ceriodaphnia affinis*. Это стандартный тест-объект для оценки токсичности природных и сточных вод, почвенных вытяжек и химических соединений (Жмур, 2007). В качестве тест-функций были выбраны выживаемость и плодовитость цериодафний до появления трех пометов (РД 118-02-90; Методические..., 1998).

Односуточных рачков *C. affinis* помещали в исследуемую воду (4 особи на 50 мл воды с пятикратной повторностью). Кормление хлорококковыми водорослями *Chlorella vulgaris* Beij., а также смену воды проводили через день. Длительность эксперимента определялась моментом появления трех пометов в контроле и составляла 8–10 суток. Плодовитость рачков оценивали как среднее

суммарное число особей в потомстве в пересчете на одну самку. В качестве контроля использовали водопроводную отстоянную воду.

Статистическую достоверность полученных результатов по сравнению со значениями в контрольных выборках проверяли с помощью Т-критерия Стьюдента (уровень значимости 0,05).



Условные обозначения: Г – р. Гжелка, Па – р. Пахра, П – р. Пехорка, /ПО/ – поля орошения, О – р. Ока, Ч – р. Чернавка; ОС – выпуски очистных сооружений (КОС – Курьяновских, ЛОС – Люберецких), ВМУ – ОАО «Воскресенские минеральные удобрения».

Рисунок 1 – Расположение станций отбора проб на р. Москве

Пробы воды со всех исследованных станций обладали токсическим действием, заключавшимся в изменении репродуктивной функции цериодафний (таблица 1). При этом достоверное влияние на их выживаемость оказывали лишь пробы со станции ниже выпуска КОС, где полная гибель рачков наступала за 17 часов. Таким образом, острое летальное действие было выявлено только для воды со станции № 2.

В хронических наблюдениях было выявлено снижение плодовитости цериодафний в пробах воды со всех станций на р. Москве, а также из реки Пехорка. Пробы из р. Пахры, в отличие от всех других проб, оказывали стимулирующее действие на плодовитость цериодафний. Разбавлением вод р. Москвы водами притока, а также процессами самоочищения, проходящими по мере про-

движения ее водных масс к устью, можно объяснить некоторое повышение плодовитости в пробах со станции № 7 (дер. Заозерье) по сравнению с пробами со станции № 6 (г. Лыткарино).

Таблица 1 – Влияние проб воды р. Москвы и ее притоков на выживаемость и плодовитость *Ceriodaphnia affinis*

№	Станция отбора проб	Выживаемость, %	Плодовитость, % от контроля
р. Москва			
1	г. Москва (выше выпуска КОС)	100	74,2*
2	г. Москва (ниже выпуска КОС)	0*	0*
3	с. Беседы	100	88,4
4	г. Дзержинский	100	56,1*
5	г. Лыткарино (выше выпуска ОС)	100	69,5*
6	г. Лыткарино (ниже выпуска ОС)	100	56,7*
7	дер. Заозерье (выше выпусков ЛОС)	100	78,0
8	г. Жуковский (ниже выпусков ЛОС)	90	30,9*
9	с. Кривцы (зона влияния ОС г. Раменское)	95	37,9*
10	г. Бронницы	90	12,4*
11	пос. Фаустово	100	52,2*
12	с. Марчуги	90	51,2*
13	г. Воскресенск (выше выпуска ВМУ)	95	48,7*
14	г. Воскресенск (ниже выпуска ВМУ)	95	34,7*
15	дер. Подлужье	95	47,4*
16	г. Коломна (близ устья реки)	100	54,8*
Притоки р. Москвы			
17	р. Пахра	100	132,3*
18	р. Пехорка	100	70,4*
* - показаны статистически достоверные отличия от контроля (Т-критерий Стьюдента)			

Таблица 2 – Плодовитость цериодафний в пробах со станций ниже выпусков очистных сооружений (ОС), по сравнению с плодовитостью в пробах со станций выше выпусков

№ станции выше / ниже выпусков	ОС	Плодовитость на станции выше выпуска ОС	Плодовитость на станции ниже выпуска ОС	Снижение плодовитости, %
1 / 2	КОС	13,8±1,8	0	100*
3 / 4	г. Дзержинский	16,5±1,6	10,4±2,6	37*
5 / 6	г. Лыткарино	9,8±1,8	8,0±1,5	18
7 / 8	ЛОС	11,0±2,9	5,8±1,7	48*
13/14	г. Воскресенск	6,87±1,97	6,5±1,5	6
* - показаны статистически достоверные отличия от контроля (Т-критерий Стьюдента)				

Важно отметить, что плодовитость цериодафний во всех пробах со станций, расположенных ниже выпусков очистных сооружений, понижена по сравнению с пробами со станций, расположенных выше выпусков этих сооружений (таблица 2). Установленное повышение токсичности воды у мест сброса сточных вод было наиболее выражено в пробах со станций № 2 и № 8 – станций ниже выпусков очистных сооружений г. Москвы (КОС и ЛОС).

Ранее, 1986–1988 гг. методами биотестирования был исследован тракт р. Москвы по показателям выживаемости и плодовитости другого распространенного объекта биотестирования – *Daphnia magna* Str. (Артюхова и др., 1991). В отличие от результатов нашего исследования (таблица 2), авторы отмечали как стимуляцию, так и угнетение репродуктивной функции дафний в пробах со станций, расположенных ниже мест сброса сточных вод по сравнению с пробами со станций, расположенных выше сброса в разные сезоны года. В целом результаты предыдущих исследований показывают временную изменчивость токсического действия – пробы с одних и тех же станций; в зависимости от даты отбора, оказывали нередко разнонаправленное действие на рачков. В зимний период показано увеличение токсического эффекта, что выражалось в остролеетальном действии проб воды на дафний. Так пробы воды из района Капотня (около «Московского нефтеперерабатывающего завода», МНПЗ) г. Москвы с октября по апрель 1987 г. оказывали летальное действие, тогда как другие, взятые в летний период, не влияли на выживаемость дафний. В качестве одной из возможных причин авторы указывают фазность в динамике токсического эффекта, заключающуюся в чередовании периодов стимуляции и угнетения жизненных функций организмов (Артюхова и др., 1991). Другой причиной может быть неравномерность поступления токсикантов на очистные сооружения.

Н.М. Щеголькова по результатам биотестирования на цериодафниях вод реки в районе выпусков КОС и ЛОС отмечала снижение показателя токсичности (величины разбавления исследуемых проб) в 10 раз за период 1990–2003 гг. (Щеголькова, 2007). В ее работе было высказано предположение о зональном характере токсичности воды от выпусков КОС и ЛОС до устья.

По результатам проведенного нами исследования можно выделить три участка реки, где была выявлена наибольшая токсичность воды.

1. Река ниже выпуска КОС (станция № 2). Здесь в реку поступают большие объемы (более 55% от общего расхода воды в реке) биологически очищенных сточных вод г. Москвы, содержащие большие количества аммония, нитратов, фосфатов, нефтепродуктов и взвешенного органического вещества. На данном участке значительное влияние оказывают и промышленно-ливневые стоки города, несущие в реку тяжелые металлы, нефтепродукты и другие опасные загрязняющие вещества (Щеголькова, 2007; Ростанец и др., 2013).

2. Участок г. Жуковский – с. Кривцы (станции №№ 8–9). Включает в себя зону выпусков ЛОС, очистных сооружений г. Жуковский (выпуск непосредственно в р. Москву) и г. Раменское (выпуск в р. Чернавка, из которой сточные воды по р. Гжелка и через зону каналов орошения попадают в р. Москву). Сток с близлежащих полей несет в реку пестициды и минеральные удобрения. В во-

дах реки здесь регулярно отмечают значительное содержание минеральных форм азота (в особенности, азота нитратов) и фосфора, а также нефтепродуктов (Щеголькова, 2007; Ростанец и др., 2013). Река у г. Бронницы (станция № 10) не включена в данный участок, несмотря на выявленное значительное угнетение репродуктивной функции рачков (таблица 1), из-за отсутствия близ нее крупных сбросов. Возможно, здесь высокая токсичность связана с наличием разового локального сброса.

3. Зона влияния сточных вод г. Воскресенска (станция № 14). Наиболее крупным предприятием, сбрасывающим сточные воды, является ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», на территории которого также расположен цех нейтрализации и очистки промышленных и сточных вод (НиОПСВ ОАО «ВМУ»), принимающий сточные воды г. Воскресенска и г. Егорьевска.

Отсутствие многолетних рядов данных по токсичности воды р. Москвы на исследуемом участке, сложности в сопоставлении с результатами других авторов, полученных разными методами, не позволяют составить общую картину динамики этого показателя. Также представляется преждевременным говорить о снижении токсичности вод р. Москвы и уменьшении токсической нагрузки на реку на исследованном участке за последние годы. Для выяснения данного вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

1. Артюхова В.И., Дмитриева А.Г., Исакова Е.Ф., Ларин В.Е., Путинцев А.И., Филенко О.Ф. Мониторинг вод рек Подмосковья методами биотестирования // Водные ресурсы, 1991. № 1. С. 115–121.
2. Жмур Н.С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости цериодафний. М.: АКВАРОС, 2007. 56 с.
3. Методические указания по установлению эколого-рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) загрязняющих веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение /Под ред. О.Ф. Филенко, С.А. Соколовой М.: ВНИРО, 1998. 145 с.
4. РД 118-02-90. Методическое руководство по биотестированию воды. М.: Госкомприрода СССР, 1991. 48 с.
5. Ростанец Д.В., Хазанова К.П., Хромов В.М. Проблемы использования фитопланктона в гидробиологическом мониторинге рек высокоурбанизированных территорий (на примере реки Москвы) // Известия СамНЦ РАН. 2013. Т. 15. № 3(2). С. 677–684.
6. Щеголькова Н.М. Динамика экологического состояния основного водотока мегаполиса (на примере реки Москвы): Дисс. ... докт. биол. наук. М., 2007. 325 с.

БИОИНДИКАЦИОННАЯ ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПАВЛОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Полева А.О.*, Шкундина Ф.Б.**

*Институт геологии УНЦ РАН, Уфа, hydro@ufaras.ru

**Башкирский государственный университет, Уфа, shkundinafb@mail.ru

Результатом антропогенного эвтрофирования водоема является массовое развитие цианобактерий и «цветение» воды. Итогом «цветения» является общая деградация водных экосистем. В воде появляются токсические соединения (продукты жизнедеятельности водорослей и сопутствующих им бактерий) и большое количество органических веществ. Возникает дефицит растворенного кислорода. Вода приобретает неприятный запах, принимает голубовато-синий цвет и становится непригодной для питья. Водоросли и продукты их деятельности могут быть ядовиты для человека [7].

Колонии и клетки цианобактерий, вызывающих «цветение» воды, обладают разнообразными адаптивными механизмами, определяющими успешное развитие их в тех или иных условиях. Например, они имеют высокую скорость размножения, эффективную защиту от ингибирующих интенсивностей солнечного света, различные механизмы регулирования вертикальной плавучести. В слизи, покрывающей колонии некоторых цианобактерий, постоянно находятся гетеротрофные и фототрофные бактерии, простейшие, пикопланктонные автотрофные организмы и т.д. Этот «конгломерат» сопутствующих организмов значительно повышает устойчивость колоний цианобактерий к неблагоприятным воздействиям окружающей среды, например, помогает выжить колонии в темноте за счет органических веществ, накопленных конгломератом. Перечисленные свойства и специфика строения колоний цианобактерий значительно затрудняют разработку методов сокращения их численности.

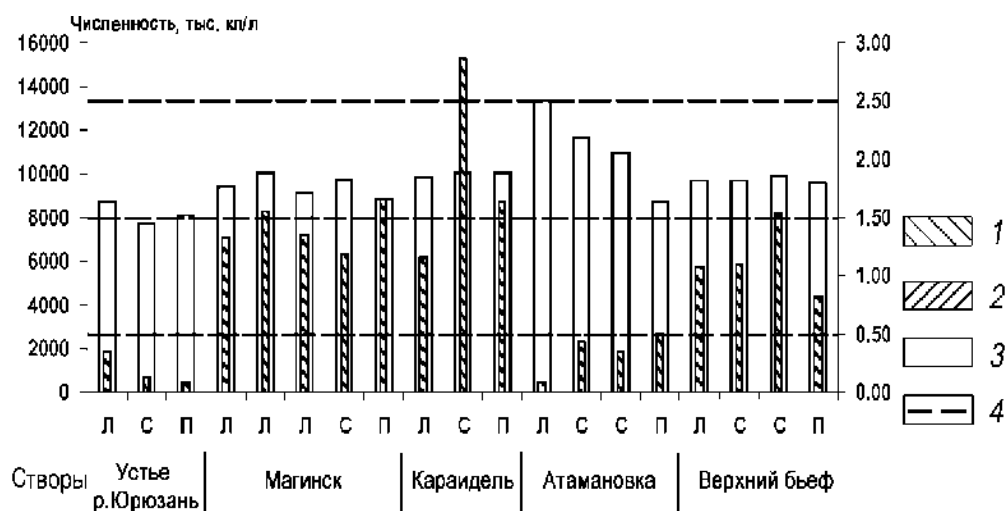
Павловское водохранилище, построенное на р. Уфа, объемом 1,4 км³ является важным рекреационным и водохозяйственным узлом в северной части Башкортостана. В бассейне этой водной артерии расположены крупнейшие инфильтрационные водозаборы миллионного города Уфы. От качества воды этого водного объекта в значительной степени зависит здоровье и благополучие населения столицы Башкортостана. Нами проведена оценка экологического состояния Павловского водохранилища по данным фитопланктона. За период исследования (2003–2009 гг.) в фитопланктоне выявлено 153 вида и внутривидового таксона водорослей и цианопрокариот из 90 родов, 47 семейств, 24 порядков, 10 классов и 7 отделов [1, 4].

В 2003 г. в приплотинной части от створа к створу значительно менялась степень влияния различных отделов водорослей на количественные показатели развития фитопланктона. На одном из изученных створов наблюдалось интенсивное развитие *Xanthophyta* (26%) с доминированием *Bumilleriopsis brevis* (Gern.) Printz. Средняя численность фитопланктона на изученных створах в 2003 г. (480 тыс. кл/дм³) позволила отнести Павловское водохранилище к

эвтрофным водоемам. Индекс сапробности по численности в 2003 г. составил $1,78 \pm 0,05$.

В летних пробах 2008 г. на большинстве створов по численности доминировали *Cyanoprokaryota* (66,6%). По всей акватории водохранилища интенсивно развивался *Microcystis pulverea* (Wood) Fotri emend. Elenk., на створах Караидель, Атамановка, Верхний бьеф – *Gomphosphaeria lacustris* Chod., на створах Караидель и Атамановка – *Anabaena circinalis* (Kütz.) Hansg. На втором месте по численности – отдел *Chlorophyta* (22,7%). Сквозным видом была *Chlorella vulgaris* Beijer. Третье место по численности фитопланктона занял отдел *Bacillariophyta* (8,5%).

Наибольшая численность фитопланктона в вегетационный период отмечена на створе пос. Караидель (15222 тыс. кл/дм³), минимальная – на створе в устье р. Юрюзань (408 тыс. кл/дм³) (рисунок 1). Такое распределение этого показателя объясняется местоположением створов. В местах, где водохранилище имеет большую антропогенную нагрузку, численность планктона выше. В среднем численность фитопланктона по всему водохранилищу составила 5384 тыс. кл/дм³. По классификации Л.Н. Цветковой и др. (цитируется по [2]), водоем можно отнести к мезотрофным.



1 – численность, 2 – биомасса, 3 – значение индекса сапробности, 4 – границы между зонами сапробности. Зоны сапробности: 0–0,5 – ксеносапробная, 0,51–1,5 – олигосапробная, 1,51–2,5 – β -мезосапробная, 2,51–3,5 – α -мезосапробная. Здесь и на рисунке 2 Л и П – левый и правый берега, С – середина

Рисунок 1 – Горизонтальное изменение численности фитопланктона и показателей индексов сапробности по численности в Павловском водохранилище летом 2008 г.

В летних пробах 2008 г. на первом месте по биомассе – отдел *Chlorophyta* (74,8%). Основное количество водорослей этого отдела отмечено в створах поселков Магинск и Караидель, что объясняется их расположением в верховьях водохранилища, где гидробиологический режим сходен с речным. Кроме этого, здесь велика антропогенная нагрузка. На втором месте – отдел *Bacillariophyta* (18,5%), его представители часто встречались на всех створах, за исключением

створа Верхний бьеф, где в некоторых пробах они вообще отсутствовали. Третье место по биомассе занял отдел *Cyanoprokaryota* (5,3%). Наибольшая общая биомасса отмечена в створе у пос. Караидель (26,6 г/м³), минимальная – в створе Верхний бьеф (0,28 г/м³) (рисунок 2). В среднем по водохранилищу биомасса фитопланктона составила 6,4 г/м³, что по шкале трофности [5] позволяет отнести водоем к эвтрофным.



Рисунок 2 – Горизонтальное изменение биомассы фитопланктона и показателей индексов сапробности по биомассе в Павловском водохранилище летом 2008 г.
Условные обозначения см. на рисунке 1

На основе полученных результатов были вычислены индексы сапробности по численности и биомассе фитопланктона (см. рисунки 1, 2). Сапробность – показатель степени органического загрязнения. Полученные авторами результаты свидетельствуют о том, что в водохранилище сформировалась в основном β -мезосапробная зона. В устье р. Юрюзани на створах Караидель и Атамановка индекс сапробности по численности показал α -мезосапробную зону, причем максимальная величина этого показателя была 2,94. Минимальные значения характерны для створа Магинск. Полученные данные показали, что индексы сапробности и биомасса (показывающая степень эвтрофирования) достигают максимальных значений на разных створах. Источники загрязнения, видимо, – расположенные на берегу базы отдыха. Абсолютные значения индекса сапробности по биомассе были ниже и характеризовали зону в основном как β -мезосапробную.

Увеличение индекса сапробности по биомассе наблюдалось на створах Атамановка и Верхний бьеф (у причала маломерных судов). Сравнение степеней изменчивости показателей трофности и сапробности показало, что трофность варьировала сильнее, чем сапробность. В 2008 г. индекс сапробности по численности в среднем составил $2,09 \pm 0,09$, по биомассе $1,82 \pm 0,05$.

Аналогичные показатели сапробности наблюдаются и в каскаде Волжских водохранилищ. По многолетним (более 20 лет) наблюдениям [3] индекс сапробности здесь варьировал по численности от $1,72 \pm 0,07$ до $1,82 \pm 0,01$, по биомассе

1,72±0,008 до 1,83±0,010. Причем в весеннее время сапробность повышается, летом несколько снижается в результате процессов самоочищения, к осени вновь несколько возрастает.

За вегетационный период 2009 г. на большинстве створов по численности доминировали *Cyanoprokaryota* (47,7%). По всей акватории интенсивно развивались *Microcystis pulverea*, *Synechococcus elongatus* Näg., *Synechocystis aquatilis* Sauv. На втором месте был отдел *Chlorophyta* (24,7%). На всех створах, кроме Атамановки, активно вегетировали *Chlorella vulgaris*, *Lagerheimia octacantha* Lemm., *Coelastrum microporum* Näg. in A. Br., *Tetrachlorella alternans* (G.M. Smith) Korsch., *Scenedesmus bijugatus* (Turp.) Kütz. Третье место по численности в фитопланктоне занимал отдел *Bacillariophyta* (24,7%). Активно развивались представители этого отдела в устье р. Юрюзани на створах Магинск, Караидель, Атамановка.

Наибольшая численность фитопланктона в летний период зарегистрирована на створе пос. Магинск (25026 тыс. кл/дм³), минимальная – на створе Верхний бьеф (2412 тыс. кл/дм³). В среднем численность фитопланктона по всему водохранилищу составила 14377 тыс. кл/дм³. Таким образом, по классификации Л.И. Цветковой и др., водоем можно отнести к мезотрофным. Отмечено значительное увеличение численности фитопланктона в створе в устье р. Юрюзань. Это, очевидно, связано с начавшимся там строительством рекреационной зоны. В целом картина горизонтального распределения численности фитопланктона в водохранилище в 2009 г. совпадает с наблюдениями авторов 2008 г.

По биомассе в летних пробах 2009 г. на первом месте – отдел *Chlorophyta* (48,1 %). Основное количество водорослей этого отдела было отмечено в створах пос. Магинск и в устье р. Юрюзани, где гидробиологический режим проявляет сходство с речным. В створе в устье р. Юрюзани численность и биомасса фитопланктона значительно увеличились по сравнению с 2008 г., что, очевидно, связано с увеличением антропогенной нагрузки. На втором месте был отдел *Bacillariophyta* (46,2%). Представители этого отдела часто наблюдались на всех створах. Третье место по биомассе занимал отдел *Cyanoprokaryota* (4,85 %). Остальные отделы в биомассе фитопланктона были представлены незначительно.

Наибольшая биомасса была отмечена на створе Магинск (37,6 г/м³), минимальная – в створе Верхний бьеф (0,42 г/м³). В среднем по водохранилищу биомасса фитопланктона составила 19,5 г/м³, что по шкале трофности [5] позволяет отнести водоем к высокотрофным.

Как в 2008, так и в 2009 гг. в вегетационный период на створе Верхний бьеф отмечались олиготрофные условия, в 2008 г. на створе Караидель были высокотрофные условия, а в 2009 г. такие условия сложились на всех остальных створах. Полученные данные еще раз подтвердили, что вместе с изменением химического состава воды по акватории водохранилища (уменьшением минерализации, изменением проточности и др.) увеличивается способность водохранилища к самоочищению.

Средний индекс сапробности по численности фитопланктона в 2009 г. составил 1,25±0,25, по биомассе 1,80±0,10. В 2009 г. в водохранилище сформировалась в основном β-мезосапробная зона. Минимальные значения характерны

для створа Верхний бьеф, где наблюдается олигосапробная зона, а по численности – даже ксеносапробная, на остальных створах формируется β -мезосапробная зона.

Оценка экологического состояния Павловского водохранилища по данным фитопланктона показала увеличение степени эвтрофирования с 2003 по 2009 г. [6]. Водоем трансформировался из эвтрофного в высокоэвтрофный. Показатель возрастания антропогенной нагрузки – исчезновение в пробах 2008–2009 гг. представителей отдела *Xanthophyta*. Полученные авторами результаты показывают, что в водохранилище происходит переход от β -мезосапробной зоны в α -мезосапробную.

Ответы на вопросы, как и почему «цветение» происходит, а также как бороться с «цветением», актуальны не только для гидроэкологов, но и для государственных органов, занимающихся охраной здоровья населения. Известные методы контроля развития цианобактерий в масштабе целых водоемов, как правило, являются трудоемкими и требуют высоких финансовых затрат. Перспектива методологии борьбы с массовым развитием цианобактерий принадлежит комплексным экотехнологиям, выполненным на основе сочетания биологических, физико-химических и биохимических. Ситуация усугубляется низкой экологической грамотностью большинства хозяйственных руководителей и широких слоев населения, отсутствием эффективной системы правовых и экономических рычагов, стимулирующей природоохранную деятельность и борьбу с «цветением» цианобактерий.

Список литературы

1. Абдрахманов Р.Ф., Шкундина Ф.Б., Полева А.О. Особенности гидрохимического и гидробиологического режимов Павловского водохранилища. Водные ресурсы. Т.41. 2014. №1. С. 83–93.
 2. Дмитриев В.В. Оценка экологического состояния водных объектов суши // Экология. Безопасность. Жизнь. Экологический опыт гражданских, общественных инициатив. Гатчина, 1999. С.200–217.
 3. Камшилов М.М. Экологические аспекты загрязнения водных объектов и принципиальные пути борьбы с ним / Гидробиол. журн. 1979. Т. XV. № 1. С. 3–10.
 4. Полева А.О. Комплексная оценка экосистемы Павловского водохранилища (Республика Башкортостан). Автореф. дис. ...канд. биол. наук. Уфа.: ИБ УНЦ РАН, 2009. 18 с.
 5. Трифонова И.С. Состав и продуктивность разнотипных озер Карельского перешейка. Л., 1979. 168 с.
 6. Шкундина Ф.Б., Полева А.О. Горизонтальные изменения сообществ фитопланктона Павловского водохранилища (Республика Башкортостан, Россия) / Альгология. 2014. № 2. С. 195–209.
- Экология водоемов Башкирии. Уфа: Гилем, 1998. 209 с.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА МЕТОДАМИ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

Поляк Ю.М., Маячкина Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, yuliapolyak@mail.ru

Восточная (русская) зона Финского залива Балтийского моря включает в себя внешний и внутренний эстуарии реки Невы общей площадью 3200 км² и Невскую губу площадью 400 км² [Алимов, Голубков 2008а]. Средняя глубина пресноводной и мелководной Невской губы не превышает 3.5-4 м. Невская губа отделена от внутреннего эстуария дамбой, защищающей Санкт-Петербург от наводнений. Внутренний эстуарий представляет собой мелководный (до 25 м) район на востоке Финского залива с солёностью поверхностных вод 1.5—5 ‰. Внешний эстуарий - глубоководный (до 45 м) район на востоке Финского залива с солёностью поверхностных вод 3-8 ‰.

Побережье Финского залива активно используется не только как зона отдыха для жителей Санкт-Петербурга и Ленинградской области. Здесь расположены крупные промышленные центры и городские поселения, два крупнейших в Европе нефтеналивных терминалов в Выборгском заливе, сухогрузный порт в Усть-Луге. Объём нефти, перевозимой по русской части акватории Финского залива, на протяжении последних лет постоянно растёт и составляет не менее двух третей от общего объёма транспортировки нефти в Финском заливе [Алимов, Голубков 2008б].

Активная хозяйственная деятельность в восточной части Финского залива неизбежно вызывает серьёзные экологические проблемы. Эвтрофирование представляется одной из наиболее важных проблем для окружающей среды, как в восточной части Финского залива, так и во всём Балтийском море [Алимов, Голубков 2008б]. Только с речным стоком Невы в Балтийское море приносится около 8% биогенных веществ. Со стоком р. Невы и сточными водами Санкт-Петербурга в Финский залив ежегодно поступает 2–3 тыс. т фосфора и загрязняющие вещества различного происхождения. Среди тяжёлых металлов и органических загрязняющих веществ основной вклад в загрязнение восточной части Финского залива вносят медь и свинец. Так, в 2012 г. в мелководном районе концентрация меди превышала ПДК более чем в 30% случаев, в Копорской и Лужской губе – в 75% и 100% случаев, соответственно [Ежегодник качества морских вод, 2013].

Гидрохимическая зональность в восточной части Финского залива, определяется положением и характером барьерных зон «река-море» [Федорова 1997]. В невом эстуарии барьерная зона отличается значительной шириной (70 км) и имеет нескольких разобщённых разграничительных (барьерных) границ, что способствует переводу большей части поступающих с речным стоком и сточными водами микроэлементов в органо-минеральную форму и приводит к их

накоплению в иловых водах и донных отложениях седиментационных бассейнов неевского эстуария. Через этот фильтр в западную глубоководную часть залива проходит лишь незначительная часть микроэлементов, в то время как основное их количество аккумулируется в донных отложениях мелководного района.

Оценка качества вод экосистем Невской губы и восточной части Финского залива по интегральному показателю показала, что в 1994-2004 гг. воды большей части акватории оценивались как «загрязнённые» [Алимов и др. 2005]. Лишь в транзитной зоне с наибольшей скоростью проточности были отмечены «умеренно загрязнённые» воды.

На современном этапе развития экономики РФ уровень антропогенной нагрузки на водоемы снизился, и наметились тенденции к их восстановлению, особенно в прежде загрязненных районах [Моисеенко, Шаров 2011]. Качество вод Невской губы и восточной части Финского залива по индексу загрязненности вод (ИЗВ) в 2011-2012 гг. оценивалось как «умеренно загрязненное» [Ежегодник качества морских вод, 2012, 2013]. Тем не менее, в отдельных случаях, например, для акватории порта Усть-Луга, среднее значение ИЗВ в прибрежной части Лужской губы за период наблюдений 2012 г. соответствовало VI классу качества, «очень грязные» воды. Поступающие в залив загрязняющие вещества накапливаются в донных отложениях, создавая вторичное загрязнение водных объектов, что сопровождается экологическими последствиями и биологическими эффектами.

Токсическое действие загрязняющих веществ на гидробиоту является одной из главных причин негативных последствий антропогенного загрязнения природных вод. Для оценки биологических эффектов загрязнения морской среды используют биотестирование. В отличие от традиционных аналитических методов, методы биотестирования позволяют получить быструю интегральную оценку загрязнения водных экосистем, отражающую действие всех присутствующих в пробе токсических веществ, и учитывают их антагонистическое и синергетическое взаимодействия [Калинкина и др. 2013].

Целью настоящих исследований являлась оценка качества донных отложений восточной части Финского залива методами биотестирования с использованием дафний *Daphnia magna* Straus и зеленых микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb.

Материалы и методы исследования

Материалом для исследований служили пробы донных отложений, отобранные в прибрежной зоне восточной части Финского залива в 2014 г. Отбор проб производился в летний период на 13 станциях наблюдения северного и южного побережья (рисунок 1).

Содержание меди и свинца в донных отложениях определяли на атомно-эмиссионном спектрометре Optima–2000 DV (PERKIN–Elmer, USA).

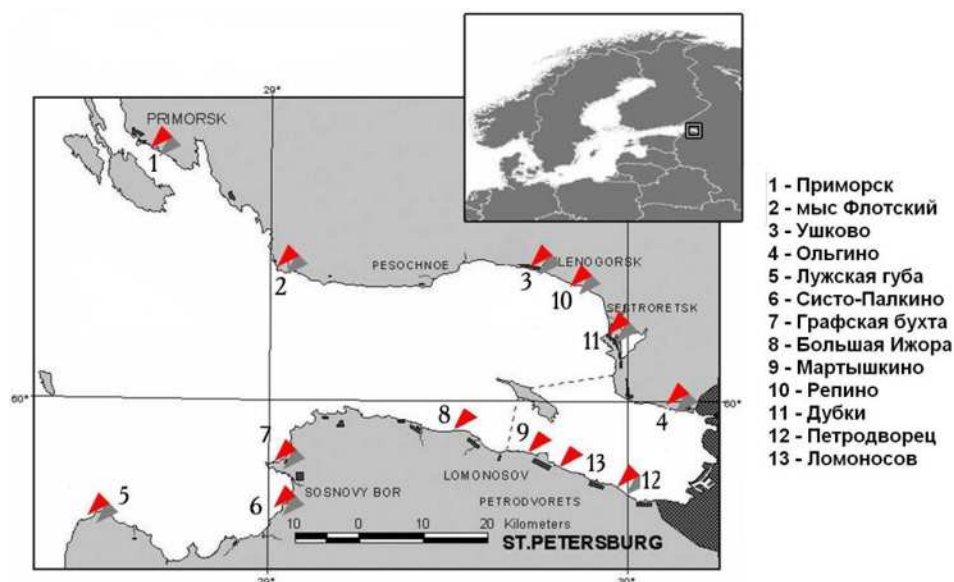


Рисунок 1 – Карта-схема восточной части Финского залива и расположение станций отбора проб

О токсичности донных отложений судили на основании биотестирования их водных вытяжек. Для получения вытяжек каждую пробу донных отложений смешивали с дистиллированной водой в объемном соотношении 1:4 и встряхивали в течение 1 ч. После смешивания суспензию отстаивали и центрифугировали надосадочную жидкость при скорости 6000 об/мин.

В качестве тест-объектов были использованы зеленые микроводоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb и ветвистоусые рачки *Daphnia magna* Straus. Исследование проводили согласно Руководству по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов [2002]. Продолжительность экспериментов составляла 96 ч, повторность опыта – трехкратная. Степень острого токсического действия устанавливали по выживаемости рачков и угнетению роста микроводорослей. В качестве контроля использовали аквариумную воду и среду Прата, соответственно. Полученные результаты обрабатывали методом вариационной статистики (Доспехов, 1986), достоверность различий определяли по критерию Стьюдента ($P=0,95$).

Результаты и обсуждение

Донные отложения в исследованной зоне были представлены мелкозернистыми и глинистыми песками. Песчаные отложения являются одним из наиболее распространенных типов донных осадков Невской губы и внешнего эстуария р. Невы [Алимов, Голубков 2008а].

При изучении степени загрязнения донных отложений тяжелыми металлами, на ряде станций наблюдения были обнаружены медь и свинец в концентрации до 56 мг/кг и 32 мг/кг, соответственно (рисунок 2). Концентрация меди составила более 10 мг/кг донных отложений в Лужской губе, Графской бухте, в районе Петродворца и Приморска, концентрация свинца, помимо указанных

станций, превысила данный уровень в районе Сестрорецка, Ломоносова и Мартышкино. Донные отложения Приморска, где расположен крупный нефтеналивной терминал, содержали наибольшее количество тяжелых металлов.

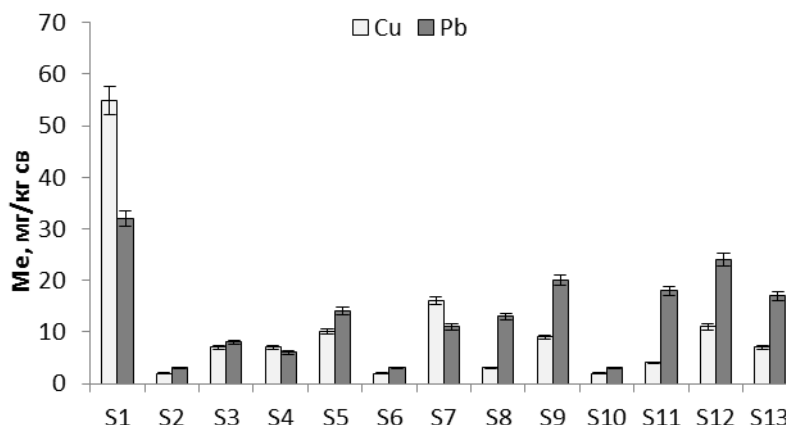


Рисунок 2 – Концентрация тяжелых металлов в донных отложениях прибрежной зоны восточной части Финского залива

Результаты биотестирования донных отложений с использованием стандартных тест-объектов показали, что они не оказывают острого токсического действия на водоросли *S. quadricauda* и рачки *D. magna*. Согласно данным биотестирования, достоверное ингибирующее действие на рост зеленых водорослей *S. quadricauda* выявлено в образцах двух станций – S1 (г. Приморск), S5 (Лужская губа). Численность водорослей при тестировании донных отложений, отобранных на этих станциях, составила 81–84%, в сравнении с контролем (рисунок 3а). Учитывая, что ингибирование роста не превышает 20%, полученные результаты свидетельствует о слабом уровне потенциальной токсичности донных отложений в районе Приморска и Лужской губы.

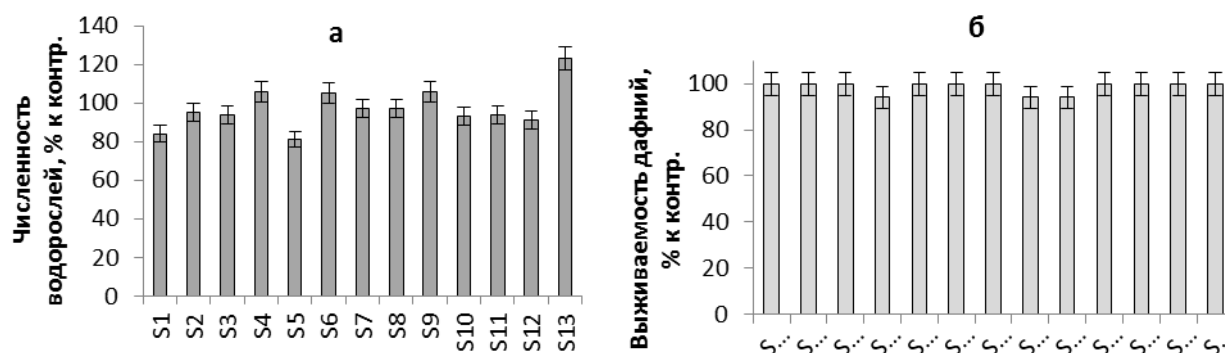


Рисунок 3 – Угнетение роста *Scenedesmus quadricauda* (а) и выживаемость *Daphnia magna* (б) при биотестировании донных отложений прибрежной зоны восточной части Финского залива

Для вытяжек из донных отложений, отобранных в районе г. Ломоносов (S13), отмечена стимуляция роста культуры *S. quadricauda*. Стимуляция может указывать как на наличие в среде органических соединений и биогенных эле-

ментов, так и на присутствие токсичных веществ в концентрациях, к которым водоросли еще способны адаптироваться, но к которым они уже чувствительны. Для остальных станций наблюдения численность *S. quadricauda* составила 94 % - 106 % в сравнении с контролем, что свидетельствует об отсутствии токсичности. Биотестирование с использованием ветвистоусых рачков *D. magna* не выявило острой токсичности донных отложений (рисунок 3б). Выживаемость рачков в опытных вариантах составила 94 % - 100 %, что позволяет охарактеризовать изученные пробы как не токсичные для дафний.

Таким образом, по совокупной оценке качества донных отложений можно заключить, что в прибрежной зоне восточной части Финского залива большая часть донных отложений не токсична по отношению к исследованным тест-объектам. Слабой степенью токсичности характеризуются донные отложения Лужской губы на южном побережье, и г. Приморск – на северном.

Список литературы

1. Алимов А.Ф., Голубков С.М. Экосистема эстуария реки Невы: биологическое разнообразие и экологические проблемы. М.: Товарищество научн. изд. КМК, 2008а. 477 с.
2. Алимов А.Ф., Голубков С.М. Изменения в экосистемах восточной части Финского залива // Вестник Российской академии наук. 2008. Т. 78, № 3. С. 223 -230.
3. Алимов А.Ф., Балущкина Е.В., Голубков С.М. Разработка унифицированного методологического подхода для оценки качества воды и состояния экосистем по биологическим показателям // Материалы конференции "Акватерра-2005". СПб., 2005. С. 264-273.
4. Ежегодник качества морских вод по гидрохимическим показателям - 2011/ Под ред. А.Н. Коршенко. М: Наука, 2012. 198 с.
5. Ежегодник качества морских вод по гидрохимическим показателям- 2012/ Под ред. А.Н. Коршенко. М: Наука, 2013. 200 с.
6. Калинкина Н.М., Березина Н.А., Сидорова А.И., Белкина Н.А., Морозов А.К. Биотестирование токсичности донных отложений крупных водоемов северо-запада России с использованием ракообразных // Водные ресурсы. 2013. Т. 40, № 6, с. 612–622
7. Моисеенко Т.И., Шаров А.Н. Модификации водных экосистем в период и после снижения антропогенного загрязнения // ДАН. 2011. Т. 441. № 3. С. 419–422.
8. Федорова Н.К. Геохимия придонных и иловых вод восточной части Финского залива (в связи с оценкой геоэкологической ситуации). Автореферат дисс. на соиск. Уч. Ст. к.г.-м.н. СПб, 1997.
9. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. М.: РЭФИА, НИА-Природа. 2002. 118 с.

ИХТИОМОНИТОРИНГ ПРИБРЕЖНЫХ ВОД СЕВАСТОПОЛЯ

Руднева И.И.*, Скуратовская Е.Н.*, Омельченко С.О.***, Ковыршина Т.Б. *

**Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского,*

г. Севастополь, Российская Федерация e-mail: svg-41@mail.ru

****Крымский институт последипломного педагогического образования*

(КРИППО), г. Симферополь, Республика Крым

Введение

Прибрежные экосистемы Черного моря подвержены разным видам антропогенного воздействия, в них попадают коммунальные сточные воды, сливы с полей и морского транспорта. Экологическое состояние бухт Севастополя зависит от их географического расположения и принадлежности к определенным районам, в том числе находящимся в зоне интенсивной хозяйственной деятельности, осуществляемой в течение достаточно длительного периода времени.

В настоящее время для анализа состояния водных объектов все чаще используется экотоксикологический подход, который позволяет дать комплексную оценку статуса акваторий, разработать систему оценки экологического риска, определить опасность водных ресурсов для здоровья человека, разработать мероприятия по восстановлению экосистем и устранению опасных факторов (Wu et al., 2005; Sole et al., 2010). При этом наряду с определением физико-химических и токсикологических показателей воды и грунтов, применяются методы анализа физиологического состояния биоты с помощью биоиндикаторов и биомаркеров (Adams, 2005; Руднева, 2010). Они используются в тестовом режиме главным образом в качестве предвестников раннего неблагополучия экосистемы (“early warning system”) в акваториях с постоянно нарастающим антропогенным прессингом, что позволяет своевременно корректировать менеджмент среды и разрабатывать мероприятия по оценке здоровья организмов и экосистемы в целом.

Для выявления действия неблагоприятных факторов на организм применяются многие критерии, показатели различного биологического уровня (биохимические, физиологические, морфологические, популяционные) (Adams, 2005). Одними из наиболее информативных биомаркеров являются параметры, характеризующие состояние окислительного стресса и антиоксидантной активности в тканях рыб, обитающих в неблагоприятных условиях (Van der Oost et al., 2003).

Наши предыдущие исследования показали, что ферменты антиоксидантной системы тканей рыб, отловленных в черноморских бухтах в районе Севастополя, в разной степени подверженных влиянию хозяйственной деятельности, реагируют на уровень загрязнения (Rudneva et al., 2010; Rudneva, 2012). В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование содержания токсичных элементов и активности антиоксидантных ферментов в печени морского ерша, обитающего в бухтах г. Севастополя (Черное море), находящихся в зоне интенсивной антропогенной активности.

Материалы и методы исследований

Объектом исследований служил морской ерш *Scorpaena porcus* – типичный представитель донной ихтиофауны Черного моря. Рыб отлавливали в весенний период в 2012-2014 годах в бухтах, расположенных в районе г. Севастополя (Мартынова, Карантинная) с разным уровнем загрязнения (рисунок 1).



Рисунок 1 - Районы отлова морского ерша в прибрежной зоне Севастополя (Черное море)

В бухте Мартынова нет прямых источников загрязнения, однако выпуски ливневых стоков из городского коллектора осуществляются в соседнюю с ней Карантинную бухту. В результате этого загрязнители попадают в ее акваторию, а закрытое расположение бухты способствует их накоплению в донных осадках (Копытов и др., 2010).

Прибрежная акватория Карантинной бухты – это зона экологической реабилитации вод, так как, несмотря на наличие аварийного выпуска хозяйственно-бытовых стоков и «соседства» с сильно загрязненной Севастопольской бухтой, в ней за счет активного водообмена с прилегающей частью моря, а также наличия мидийной фермы, процессы деструкции органического вещества протекают интенсивно (Куфтаркова, 2006).

Токсичные элементы медь, свинец, кадмий, цинк, определяли в мышцах рыб атомноабсорбционным методом, согласно ГОСТ 30718-96. Определение мышьяка колориметрическим методом проводили в соответствии с ГОСТ 26930-86, ртути – по ГОСТ 26927-86 (Сырье и продукты..., 1986, 1990, 1998).

Определение биомаркеров - ферментов антиоксидантной системы, проводили в экстрактах печени рыб, которые получали путем гомогенизации ткани в физрастворе на холоду и последующего центрифугирования. Анализировали активность пяти ферментов на основе методов, описанных нами ранее (Rudneva et al., 2012): каталазы (КАТ) по реакции разложения перекиси водоро-

да, супероксиддисмутаза (СОД) в системе НСТ-ФМС-НАДН, пероксидазы (ПЕР) бензидиновым методом, глутатионредуктазы (ГР) с помощью реакции деградации НАДФН и глутатионтрансферазы (ГТ) – по накоплению конъюгата в присутствии 2,4-динитрохлорбензола на спектрофотометре Specol -211 (Carl Zeiss, Jena, Germany). Статистический анализ данных осуществляли с использованием t-критерия Стьюдента. Результаты считали достоверными в случае, если $p \leq 0,05$ (Лакин, 1990).

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены данные о содержании токсичных элементов в тканях морского ерша, отловленного в двух бухтах Севастополя, различающихся уровнем загрязнения. Как можно видеть, содержание свинца, цинка и ртути существенно ($p < 0.01$) выше в тканях рыб, отловленных в Карантинной бухте по сравнению с показателями рыб из бухты Мартынова. Концентрация меди, кадмия и мышьяка отличается незначительно, но имеет тенденцию к увеличению.

Таблица 1 – Содержание токсичных элементов в мышечных тканях черноморской скорпены, отловленной в двух бухтах Севастополя (мг/кг, $M \pm m$)

Район исследования	Cu	Pb	Cd	Zn	As	Hg
Бухта Мартынова	2,25±0,01	0,42±0,01	0,04±0,006	4,7±0,06	1,1±0,06	0,06±0,005
Бухта Карантинная	2,50±0,01	0,56±0,02	0,05±0,004	5,2±0,08	1,2±0,10	0,08±0,007

Активность антиоксидантных ферментов в печени морского ерша, отловленного в исследуемых бухтах, представлена на рисунке 2. Активность СОД в печени рыб из бухты Мартынова более, чем в 2 раза выше, чем у особей, отловленных Карантинной. Активность КАТ и ГТ также преобладает в печени ерша, обитающего в бухте Мартынова, тогда для активности ПЕР и ГР характерна противоположная тенденция.

Таким образом, результаты исследований показали различный уровень накопления токсичных элементов в тканях морского ерша, обитающего в двух севастопольских бухтах и разный отклик ферментов антиоксидантной системы на загрязнение. Следует отметить, что медь и цинк являются биогенными элементами, поэтому их содержание в организме регулируется физиологическими механизмами и уровень поддерживается в определенных пределах (Скальный, 2004). Вероятно, по этой причине, несмотря на разную степень загрязнения бухт, концентрация меди и цинка в тканях рыб колеблется незначительно. Такая же тенденция отмечена для кадмия и мышьяка, хотя эти элементы являются токсичными для организма. В то же время содержание ртути и свинца в тканях морского ерша, отловленного в бухте Карантинной, превышают соответствующие значения рыб из бухты Мартынова.

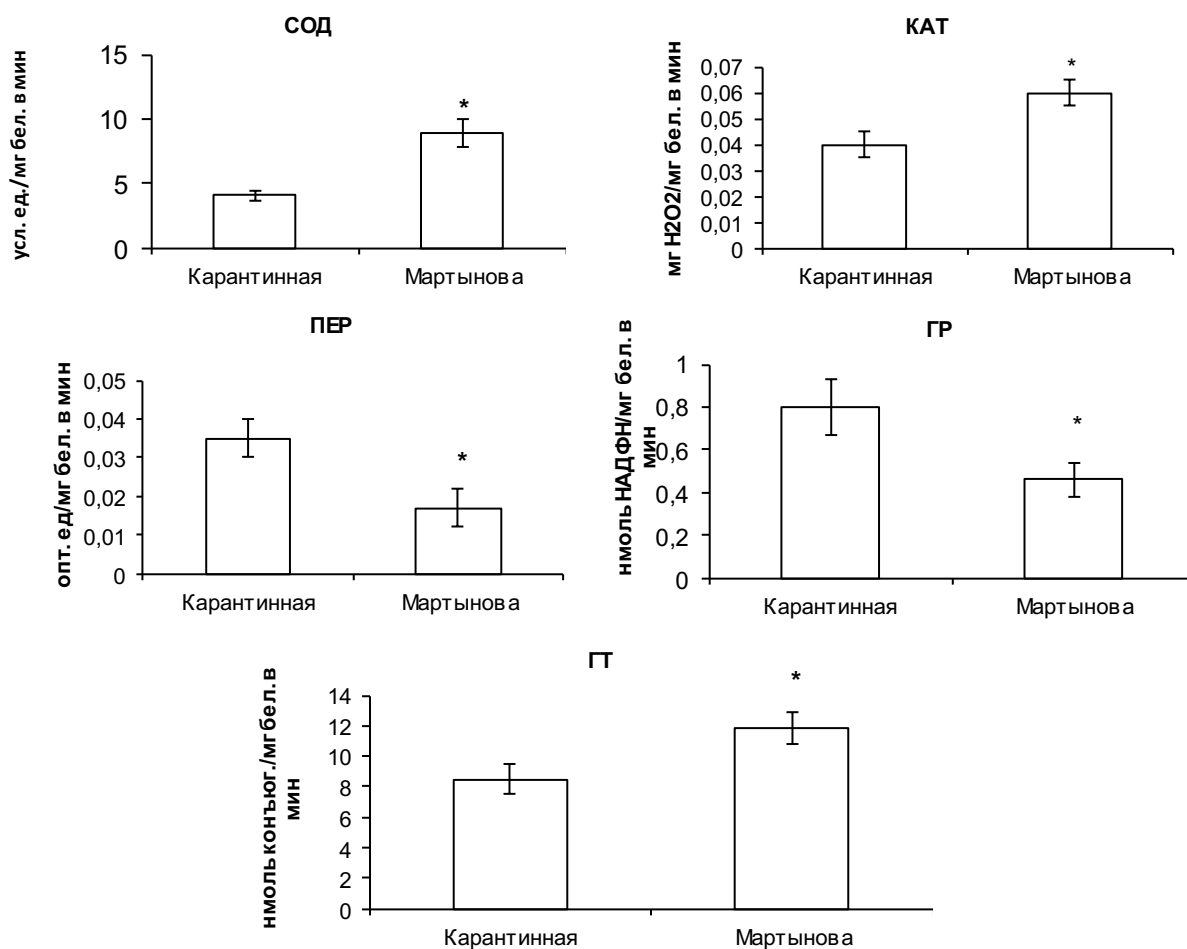


Рисунок 2 - Активность антиоксидантных ферментов в печени морского ерша, отловленного в двух бухтах Севастополя ($M \pm m$)

*-различия достоверны

Увеличение активности СОД, КАТ и ГТ в печени морского ерша из бухты Мартынова может отражать ответные реакции рыб на окислительный стресс, вызванный общим уровнем загрязнения этой акватории. Следует отметить, что снижение активности ПЕР и ГР в печени рыб из Карантинной бухты сопряжено с повышенным содержанием тяжелых металлов в их тканях. Можно предположить, что тяжелые металлы свинец и ртуть, способные ковалентно связываться с функциональными группами (SH-) белков, ингибируют активность ферментов вследствие изменения их структурно-функциональных свойств.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о неоднозначной реакции биомаркеров тканей рыб на загрязнение среды обитания, что следует учитывать при планировании и проведении мониторинговых работ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-44-01014 «Поиск критериев оценки состояния морских прибрежных экосистем Севастопольского региона на основе биоиндикаторов рыб».

Список литературы

1. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш. шк., 1990. 352 с.
2. Руднева И.И., Скуратовская Е.Н., Омельченко С.О., Залевская И.Н., Дорохова И.И., Граб Ю.А. Биоиндикация экологического состояния морских акваторий с помощью биомаркеров рыб // Водные ресурсы. 2011. Т. 38, № 1. С. 92-97.
3. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.:ОНИКС 21 век. Мир, 2004. 216 с.
4. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: ГОСТ 30178-96. — [Действующий от 1998-01-01]. — М.: Ин-т пит. РАМН, 1998. 12 с. (Межгосударственный стандарт).
5. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути: ГОСТ 26927-86. [Действующий от 1989-01-07]. М.: Ин-т пит. РАМН, 1986. С. 3-15. (Государственный стандарт Союза ССР).
6. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов: ГОСТ 26929-86, ГОСТ 26930-86 — ГОСТ 26934-86. — [Действующий от 1989-01-07]. М.: Ин-т пит. РАМН, 1986. С. 3-81. (Государственный стандарт Союза ССР).
7. Adams S.M. Assessing cause and effect of multiple stressors on marine system // Marine Pollut. Bull. 2005. Vol. 51. № 8-12. P. 649-657
8. Rudneva I.I., Skuratovskaya E.N., Dorohova I.I., Kovyrshina T.B. Application fish blood biomarkers in evaluation of marine environment health // Asian J. Exp. Biol. Sci. 2012. Vol. 2 (7). P. 19–25.
9. Sole M., Rodriguez S., Papiol V., Maynou F., Cartes J.E. Xenobiotic metabolism markers in marine fish with different trophic strategies and their relationship to ecological variables // Comp. Biochem. Physiol. 2009. V. 149 C (1). P. 83-89.
10. Van der Oost, R., Beyer J., Vermeulen N.P.E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review // Environmental Toxicology and Pharmacology. 2003. V. 13. P. 57-149.
11. Wu R.S.S., Siu W.H.L., Shin P.S. Induction, adaptation and recovery of biological responses: implications for environmental monitoring // Marine Pollution Bull. 2005. V. 51, № 8-12. P. 623-634.

ОСОБЕННОСТИ ПАТОМОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ЯИЧНИКОВ АЗОВСКОЙ ТАРАНИ *RUTILUS RUTILUS* L. В УСЛОВИЯХ ПЕСТИЦИДНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АЗОВСКОГО МОРЯ

Сергеева С.Г., Бугаев Л.А., Валиуллин В.А., Карпушина Ю.Э.
ФГБНУ «Азовский научно-исследовательский институт рыбного
хозяйства», sgs1301@yandex.ru

Одним из самых массовых промысловых видов рыб бассейна Азовского моря в настоящее время является тарань *Rutilus rutilus*. Нагульный ареал тарани включает Таганрогский залив и распресненные участки восточной и северо-восточной частей Азовского моря, в том числе и Ясенский залив. Ведущую роль в воспроизводстве ее запасов имеют кубанские нерестово-выростные хозяйства (НВХ). Нерестово-выростные водоемы НВХ имеют разный гидрологический режим. Ейское экспериментальное хозяйство по разведению и выращиванию рыбы (ЕЭХРВР) и Бейсугское НВХ снабжаются речным стоком (р. Ея и р. Бейсуг), а Восточно-Ахтарское НВХ и Черноерковское НВХ – сбросом воды из системы кубанских лиманов. В природные водные объекты Краснодарского края ежегодно сбрасывается около 4 млн. куб. м сточных вод, из них более 1000 млн. куб. м - загрязненных пестицидами сбросных вод с рисовых систем и других сельхозугодий, а также бытовыми стоками. Значительная часть этих сбросов поступает в малые реки и лиманы, которые питают водоемы НВХ, а затем в Азовское море. Таким образом, большинство нерестилищ тарани и места ее нагула в основном загрязнены различными ядохимикатами, применяемыми в сельском хозяйстве Кубанского региона и Ростовской области, к числу которых относятся гербициды, инсектициды, акарициды и др.

Исследования проводили в период массового хода производителей тарани на нерест в нерестово-выростные водоемы ЕЭХРВР, БНВХ и ВАНВХ. Пробы воды и грунта для токсикологических исследований отбирали в Таганрогском и Ясенском заливах Азовского моря в непосредственной близости от сбросных шлюзов вышеперечисленных хозяйств.

В последние годы в воде Таганрогского и Ясенского заливов Азовского моря, являющихся значительной частью современного ареала обитания тарани, обнаруживалось 13-16 наименований пестицидов. Наиболее часто фиксировались имидаклоприд, метрибузин, флумиоксазин, ципросульфамид. Суммарная токсичность водной среды составляла 2.5-3 мкг/л (что не превышает ПДК отдельных пестицидов) или 0.4-0.5 отн. ед. (среда считается нетоксичной если этот показатель меньше 1.0). Однако в 2010 и 2011 годах фиксировались сезонные превышения этого показателя на отдельных станциях отбора проб. В донных отложениях Таганрогского и Ясенского заливов обнаруживался постоянно меняющийся спектр современных пестицидов, хотя некоторые из них встречаются уже на протяжении почти 10 лет. Наиболее распространенными были имазалил, имазетапир, имидаклоприд, ипродион и метрибузин. Это может

свидетельствовать о хроническом загрязнении данными веществами, либо об их популярности у сельхозпроизводителей. Однако ни в одной из исследованных проб за период наблюдений концентрации пестицидов не превышали значения ПДК. Загрязненность пестицидами воды и донных отложений Ясенского залива была ниже, чем Таганрогского залива, что объясняется тем, что объемы стока р. Дон гораздо больше, чем р. Протока, Бейсугского и Ахтарского лиманов.

Однако токсичные вещества, находящиеся в воде и аккумулированные в донных отложениях (даже в малых количествах), составляют угрозу для бентофага тарани. Среди обнаруженных веществ наиболее опасными для нее являются имазалил, фамоксадон и этофумезат (Бугаев и др., 2012). В тканях производителей тарани, отловленных в Ейском ЭХРВР в период нереста, наиболее часто отмечались имидаклоприд, римсульфурон, тиабендазол. В тканях производителей тарани из БНВХ наиболее часто обнаруживались имидаклоприд, римсульфурон, тиабендазол, цинидон-этил и ципроконазол.

Тарань достаточно чувствительна к воздействию природных и техногенных факторов, в том числе и пестицидов. Зачастую такие воздействия подавляют репродуктивную функцию рыб и в конечном итоге сказываются на воспроизводстве популяции (Селюков, 2012). Поэтому в условиях существенного антропогенного влияния необходимы детальные исследования именно репродуктивной системы и тех органов, которые непосредственно обеспечивают ее функционирование на разных этапах онтогенеза и в годовом цикле.

В период интенсивного применения пестицидов в сельском хозяйстве (конец 80-х - начало 90-х годов прошлого века), дегенеративные изменения гонад разного характера отмечались у 20% самок азовской тарани. В конце 90-х - начале 2000-х годов, относительно благополучных для состояния экосистемы Азовского моря, рыбы с нарушениями в гистологическом строении яичников практически не выявлялись. Исследования особенностей гонадо- и гаметогенеза тарани в современный период, характеризующийся увеличением количества используемых в сельском хозяйстве пестицидов, показали, что нарушения развития яичников отмечались у 10-20 % половозрелых самок.

Наиболее часто выявляемыми патологиями репродуктивной системы азовской тарани являлись дегенерация превителлогенных ооцитов, вителлогенных ооцитов, вакуолизация цитоплазмы. Нарушения развития зрелых гонад могут затрагивать часть фонда яйцеклеток (единичная или частичная резорбция) и всю гонаду (тотальная резорбция). Гонады самок с тотальной резорбцией ооцитов затем претерпевают липоидную дегенерацию (жировое перерождение). На рисунке 1 представлены гонады самки тарани с текущей тотальной резорбцией. На гистологических препаратах видно, что в резорбирующих ооцитах сильно утолщены оболочки яйцеклеток, ядра еще сохраняют округлую форму, но их оболочки приобретают волнообразную структуру (рисунок 2). По ряду причин нерест таких самок не произошел. На рисунке 3 представлена фотография гонад самки с липоидной дегенерацией гонад первого года после тотальной резорбции (для примера на рисунке представлены гонады самки с нормальным развитием гонад). В таком состоянии яичники

находятся на следующий год после того, как самка не отнерестилась. При анализе гистологического препарата выявляются резорбированные половые клетки, которые слились друг с другом в единую массу, их структура уже не видна, лишь отдельные ооциты сохраняют целостность оболочек. В поле зрения отмечаются единичные ооциты протоплазматического роста с нормальной структурой. Ооциты протоплазматического роста размером 0.1-0.2 мм, которые обычно присутствуют в яичниках и составляют генерацию следующего года, на яйценосных пластинах не выявляются. Низкий гонадосоматический индекс и наличие мелких икринок диаметром 0.35-0.8 мм позволяют предположить, что произошла остановка в развитии ооцитов на начальных стадиях трофоплазматического роста, о чем также свидетельствуют биохимические показатели: сниженное на 40 % количество белка и повышенная жирность икры (до 50-55 %). У самок с нормальным развитием гонад содержание жира в икре составляет 8-10 %. Только через год гонады получают возможность развиваться, а ооциты достигают зрелости только к весне второго года. На рисунке 4 представлены гонады самки с остатками резорбированных ооцитов и гонадами II-III стадии зрелости. Таким образом, самки могут восстановиться только через 2 года, они пропускают два нерестовых сезона.

Достаточно редко встречалась такая патология, как асинхронное развитие яичников. На рисунке 5 представлены гонады самки возрастом 4 года. Одна гонада была незрелая, в ней отмечены ооциты II стадии зрелости, в другой гонаде - резорбированные ооциты IV стадии зрелости.



Рисунок 1 – Гонады самки тарани с тотальной резорбцией ооцитов (весна)

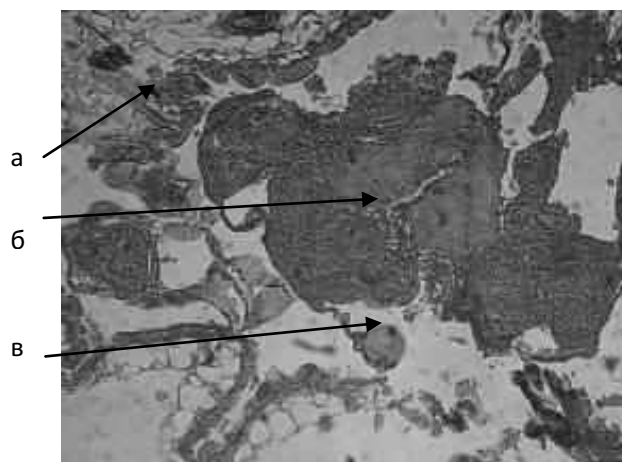


Рисунок 2 – Срез гонады самки тарани с резорбцией ооцитов
а – скопление жировой ткани,
б – резорбированные ооциты,
в – ооциты протоплазматического роста

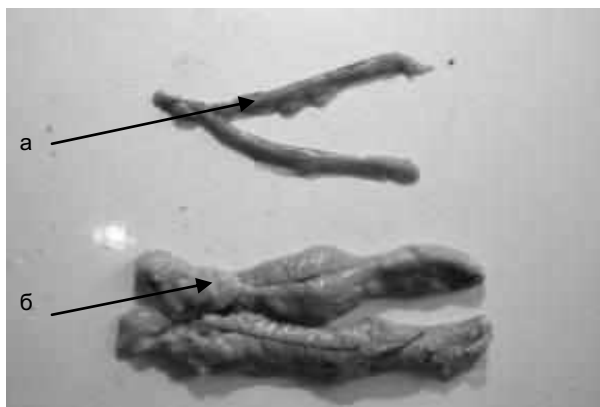


Рисунок 3 – Гонады самок тарани. Весна первого года после резорбции.
а – липоидная дегенерация гонад;
б – норма

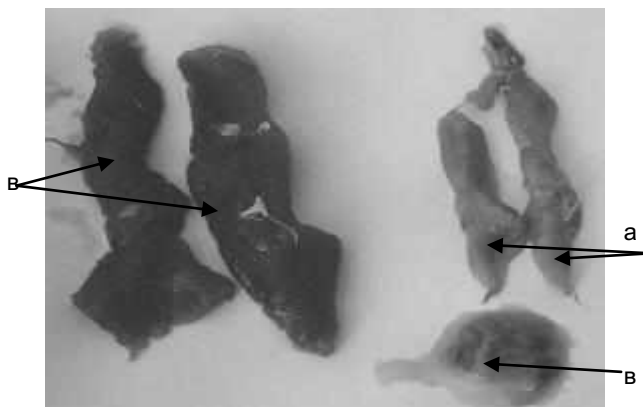
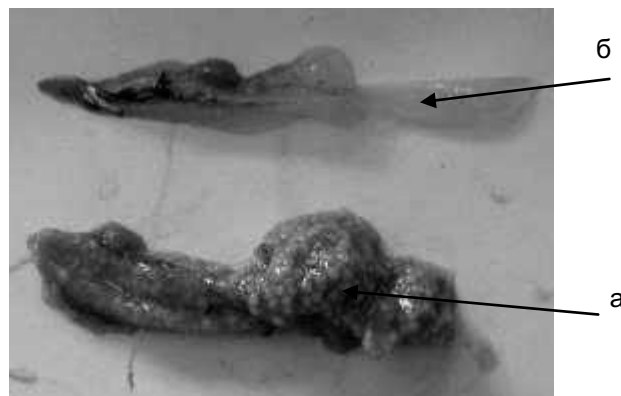


Рисунок 4 – Гонады самок тарани. Весна второго года после резорбции
а – гонады II-III стадии зрелости после липоидной дегенерации; б – остатки резорбированных ооцитов; в – норма



Рисунок 5– Гонады самки тарани. Весна.
а – тотальная резорбция ооцитов; б – гонада во II стадии зрелости



В результате развития описанных нами патологических процессов созревания гонад самок азовской тарани некоторое количество производителей теряет свою воспроизводительную способность. Резорбция ооцитов может быть нормальным процессом, если наблюдается у отнерестившихся особей или при установлении конечной плодовитости, и патологическим, если происходит у созревших самок (Макеева, 1992; Фалеева, 1965). Массовая (тотальная) резорбция ооцитов периода вителлогенеза, по мнению многих исследователей, является реакцией воспроизводительной системы самок на изменение качества водной среды и свидетельствует о нарушении условий размножения (Акимова, Рубан, 1996; Моисеева, Федоров, Парфенова, 1997; Чеботарева, Савоскул, Савваитова, 1997; Минеев, 2009). Причиной возникновения патологий может быть не прямое (летальное) действие пестицидов на жизненно важные функции, а, как правило, длительное воздействие «малых» доз, вызывающее репродуктивные эффекты, проявляющиеся в снижении или прекращении воспроизводства (Попова, 1987).

Список литературы

1. Акимова Н.В., Рубан Г.И. Систематизация нарушений воспроизводства осетровых (*Acipenseridae*) при антропогенном воздействии// Вопр. ихтиологии. 1996. Т. 36, № 1.
2. Бугаев Л.А., Войкина А.В., Валиуллин В.А., Смыр Т.М. Карпушина Ю.Э. Исследование накопления пестицидов в печени некоторых видов промысловых рыб Азовского моря в 2009-2011 гг. Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета, вып. 81/2012.
3. Макеева А.П. Эмбриология рыб. М.: Наука, 1992.
4. Минеев А.К. Некоторые гистологические нарушения гонад у головешкиротана (*Perccotus glenni* Dibovski, 1877) бычка-кругляка (*Neogobius melanostomus* Pallas, 1814) Саратовского водохранилища// Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11, № 1.
5. Моисеева Е.Б., Федоров С.И., Парфенова Н.А. О нарушениях строения половых желез у самок осетровых (*Acipenseridae*) Азовского моря// Вопр. ихтиол. 1997. Т. 37, № 5.
6. Нагалецкий Ю.Я., Началовский Э.Ю., Астанин И.А. Водно-ресурсный потенциал Северо-Западного Кавказа// Известия Самарского центра Российской академии наук. Т. 13. № 1 (6), 2011. С. 1467-1470.
7. Попова Г.В., Шамрова Л.Д. Накопление пестицидов в воспроизводительной системе рыб и их гонадотоксическое действие. В кн.: Экспериментальная водная технология. Рига 1987;12. С. 191-201.
8. Селюков А.Г. Морфофункциональные изменения рыб бассейна Средней и Нижней Оби в условиях возрастающего антропогенного влияния// Вопросы ихтиологии, 2012, т. 52. С. 581-600.
9. Фалеева Т.И. Анализ атрезии ооцитов у рыб в связи с адаптивным значением этого явления// Вопр. ихтиологии, 1965. Т. 5, в. 3.
10. Чеботарева Ю.И., Савоскул С.П., Савваитова К.А. Аномалии в строении воспроизводительной системы самок рыб Норило-Пясинских водоемов Таймыра// Вопр. ихтиол. 1997. Т. 37, № 2.

САПРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭПИФИТОНА РАЗНОТИПНЫХ ОЗЕР КАРЕЛЬСКОГО ПЕРЕШЕЙКА

Станиславская Е.В.

ФГБУН Институт озераедения РАН, Санкт-Петербург, stanlen@mail.ru

В июле 2009-2012 гг. проводились комплексные исследования гидро-биологического и гидрохимического режимов 32 разнотипных озер Карельского перешейка. В рамках этих работ изучались структурно-функциональные характеристики эпифитона озер. Цель данной работы состояла в том, чтобы на основе полученных данных определить сапробиологические характеристики этого сообщества и по ним оценить экологическое состояние озер.

Исследуемые озера располагались в различных ландшафтных районах Карельского перешейка и различались по своим морфологическим характеристикам, имели различный гидрохимический режим и трофический статус (Трифенова, Афанасьева, 2011; Трифенова, 2014) (таблица 1).

Водоросли эпифитона собирали с воздушно-водной, с плавающими листьями и погруженной растительности. Фитоценозы макрофитов включали: тростники, осоки, хвощи, рогоз, манник, стрелолист, кубышку желтую, кувшинку чисто-белую, рдесты, ежеголовник, элодею, уруть, лобелию. Сбор и обработка материала проводилась по методикам, разработанным ранее (Станиславская, Трифенова, 1984). Индекс сапробности рассчитывался по методу Пантле-Букк, в модификации Сладечека.

В олиготрофных и слабо-мезотрофных озерах разных в структуре биомассы эпифитона преобладали зеленые, диатомовые и синезеленые водоросли. Среди зеленых водорослей массовыми были виды родов *Cosmarium*, *Euastrum*, *Closterium*, *Pleurotaenium trabecula*, *Micrasterias truncata*, *Hyalotheca dissiliens* а также *Oedogonium tirolicum*, *O. plagiostomum*, *Bulbochaete insignis*. Среди синезеленых водорослей выделялись *Gloeotrichia intermedia*, *Rivularia aquatica*, *Hapalosipon fontinalis*, *Stigonema mamilosum*. Среди диатомей чаще всего встречались *Tabellaria flocculosa* и виды рода *Eunotia*. В гумифицированных озерах структура определялась зелеными и диатомовыми водорослями. Среди зеленых наибольшее значение имели *Stigeoclonium aestivale*, *Microspora floccosa*, а также *Gonatozygon monotaenium*, *M. htruncata*, *Euastrum dubium*, среди диатомовых водорослей преобладали *Eunotia serra* и *T. flocculosa*.

В мезотрофных озерах структура эпифитона была очень разнообразной, ее определяли зеленые, диатомовые, синезеленые и эвгленовые водоросли. Среди зеленых водорослей доминирующее положение занимали виды родов *Oedogonium* и *Bulbochaete*. Состав доминирующих диатомовых водорослей в этих озерах был сходен и представлен *Ulnaria ulna*, *Epithemia zebra*, *E. argus*, *Gomphonema acuminatum*, *Rhopalodia gibba*, *Eunotia pectinalis*.

Таблица 1 – Некоторые лимнологические характеристики исследованных озер

Озера	S км	H, м	pH	Цв. град	Трофический тип
Выборгский (сельговый) ландшафт					
Белокаменное	0,7	11,5	8,1	72	слабо-мезотрофное
Лесково	0,2	4,5	7,9	56	мезотрофное
Северо-Западное Приладожье					
Снетковское	0,5	4,5	7,6	16	слабо-мезотрофное
Воробьево	1,7	14,0	7,6	8	олиготрофное
Центральная возвышенность					
Группа Морозовских озер					
Светлое	0,23	14	7,3	8	слабо-мезотрофное
Жемчужное	0,7	5,0	7,3	15	слабо-мезотрофное
Берестовое	0,24	22	7,7	21	слабо-мезотрофное
Узорное	0,15	16	7,9	24	слабо-мезотрофное
Б. Морозовское	1,1	3,1	7,6	80	эвтрофное
Журавлевское	3,3	3,5	7,4	72	эвтрофное
Лемболовский ландшафт					
Мичуринское	5,8	16,5	7,7	13	мезотрофное
Борисовское	1,25	8,0	8,5	12	мезотрофное
Охотничье	0,07	13	5,3	50	мезотрофное
М.Луговое	0,19	5,0	5,7	440	полигуменное
Б.Луговое	0,3	2,0	6,8	360	полигуменное
Медведевское	0,59	3,0	5,1	160	мезогуменное
Волыньское	0,3	8,0	8,1	84	эвтрофное
Раздолинское	2,1	10,0	7,0	15	слабо-мезотрофное
Петровское	0,87	11,0	7,8	17	мезотрофное
Б.Щучье	0,2	10,0	7,5	15	слабо-мезотрофное
Чернявское	0,65	5,0	7,0	75	эвтрофное
Уловное	1,3	11,6	6,9	16	слабо-мезотрофное
Б.Борково	0,5	11,0	6,9	17	слабо-мезотрофное
Террасированные низины					
Привуоксинский ландшафт					
Правдинское	6,9	15,5	7,4	54	мезотрофное
Вишневское	10,5	3,5	9,1	35	гипертрофное
Волочаевское	3,5	2,0	6,5	105	гипертрофное
Приморский ландшафт					
Победное	2,0	2,1	10,0	70	гипертрофное
Б. Симагинское	2,6	15,0	7,6	76	эвтрофное
Дружинное	0,15	9,0	7,7	76	мезотрофное
Щучье	0,53	2,0	7,0	46	мезотрофное
Балаково	0,1	1,3	8,6	71	эвтрофное
М. Ладога	0,1	1,5	9,2	114	гипертрофное

В эвтрофных озерах диатомовые играли наиболее существенную роль, зеленые и синезеленые водоросли были менее значимы. Состав доминирующих диатомовых был представлен *Cymbella cistula*, *C. lanceolata*, *Rhopalodia gibba*, *Epithemia turgida*, *Fragilaria capucina*, *Tabellaria fenestrata*, а также видами родов *Navicula* и *Nitzschia*. Среди зеленых водорослей преобладали виды родов *Spirogyra* и *Oedogonium*.

Структура эпифитона в гиперэвтрофных озерах в целом совпадала со структурой в эвтрофных озерах. Доминирующими видами были *Aulacoseira islandica*, *A. subarctica*, *A. ambigua*, *A. granulata* из диатомовых, *Oedogonium sp.* и *Spirogyra sp.* из зеленых, *Oscillatoria princeps*, *O. splendida*, *Plectonema notatum*, *Leptochaete stagnalis* из синезеленых водорослей.

Всего в составе эпифитона исследованных озер было выявлено 270 таксонов водорослей, из них 150 являлись видами-индикаторами загрязнения органическими веществами. Большинство из них относились к группе α - β , β - α и β -мезосапробов, составляя 60% от списка видов с известной характеристикой и встречались в озерах с разным уровнем трофии. Виды – показатели чистых вод ксеносапробы, χ -олигосапробы, олигосапробы составляли 30 % и были более распространены в малопродуктивных водоемах. Виды-индикаторы сильного органического загрязнения α -мезосапробы и ρ -мезосапробы составляли 8 % и 2 % соответственно и встречались, как правило, в эвтрофных и гипертрофных водоемах.

Таблица 2 – Качество вод исследованных озер (по Баринова и др., 2006)

	1	2	3	4	5
Класс качества вод	II чистая	II чистая	III удовлетворит. чистоты	III удовлетворит. чистоты	IV загрязненная
Разряд качества вод	2 б вполне чистая	2 б вполне чистая	3 б слабо загрязненная	3 б слабо загрязненная	4а умеренно загрязненная
Обозначения – 1–олиготрофные, слабо – мезотрофные озера; 2– полигуменные, мезогуменные озера; 3 – мезотрофные озера; 4 – эвтрофные озера; 5 – гипертрофные озера					

В целом, величины индекса сапробности изменялись от 1,1 до 2,8. Наиболее низкие значения индекса (1,1-1,5) соответствующие олигосапробным условиям наблюдались в олиготрофных, слабо-мезотрофных и гумифицированных озерах (рисунок). В мезотрофных водоемах значения индекса сапробности изменялось от 1,6 до 2,3, что определяло β -мезосапробные условия в них. В эвтрофных водоемах величины индекса находились на верхней границе β -мезосапробной зоны и изменялись от 2,4 до 2,6. Наиболее высокие значения индекса сапробности (2,6–2,8) были отмечены в гипертрофных озерах, где они определяли α -мезосапробные условия (рисунок). Значения индекса сапробности эпифитона хорошо коррелировали с содержанием легкоокисляемого органического вещества (БПК₅) (рисунок). Получен достоверный коэффициент корреляции между этими показателями $r=0,89$ ($p<0,01$, $n=31$). Это может быть косвенным подтверждением того, что степень сапробности связана с уровнем трофии озер.

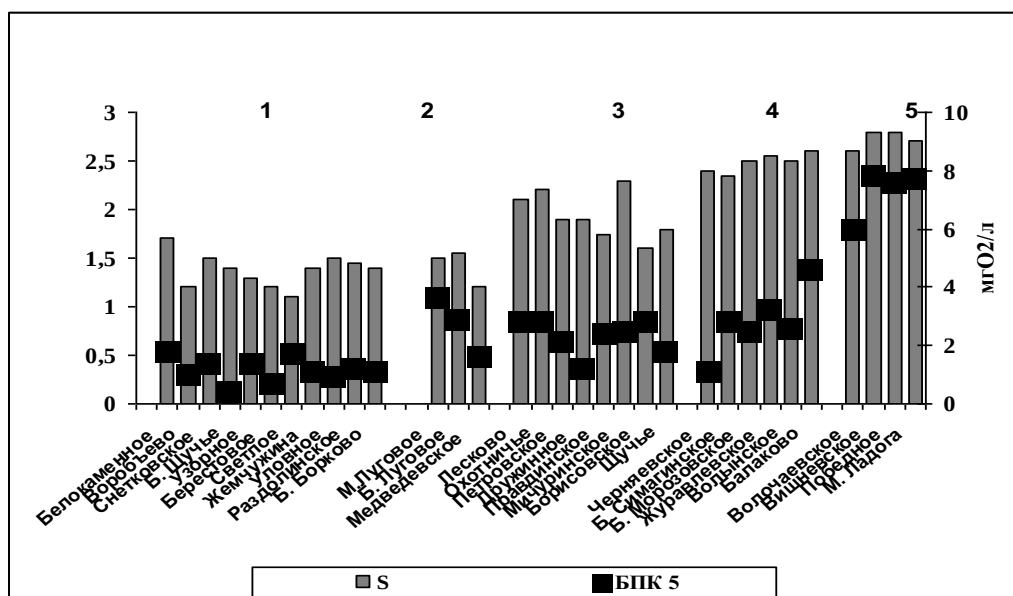


Рисунок - Индекс сапробности (S) водорослей эпифитона и значения БПК₅ в разнотипных озерах Карельского перешейка (Обозначения: 1-олиготрофные, слабо – мезотрофные озера; 2- полигумозные, мезогумозные озера; 3 - мезотрофные озера; 4 - эвтрофные озера; 5- гипертрофные озера)

Таким образом, экологическое состояние озер по состоянию эпифитона можно считать удовлетворительным, качество вод изменялось от вполне чистых до умеренно загрязненных, что в целом свидетельствуют об отсутствии существенного органического загрязнения (таблица 2). Результаты наших исследований совпадают с оценкой экологического состояния озер по фитопланктону, полученные ранее (Афанасьева, Трифонова, 2014).

Список литературы

1. Баринова С.С., Медведева Л.А., Анисимова О.В. Биоразнообразие водорослей – индикаторов окружающей среды. Тель-Авив, 2006. 356 с.
2. Афанасьева А.Л., Трифонова И.С. Сапробиологическая характеристика летнего фитопланктона озер центральной части Карельского перешейка // Водоросли: проблемы таксономии, экологии и использование в мониторинге. Матер. XIII междуна. конф. Борок, 2014. С. 207-209.
3. Станиславская Е.В., Трифонова И.С. Продукционная характеристика растительного перифитона // Особенности формирования качества воды в разнотипных озерах Карельского перешейка. – Л.: Наука, 1984. – С.192-206.
4. Трифонова И.С. Современное состояние озер Карельского перешейка в условиях антропогенной трансформации // Матер. XIII междуна. конф. Герценовские чтения. СПб, 2014. С.113-114.
5. Трифонова И.С., Афанасьева А.Л. Оценка состояния озер Карельского перешейка по структуре и биомассе летнего фитопланктона // Биоиндикация в мониторинге пресных вод. СПб.: Любавич, 2011. С. 90-96.

ОПЕРАТИВНЫЙ МЕТОД БИОТЕСТИРОВАНИЯ МОРСКИХ ВОД НА ВОДОРΟΣЛИ *DUNALIELLA TERTIOLECTA*

Стравинскене Е.С., Григорьев Ю.С., Тарасова А.Н.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, ignislynx@rambler.ru

Процесс активного внедрения биологических методов, наблюдающийся в последние годы во многих лабораториях РФ, требует их стандартизации и унифицирования. В 2014 году в России введен межгосударственный стандарт (основанный на международном стандарте ISO), касающийся биотестирования качества морских вод, а также минерализованных сточных вод на одноклеточных водорослях [1]. Этот документ дополнил ряд существующих руководств по оценке токсичности вод различной солености [3, 4]. Вместе с тем, важной задачей остается разработка более быстрых и менее трудоемких биотестов для целей рутинного лабораторного анализа.

Руководящие документы [1, 3, 4] определяют регламент проведения оценки токсичности морских вод по замедлению роста морских одноклеточных водорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin, *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve, *Dunaliella salina* Teodorescu. Согласно данным документам биотестирование проводится в течение 24, 72, 96, и 168 часов, при этом колбы с образцами встряхивают вручную 1-2 раза в сутки (либо непрерывно взбалтывают) для перемешивания. Контроль численности клеток проводят методом прямого счета в камере Горяева либо с использованием метода флуориметрии. Вместе с тем, применение для целей биотестирования созданных в СФУ оборудования и методологии могло бы позволить максимально автоматизировать процесс, а также существенно сократить время анализа проб. В последние годы в качестве тест-объекта при оценке качества морских вод, донных отложений и веществ активно применяют микроводоросль *Dunaliella tertiolecta* Butcher [3, 4, 5]. Поскольку для рода *Dunaliella* описан достаточно быстрый рост культуры (процесс деления в зависимости от условий окружающей среды может длиться от 30 минут до 3.5 часов [2]), нами были проведены исследования, нацеленные на создание нового оперативного биотеста для морских вод на основе водоросли *Dunaliella tertiolecta*.

Культура водоросли *Dunaliella*, полученная из коллекции Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии, выращивалась на среде Гольдберга (в модификации Кабановой) на основе искусственной морской воды с минерализацией 20‰. Для приготовления искусственной морской воды использовалась морская соль марки «Aqukraft». Состав среды приведен в таблице 1.

Культивирование водоросли производилось на специализированном оборудовании, разработанном в СФУ, позволяющем поддерживать необходимые условия по облучению белым светом (60 Вт/м² ФАР) и температуре (от 22 до 38°C) при одновременном выращивании 18-24 образцов. За счет вращения кассеты с образцами в таких культиваторах (КВМ-05, УЭР-03) обеспечивается интен-

сивный газообмен, что способствует более быстрому росту культур водорослей. Маточная культура поддерживалась в конических колбах при естественном освещении и температуре 20-25 °С, периодически перемешивалась и пересеивалась в свежую питательную среду 1 раз в неделю. Концентрация клеток определялась путем измерения ее оптической плотности (при длине волны 560 нм в кювете толщиной 2 см) на приборе ИПС-03, разработанном также в СФУ. Исходная оптическая плотность засева клеток в экспериментах составляла 0,005.

Таблица 1 – Состав среды Гольдберга

Реактив	Количество реактива (мг) в 1дм ³ морской воды
KNO ₃	202
NaH ₂ PO ₄ × 2 H ₂ O	38
MnCl ₂ × 4H ₂ O	4
CoCl ₂ × 6H ₂ O	4
FeCl ₃ × 6H ₂ O	6

Стандартизация биотеста предполагает использование питательной среды идентичного состава для выращивания водорослей. Согласно руководящим документам [1, 3, 4] допускается готовить искусственную морскую воду, используя торговую морскую соль. Однако качество готовых морских солей, поступающих в продажу, достаточно сильно варьирует, что может в итоге сказаться на воспроизводимости результатов биотестирования. Одним из путей решения данной проблемы может являться замена части морской соли химически чистым реактивом NaCl. Для оценки приемлемости такого подхода была проведена серия опытов по выращиванию культуры водоросли дуналиелла в питательной среде Гольдберга с различными соотношениями морской соли и NaCl (рисунок 1). Результаты экспериментов показали, что при увеличении доли NaCl в среде более чем на 50% наблюдается достоверное уменьшение прироста водоросли. По-видимому, природная морская соль содержит вещества, необходимые для оптимального роста тест-культуры *Dunaliella tertiolecta*, не учтенные при добавлении питательных элементов (таблица 1). Таким образом, для благоприятного роста культуры водоросли приемлемым можно считать соотношение морской соли и NaCl 1:1.

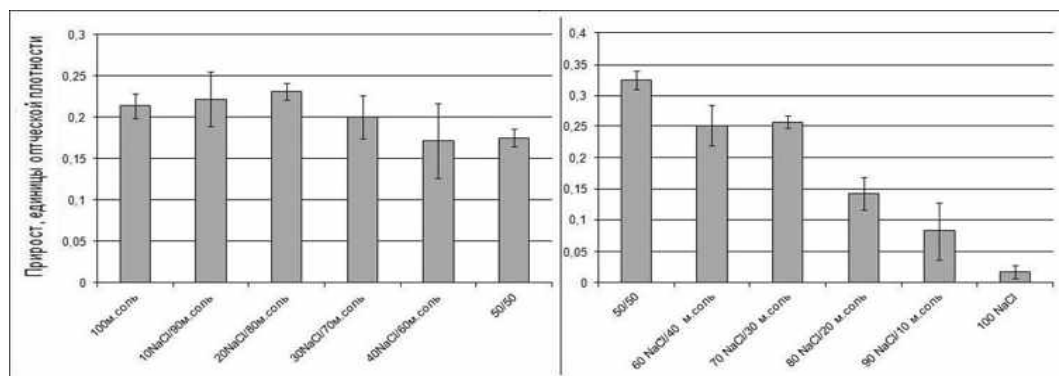


Рисунок 1 – Зависимость 72-часового прироста культуры водоросли *Dunaliella* от процентного соотношения морской соли (м. соль) и NaCl в питательной среде. Температура культивирования 22 °С

В ходе исследований также было выявлено, что рост культуры на средах, приготовленных на основе NaCl и не содержащих морской соли, снижается при повышении температуры (рисунок 2). В этом случае максимальный рост тест-культуры в среде Гольдберга на основе NaCl наблюдался при температуре 28 °С, а на основе морской соли - при 32 °С.

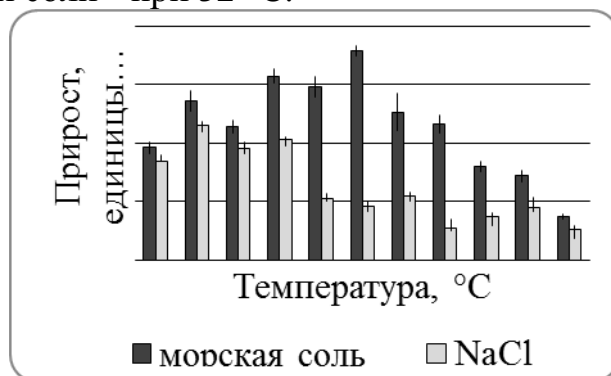


Рисунок 2 - Зависимость 48-часового прироста культуры водоросли *Dunaliella* от температуры в средах Гольдберга, приготовленных на основе морской соли и NaCl

Рекомендуемой температурой для выращивания и проведения биотестирования на водорослях *Phaeodactylum* и *Skeletonema* согласно руководящим документам является 20 ± 2 °С [1, 3, 4]. Биотестирование на водоросли *Dunaliella tertiolecta* проводится при 24 °С [6] или 25 ± 2 °С [7]. Как показали результаты наших исследований, при использовании питательной среды на основе морской соли повышение температуры до 32 °С позволяет получить максимальный прирост культуры водоросли дуналиелла, соответствующий более чем 6-кратному делению клеток (увеличение оптической плотности суспензии водоросли в 70 раз за 48 часов). Однако и при температуре 22 °С данная культура сохраняла достаточно высокий рост, поскольку количество клеток в этом случае к концу эксперимента увеличивалось в 20 раз, что значительно выше прироста, рекомендуемого руководящими документами (1 - 4 раза). Такой интенсивный рост культуры может существенно облегчить задачу регистрации изменения численности клеток, а также способствовать сокращению времени биотестирования.

Другой способ стандартизации питательной среды заключается в использовании искусственной морской воды, приготовленной на основе дистиллированной воды с добавлением реактивов (синтетическая морская вода). Перечень реактивов приведен в ГОСТ 31960-2012 [1]. В связи с этим нашей следующей задачей была оценка приемлемости использования такой воды для культивирования водоросли *Dunaliella tertiolecta*. Для этого оценивался 48-часовой прирост водоросли в средах Гольдберга с минерализацией 20‰ на основе синтетической морской воды и морских солей марок «AquaKraft» и «TetraMarina» (рисунок 3). При этом использовался ряд разбавлений искусственных морских вод раствором NaCl той же минерализации. Как видно из рисунка 3, в среде Гольдберга, содержащей 100% синтетической морской воды, прирост водоросли был значительно ниже, чем в аналогичных вариантах с со-

лями «AquaKraft» и «TetraMarina». По мере увеличения относительной доли NaCl в среде данный эффект снижался, а при соотношении 25% синтетической морской воды и 75% NaCl прирост тест-культуры был близок к таковому в средах на основе морских солей. Очевидно, что предложенный для водорослей *Phaeodactylum tricornutum* и *Skeletonema costatum* состав синтетической морской воды не оптимален для выращивания интенсивной культуры водоросли *Dunaliella tertiolecta*. Таким образом, разработка приемлемой синтетической среды является предметом дальнейших исследований.

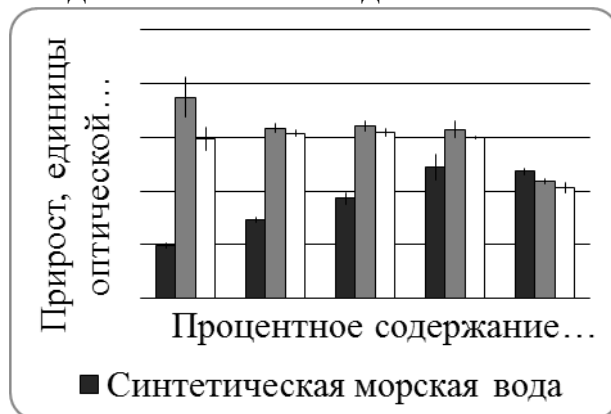


Рисунок 3 - Зависимость 48-часового прироста культуры водоросли *Dunaliella* от процентного содержания синтетической морской воды и морских солей «AquaKraft» и «TetraMarina». Температура культивирования 25 °С

Для оценки чувствительности 48-часового биотеста к загрязнению были проведены эксперименты по воздействию модельного токсиканта (ионов меди, вносимых в форме сульфата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) на кривые роста тест-культуры водоросли *Dunaliella*. Для получения кривых роста оптическая плотность тест-культуры во всех образцах измерялись автоматически каждый час в модифицированном культиваторе УЭР-03. Ряд концентраций ионов меди составлял от 0,04 мг/дм³ до 2,56 мг/дм³. Результаты представлены на рисунке 4, где хорошо видно, что уже наименьшая концентрация вызывает достоверное снижение прироста культуры водоросли. Расчетным методом было получено значение EC_{50} для данного металла, которое составило 0,07 мг/дм³.



Рисунок 4 – Зависимость прироста тест-культуры водоросли *Dunaliella* от концентрации ионов меди в среде. Температура культивирования 32°С

Таким образом, показана потенциальная возможность создания оперативного биотеста для оценки качества морских вод на основе микроводоросли *Dunaliella tertiolecta*. Исследованы возможности оптимизации и стандартизации питательной среды для проведения такого биотеста. Наиболее высокого прироста тест-культуры водоросли удалось достигнуть при выращивании образцов в специализированных культиваторах (КВМ-05, УЭР-03) при температуре 32°C. При сравнительно высокой скорости роста исследуемый тест-объект обладал и достаточно высокой чувствительностью к модельному токсиканту – ионам меди. Значение ЕС₅₀ для данного металла составило 0,07 мг/дм³. Использование такого биотеста может автоматизировать значительную часть процесса биотестирования, а также сократить время анализа проб.

Список литературы

1. ГОСТ 31960-2012 Вода. Методы определения токсичности по замедлению роста морских одноклеточных водорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve.
2. Масюк Н.П., Посудин Ю.И., Лилицкая Г.Г. Фотодвижение клеток *Dunaliella* Teod. (*Dunaliellales*, *Chlorophyceae*, *Viridiplantae*). - Национальная академия наук Украины, Институт ботаники им. Н.Г. Холодного, Национальный аграрный университет. Киев. 2007. 264 с.
3. Р 52.24.690-2006. Оценка токсического загрязнения вод водотоков и водоемов различной солености и зон смешения речных и морских вод методами биотестирования. Росгидромет. Ростов-на-Дону, 2006. 21 с.
4. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. М.: РЭФИА/ НИА Природа/ 2002. 117 с.
5. Tornambè A. L. Manfra, L. Mariani, O. Faraponova, F. Onorati, F. Savorelli, A. M. Cicero, C. V. Lamberti, E. Magaletti. Toxicity evaluation of diethylene glycol and its combined effects with produced waters of off-shore gas platforms in the Adriatic Sea (Italy): Bioassays with marine/estuarine species // Marine Environmental Research. Volume 77. June 2012. Pages 141–149.
6. Oukarroum A., S. Bras, F. Perreault, R. Popovic. Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* // Ecotoxicology and Environmental Safety. Volume 78. 1 April 2012. Pages 80–85.
7. Wong C.K.C., R.Y.H. Cheung, M.H. Wong Toxicological assessment of coastal sediments in Hong Kong using a flagellate, *Dunaliella tertiolecta* / // Environmental Pollution. Volume 105. Issue 2. May 1999. Pages 175–183.

МОНИТОРИНГ ЭВТРОФИРОВАНИЯ ОЗЕР КАРЕЛЬСКОГО ПЕРЕШЕЙКА ПО ФИТОПЛАНКТОНУ

Трифонова И.С., Афанасьева А.Л.

Институт озероведения РАН, г. Санкт-Петербург, itrifonova@mail.ru

Расположенные вблизи мегаполиса Санкт-Петербурга многочисленные озера Карельского перешейка испытывают постоянный и все нарастающий антропогенный пресс. Заметное усиление антропогенного влияния на озерный регион в последние годы связано с ростом индивидуального строительства на берегах и рекреационной активности. Кроме того, многие малые озера фактически приватизированы и используются для частного рыбоборазведения, в результате чего их экосистемы полностью трансформированы. Комплексные исследования разнотипных озер Карельского перешейка выявили существенные изменения их состояния, связанные с антропогенным эвтрофированием, наиболее очевидным негативным последствием которого является массовое развитие фитопланктона, прежде всего, синезеленых водорослей, вызывающих «цветение воды» (Гусева, 1952; Сиренко, Гавриленко, 1978). Массовое скопление водорослей вызывает помехи на водозаборах, делает водоемы непригодным для купания и рекреации. Интенсивное размножение водорослей снижает прозрачность воды, ухудшает не только физические характеристики водоема, но и его внешний вид. Некоторые виды синезеленых водорослей выделяют токсичные вещества, которые оказывают вредное воздействие на человека и животных.

В озерах Северо-Запада России эвтрофирование носит более медленный характер по сравнению с южными регионами и «цветение» воды, как правило, достаточно умеренное или слабо выражено (Трифонова, 1990; 2014). Тем не менее, все усиливающееся антропогенное воздействие вызывает необходимость мониторинга состояния озерных экосистем. Рамочной директивой ЕС фитопланктон принят как один из наиболее важных компонентов мониторинга экологического состояния водоемов. Для оценки экологического статуса по фитопланктону рекомендованы такие показатели как видовой состав, численность видов, биомасса, а так же частота и интенсивность «цветения» воды (Directive..., 2000). При этом важна не только визуальная, но и количественная оценка степени «цветения» по биомассе водорослей в поверхностном слое воды (Оксиук и др., 1993).

Наиболее надежными характеристиками состояния экосистемы являются средние за вегетационный период величины, которые даже при сильных межгодовых колебаниях погодных условий остаются в пределах, характерных для данного трофического типа водоемов. При отсутствии сезонных наблюдений можно использовать данные за наиболее показательные периоды годового цикла, прежде всего период летней стагнации, т.к. исследования, выполненные при низкой водности дают реальную картину состояния водоема (Долгов, 1976; Трифонова, 1990 и др.). Многолетние исследования показывают, что в мало-

водные периоды усиливаются негативные процессы эвтрофирования - ухудшается кислородный режим, чаще отмечается цветение воды в летний период (Методические..., 1988; Многолетние изменения..., 2008 и др.).

В летний период 2010-2014 гг. обследовано 50 озер Карельского перешейка, приуроченных к различным геоморфологическим районам и различающихся по морфометрии, гидрологическим и гидрохимическим характеристикам и уровню трофии. Максимальные глубины исследованных озер варьировали от 1.8 м до 22 м, прозрачность - от 0.2 до 4 м, цветность воды в большинстве озер – от 8° до 50° Pt/Co шкалы. Более высокая цветность 80°-160° отмечалась в мезогумозных мезотрофных и эвтрофных озерах, а максимальная (460°) – в полигумозном оз. М. Луговое. Значения pH изменялись от 4.8 до 8, возрастая в гипертрофных озерах до 10.3. По содержанию общего фосфора $P_{\text{общ.}}$ (26–38 мкг P/л) большинство озер – мезотрофные (OECD, 1982). В эвтрофных озерах оно составляло 40-60, а в гипертрофных – до 540 мкг P/л.

В летнем планктоне исследованных озер обнаружено 360 видов водорослей (405 таксонов рангом ниже рода), относящихся к 9 отделам: Bacillariophyta - 211 таксонов, Chlorophyta – 90, Cyanophyta - 39, Euglenophyta - 25, Dinophyta - 11, Cryptophyta - 7, Raphidophyta - 2, Chrysophyta - 17, Xanthophyta - 3. Более 80% обнаруженных водорослей – типично планктонные организмы. Наиболее разнообразен фитопланктон глубоководных мезотрофных озер, где, как правило, число таксонов более 100. Наименьшее число таксонов обнаружено в планктоне дистрофных и гипертрофных озер.

По числу таксонов в планктоне большинства озер лидируют диатомовые водоросли, максимальное разнообразие которых отмечено в мезотрофных озерах, а минимальное – в дистрофных. Наибольшей видовой насыщенностью отличались центрические диатомеи из родов *Cyclotella* и *Aulacoseira*. В число доминирующих видов летнего планктона во многих озерах входили *Aulacoseira ambigua*, *A. granulata*, *A. subarctica*. Из рода *Cyclotella* наиболее часто встречались *C. stelligera* и *C. radiosa*. В планктоне эвтрофных и гипертрофных озер отмечалось массовое развитие *Cyclostephanos dubius* и *Stephanodiscus hantzschii* - индикаторов антропогенного эвтрофирования. Из пенициллиновых диатомей в планктоне всех озер отмечены *Tabellaria fenestrata*, *T. flocculosa*, *Asterionella formosa* и *Fragilaria crotonensis*. Массового развития они достигали в озерах Сельгового ландшафта и Приладожья.

Зеленые водоросли составляли 18,6% всех встреченных видов. Наиболее разнообразны они в эвтрофных озерах. Почти во всех водоемах встречались *Botryococcus braunii*, *Oocystis solitaria*, *Tetraedron minimum* и *Scenedesmus quadricauda*. Представители десмидиевых наиболее разнообразны в северных озерах, особенно в Приладожье. По числу видов выделялись роды *Closterium* и *Cosmarium*, значительное число которых обнаружено в дистрофных озерах.

Большинство золотистых относятся к родам *Dinobryon*, *Mallomonas*, *Synura*, *Chrysosphaerella* и *Pseudokephyrion*. Наиболее разнообразны они в озерах сельгового ландшафта и в Приладожье. Эвгленовые и криптомонады более разнообразны в мелководных эвтрофных озерах Приморского ландшафта, пре-

имущественно виды родов *Euglena*, *Phacus* и *Trachelomonas*. Из динофитовых наиболее распространены виды родов *Glenodinium*, *Gymnodinium* и *Ceratium hirundinella*, максимальное развитие которой отмечено в эвтрофных сравнительно глубоких озерах. Крупная рафидофитовая водоросль *Gonyostomum semen*, распространение которой ранее отмечено нами на водосборе Ладожского озера, была обнаружена в 18 исследованных озерах.

Независимо от района, наиболее низкое разнообразие и обилие синезеленых характерно для озер с высокой цветностью и пониженной рН воды, расположенных в заболоченных ландшафтах или принимающих притоки из болот. В дистрофных озерах, как в северной части перешейка, так и на юге синезеленые водоросли отсутствуют совсем, или представлены единичными видами, преимущественно из родов *Woronichinia* и *Coelosphaerium*.

В олиготрофных озерах северных ландшафтов планктонные синезеленые водоросли наименее разнообразны - 1-6 видов, преимущественно *Anabaena lemmermannii*, *Woronichinia naegeliana*, редко - *Aphanizomenon flos-aquae*. Численность отдельных видов, как правило, не превышает 1-млн.кл./л, биомасса фитопланктона не превышает 1-3 мг/л, до 50% биомассы составляли диатомовые водоросли, а синезеленые - менее 2%. В этих озерах иногда отмечаются редкие колонии синезеленых в толще воды, т. е. имеет место начальное, экологически безвредное цветение.

Наиболее разнообразны планктонные синезеленые водоросли в фитопланктоне озер Приморского района и Центральной возвышенности – до 15-20 видов. Причем, количество видов синезеленых и их обилие возрастает с увеличением трофности озер и достигает максимума в мелководных гипертрофных озерах. Наибольшей видовой насыщенностью отличаются здесь роды *Anabaena* и *Microcystis*. В мелководных гипертрофных озерах Приморского ландшафта цветение воды определялось массовым развитием *M. Aeruginosa* и *M. wesenbergii*, численность которых достигала 200-800 млн.кл./л и *Aphanizomenon flos-aquae* с численностью до 150 млн.кл./л. В гипертрофных озерах Балаково и М.Ладога биомасса достигала 60 мг/л, и свыше 80% ее составляли синезеленые, преимущественно, *Microcystis aeruginosa*, *M. wesenbergii*, *Aphanizomenon flos-aquae* и *Anabaena spiroides*. В оз. Симагинском 44% общей биомассы создавала *Planktothrix agardhii*. В этих озерах отмечалось постоянное «цветение» воды. В жаркое лето 2010 г. биомасса фитопланктона в эвтрофных озерах была выше, чем в другие годы за счет более интенсивного развития синезеленых, достигавших более высоких численностей популяций. Так, численность *Anabaena spiroides* увеличилась в 4 раза, *A. viguerii* - в 2 раза, численность *Microcystis aeruginosa* и *Aphanizomenon flos-aquae* была выше соответственно в 8 и 5 раз. Синезеленые водоросли образовывали большие пятна цветения или даже сплошной плотный слой у поверхности, придавая воде ярко зеленый цвет.

В целом, состав, структура и уровень биомассы летнего фитопланктона хорошо отражают трофический статус озер. Биомасса фитопланктона колебалась от 1,6 г/м³ до 68,5 г/м³, содержание хлорофилла "а" - от 4,1 мкг/л до 146 мкг/л. Прослежена прямая зависимость биомассы фитопланктона от содержа-

ния $P_{\text{общ}}$ в воде, установленная ранее для озер Карельского перешейка (Трифорова, 1979; 1990). По мере увеличения трофности увеличивается не только общая биомасса водорослей, но и доля в ней синезеленых и эвгленовых водорослей. В ряде эвтрофированных озер с высокой цветностью отмечено развитие рафидофитовых водорослей. При усилении эвтрофирования озер таксономическое разнообразие фитопланктона в них, как правило, снижались. При этом наибольшего обилия достигают один или несколько видов, сокращается биологическое разнообразие, изменяется структура сообществ. Отмечено исчезновение редких видов десмидиевых – показателей чистых вод.

Тем не менее, в большинстве исследованных озер Карельского перешейка с максимальной биомассой синезеленых водорослей, с образованием пятен цветения и пленок на поверхности, «цветение» воды по существующей классификации (Водоросли, 1989; Оксийук и др., 1993) можно отнести только ко 2-ой степени (биомасса до 50 г/м^3) – «слабое цветение, концентрация водорослей, которая приводит лишь к некоторому ухудшению качества воды» и считается экологически безвредной. И только некоторые озера Приморского района, расположенные в курортной зоне, где отмечается образование слоя всплывающих водорослей, соответствуют 3-ей степени цветения (биомасса выше 50 г/м^3) – «существенное ухудшение качества воды, нежелательное для эксплуатации водоема, экологически опасные концентрации, вызывающие значительное биологическое загрязнение». По-видимому, для усовершенствования экологического мониторинга озер необходима разработка новой классификации степени цветения воды, соответствующей экологическим условиям северо-западного региона.

Анализ видового состава по существующим спискам сапробных организмов (Водоросли, 1989; Sladecsek, 1973) показал, что виды, имеющие индикаторное значение в отношении к загрязнению органическим веществом составляли 75 % от общего списка (299 таксонов). В отдельных озерах их доля варьировала от 74 % до 91 %. При этом, 39 % всех обнаруженных видов-индикаторов - β -мезосапробы, характеризующие условия средней степени загрязнения. В планктоне озер на их долю приходилось от 36 % до 57 % общего числа индикаторов. Олигосапробы и промежуточная группа - β -олиго- и олиго- β -мезосапробы составляли соответственно 23 % и 20 %. Доля олигосапробов в гипертрофных озерах сокращалась до 2 %, и была наибольшей в кислотных озерах Охотничьем и М. Луговом - до 24 %. Роль ксеносапробов (включая α -о-, о- α - и α - β -мезосапробов), показателей чистых вод, невелика - 3% от общего списка. Лишь в дистрофных и кислотных озерах они составляли до 5%. Количество обитателей зон высокого загрязнения - α -мезо-, α -мезо-полисапробов и промежуточной группы α - β - и β - α -мезосапробов составляло по 6,5 % . Процент этих видов был наиболее высоким в гипертрофных озерах – 16 % -18 %.

Значения индекса сапробности по Пантле и Букк варьировали в пределах 1,65-2,38. Минимальные величины индекса отмечены в слабо-мезотрофных озерах Светлое и Нахимовское, где условия близки к олигосапробной зоне. В большинстве озер показатели индекса характерны для β -мезо-сапробной зоны,

так что даже гипертрофные озера можно считать умеренно-загрязненными. В целом, все исследованные водоемы по степени сапробности летнего фитопланктона относятся к III классу качества вод (удовлетворительной чистоты) и могут считаться слабо загрязненными. В то же время, результаты сапробиологического анализа показывают, что большинство индивидуальных индикаторных валентностей планктонных водорослей требуют уточнения для водоемов Северо-Запада, так как при широком диапазоне трофического статуса их индексы сапробности по фитопланктону достаточно близки.

Список литературы

1. Водоросли. Справочник. /под ред. Вассер С.П., Кондратьева Н.В., Масьук Н.П. и др. Киев: Наукова думка, 1989. 608 с
2. Гусева К.А. «Цветение воды, его причины и меры борьбы с ним.//Тр. Всесоюзн. гидробиол. об-ва. М. 1952. Т.4. С.3-92.
3. Долгов Г.И. Биологическое исследование водоемов // Гидробиологические основы самоочищения вод. Л.: ЗИН. 1976. С. 112-123.
4. Методические аспекты лимнологического мониторинга / под ред. И.С. Трифоновой. Л.: Наука, 1988. 184 с.
5. Многолетние изменения биологических сообществ мезотрофного озера в условиях климатических флуктуаций и эвтрофирования/ под ред. И.С. Трифоновой . СПб.: Лемма, 2008. 260с
6. Оксийук О.П., Жукинский В.Н., Брагинский Л.П. и др. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши // Гидробиол. журн. 1993.Т.29. №3. С.42-76.
7. Сиренко Л.А., Гавриленко М.Я. «Цветение воды и эвтрофирование»: Методы его ограничения и использования сестона. Киев: Наукова думка, 1978. 231 с.
8. Трифонова И.С. Состав и продуктивность фитопланктона разнотипных озер Карельского перешейка. Л.: Наука, 1979. 168 с.
9. Трифонова И.С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона. Л.: Наука, 1990. 184 с.
10. DIRECTIVE 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy//Official Journal of the European Communities. L. 327.22.12. 2000. 72 pp.
11. OECD, 1982, Eutrophication of waters, monitoring, assessment and control/ Vollenweider R.A. (ed.), OECD, Paris. 154 pp.
12. Sladeczek V. System of water quality from the biological point of view // Archiv Hydrobiol. Ergebnisse der Limnologie. 1973. Hf. 7. S. 1-218.

НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МАКРОФИТАМИ РЕКИ МОСКВЫ

Уваров А.Г.

*ФГБУ Институт глобального климата и экологии Росгидромета и РАН,
Москва, hydrobio@igce.ru*

Высшие водные растения или макрофиты играют важную экологическую роль в биогеохимических циклах тяжелых металлов (ТМ) [7]. В процессе своей жизнедеятельности, они способны активно накапливать ТМ из окружающей их абиотической среды: воздуха, воды и донных отложений (ДО). По данным многих исследователей существует взаимосвязь между уровнями нахождения ТМ в воде и ДО с уровнями их содержания в тканях макрофитов [1, 4, 6]. Это позволяет сделать предположение о возможности использовать представителей данной группы гидробионтов для целей биоиндикации и биомониторинга загрязнения ТМ поверхностных вод [3, 8, 9, 11].

Показано, что у растений существует видовая и морфологическая специфичность в накоплении тех или иных металлов, которая обусловлена принадлежностью представителей водной флоры к разным экологическим группам и связана так же с особенностями физиологии [2, 5, 10]. Этот факт, наряду с другими сложностями (сезонная динамика накопления ТМ, возрастная специфичность) затрудняет возможность их эффективного использования для биомониторинга загрязнения ТМ. В отечественной и зарубежной литературе в основном рассматриваются вопросы видовой и морфологической специфичности в накоплении ТМ макрофитами, произрастающими в озерах, прудах и водохранилищах. Для текущих вод, в частности для реки Москвы, данных о содержании ТМ в макрофитах мало. В данной работе представлены результаты по накоплению ТМ разными видами высших водных растений в условиях их произрастания по тракту Москвы-реки.

Исследования по накоплению десяти ТМ (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb) были проведены в летний период (конец июня – начало июля) 2012 г. Пробы воды, донных отложений и растений были отобраны на 30 станциях, расположенных по тракту реки - от нижнего бьефа Можайского водохранилища до устья реки в районе г. Коломна. На этом протяжении река испытывает в различной степени действие антропогенного пресса. Верховье реки от Можайского водохранилища до Рублевской водозаборной станции считается относительно чистым, и эти воды используются для питьевого водоснабжения г. Москвы. Участок реки в черте г. Москвы и ниже города до устья испытывает на себе значительное антропогенное влияние мегаполиса.

Анализ всех образцов осуществлялся масс-спектрометрическим методом на приборе ICP MS ELAN DRC-e с использованием внутреннего стандарта In и внешней калибровки. Определение ТМ в воде осуществляли после ее фильтрования через фильтр (0,45 мкм) и подкисления HNO_3 (ос.ч.), пробы грунта разлагали в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ в микроволновой печи SpeedWave MWS-3+. Образцы растений отмывали в воде реки, высушивали на воздухе и подвергали мокрому озоле-

нию в тefлоновых автоклавах с использованием 3 мл 65% HNO_3 и 3 мл 30 % H_2O_2 в микроволновой печи SpeedWave MWS-3+ согласно рекомендуемой программе: экспозиция 45 минут, при температуре 140 °C.

Концентрацию ТМ определяли у следующих видов макрофитов: *Cladophora glomerata* (L.) Kutz., *Ceratophyllum demersum* L., *Potamogeton pectinatus* L., *Potamogeton crispus* L., *Potamogeton perfoliatus* L., *Potamogeton lucens* L., *Myriophyllum spicatum* L., *Sparganium emersum* Rehm., *Butomus umbellatus* L., *Sagittaria sagittifolia* L., *Nuphar lutea* (L.) Smith, *Hydrocharis morsus-ranae* L., *Lemna minor* L. Для характеристики аккумулирующей способности макрофитов были рассчитаны коэффициенты биологического поглощения ТМ: Кв (отношение концентрации ТМ в макрофите к концентрации ТМ в воде) и Кд (отношение концентрации ТМ в макрофите к концентрации ТМ в ДО в месте произрастания). По величинам Кв все исследуемые растения можно отнести к группе макроконцентраторов ($\text{Кв} > 2$), по величине Кд макроконцентраторами являются: *Sagittaria sagittifolia* L. (Mn, Fe, Zn, Sr), *Potamogeton crispus* L. (Cu, Zn, Cd), *Potamogeton perfoliatus* L. (Cu, Zn, Cd), *Butomus umbellatus* L. (Co, Cu); микроконцентраторами ($\text{Кд} = 1-2$): *Sparganium emersum* Rehm. (Cu, Zn, Sr, Cd), *Potamogeton lucens* L. (Cd), *Potamogeton pectinatus* L. (Cu, Zn, Cd), *Potamogeton crispus* L. (Cr, Co, Ni, Sr, Pb), *Potamogeton perfoliatus* L. (Cr, Sr), *Sagittaria sagittifolia* L. (Pb, Ni, Cr), *Butomus umbellatus* L. (Cr, Zn, Cd), *Myriophyllum spicatum* L. (Cu, Zn, Cd). В остальных случаях коэффициент Кд был для растений менее 1.

Рассматривая макрофиты в аспекте максимальных значений Кв и Кд можно отметить, что среди исследуемых видов наибольшие значения параметра Кв характерны для: *Ceratophyllum demersum* L. (по Ni), *Potamogeton crispus* L. (по Cu, Zn, Pb), *Sagittaria sagittifolia* L. (по Fe и Co), *Hydrocharis morsus-ranae* L. (по Cr, Cd), *Lemna minor* L. (по Mn и Sr). По параметру Кд укорененное растение *Sagittaria sagittifolia* L. имеет наибольшие значения коэффициента для таких металлов, как Mn, Fe, Cr, Ni, Zn, Sr, Pb. Вид *Potamogeton crispus* L. имеет максимальные значения Кд по Cu и Cd, а *Butomus umbellatus* L. по кобальту. Таким образом, одновременно высокие концентрации ТМ в тканях макрофитов по отношению и к воде и к ДО имеют *Potamogeton crispus* L. (по Cu) и *Sagittaria sagittifolia* L. (по Fe), что говорит о их высокой накопительной способности этих металлов из обеих сред (воды и ДО).

Накопление ТМ разными морфологическими частями растений имеет так же свои особенности. Воздушно-водные виды *Sagittaria sagittifolia* L. и *Butomus umbellatus* L. накапливают ТМ преимущественно корневой системой, в то время как погруженные укореняющиеся виды *Potamogeton crispus* L. и *Potamogeton perfoliatus* L. аккумулируют металлы преимущественно листьями и стеблями. Представляется важным выделить высокие коэффициенты накопления ТМ по отношению к воде и ДО для корней *Sagittaria sagittifolia* L. (Zn, Pb) и листьев *Potamogeton perfoliatus* L. (Mn, Co, Ni, Pb).

Для установления взаимосвязи между концентрациями ТМ в тканях макрофитов с концентрациями ТМ в воде и донных отложений был проведен корреляционный анализ, результаты которого представлены в таблице 1.

Для расчетов были выбраны погруженные укореняющиеся виды: *Potamogeton lucens* L. и *Potamogeton perfoliatus* L.

Таблица 1 – Линейные корреляционные связи (r) концентраций ТМ в макрофитах с концентрациями ТМ в воде и ДО (указаны значения для $p < 0,05$)

Макрофит	Вода	ДО
<i>Potamogeton lucens</i> L. лист	-	Ni (r=0,71), Sr (r=0,84)
<i>Potamogeton lucens</i> L. стебель	Cu (r=0,95), Sr (r=0,88)	Mn (r=0,63), Sr (r=0,75)
<i>Potamogeton lucens</i> L. (целое растение)	Cu (r=0,94), Zn (r=0,67), Sr (r=0,91)	Mn (r=0,53), Cr (r=0,6), Cu (r=0,89), Zn (r=0,83), Sr (r=0,81), Pb (r=0,85)
<i>Potamogeton perfoliatus</i> L. лист	Mn (r= 0,47), Cu (r=0,89), Ni (r=0,76), Pb (r=0,43), Sr (r=0,91), Cr (r=0,56)	Cu (r=0,82), Ni (r=0,72), Sr (r=0,56)
<i>Potamogeton perfoliatus</i> L. стебель	Fe (r=0,44), Cu (r=0,73), Pb (r=0,36), Sr (r=0,94)	-
<i>Potamogeton perfoliatus</i> L. (целое растение)	Fe (r=0,48), Co (r=0,54), Cu (r=0,9), Zn (r=0,62), Sr (r=0,93), Pb (r=0,49)	Cu (r=0,65), Sr (r=0,61), Cd (r=0,55), Pb (r=0,69)

Полученные результаты показывают тесную согласованность ($r > 0,7$) в изменении концентраций ТМ в растениях с изменением концентраций ТМ в воде и ДО при высокой значимости ($p < 0,05$):

- 1) Для листьев *Potamogeton lucens* L. с Ni и Sr в ДО;
- 2) Для стеблей *Potamogeton lucens* L. с Cu и Sr в воде и Sr в ДО;
- 3) Для целого растения *Potamogeton lucens* L. с Cu и Sr в воде и Cu, Zn, Sr, Pb в ДО;
- 4) Для листьев *Potamogeton perfoliatus* L. с Cu, Ni, Sr в воде и Cu и Ni в ДО;
- 5) Для стеблей и целого растения *Potamogeton perfoliatus* L. с Cu и Sr в воде.

Эти показатели могут быть использованы при выборе того или иного макрофита в качестве организма-биомонитора ТМ в реках.

Для выбора организма-биомонитора в системе биологического мониторинга важным является также произрастание макрофитов на различных участках тракта реки, отличающихся по антропогенной нагрузке. По тракту Москвы-реки на обследуемых станциях наиболее часто встречались виды: *Potamogeton perfoliatus* L. (на 21 станции), *Potamogeton pectinatus* L. (на 20 станциях), *Potamogeton lucens* L. (на 15 станциях), *Nuphar lutea* (L.) Smith (на 14 станциях) и *Sparganium emersum* Rehm. (на 23 станциях). Среди этих 5 видов наибольшие средние значения Кв и Кд, а также наибольший разброс (минимум-максимум) значений Кв и Кд характерен для: *Potamogeton perfoliatus* L., *Sparganium emersum* Rehm., *Potamogeton lucens* L. Это позволяет говорить о перспективности данных видов для их использования в качестве организмов-биомониторов в оценке загрязнения ТМ р. Москвы.

Список литературы

1. Власов Б.П., Гигевич Г.С. Использование высших водных растений для оценки и контроля за состоянием водной среды. Методические рекомендации. Мн.: БГУ, 2002. 84 с.
2. Капитонова О.А. Некоторые особенности аккумуляции тяжелых металлов водными и прибрежно-водными растениями // Вестник УдГУ. Экология. 2001. № 7. С. 11-27.
3. Ларионова М.А. Содержание некоторых тяжелых металлов в биомассе водных и околоводных растений как показатель экологического состояния водоемов // Гидробиотаника: Методология, методы / Матер. Школы по гидробиотанике 8-12 апреля 2003, п. Борок. Рыбинск, 2003. С. 162-173.
4. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 144 с.
5. Хазанова К.П., Ростанец Д.В., Уваров А.Г., Хромов В.М. Методические рекомендации по использованию *Potamogeton perfoliatus* L., и *Ceratophyllum demersum* L. в мониторинге содержания тяжелых металлов в пресных водах // Естественные и технические науки. 2012. № 1. С. 102-104.
6. Хромов В.М. Макрофиты – биоиндикаторы тяжелых металлов в реках // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем / Сб. тезисов докладов Международной конференции, 23-27 октября 2006, г. Санкт-Петербург, С. 156-157.
7. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. 4th Edition. CRC Press / Taylor & Francis Group. 2012. 548 P.
8. Nirmal Kumar J.I., Soni H., Kumar R.N. Evaluation of biomonitoring approach to study lake contamination by accumulation of trace elements in selected aquatic macrophytes: a case study of Kenewal community reserve, Gujarat, India // Applied ecology and environmental research. 2008. № 6(1). p. 65-76.
9. Pajević S., Igić R., Krstić B., Vukov D., Borišev M., Nikolić N. Chemical compositions of aquatic macrophytes from the Danube – role in biomonitoring and bioremediation // Proceedings of the Balcan scientific conference of biology, 19-21 may 2005, Plovdiv. 2005. p. 485-498.
10. Pavlović S., Pavlović D., Topuzović M. Comparative analysis of heavy metal content in aquatic macrophytes in the reservoirs Gruža, Bujanj and Memorial park // Kragujevac Journal Science. 2005. № 27. p. 147-156.
- Samecka-Cymerman A., Kempers A. Bioindication of heavy metals with aquatic macrophytes: the case of a stream polluted with power plant sewages in Poland // Journal of Toxicology and Environmental Health. 2001. Part A. № 62(1). p. 57-67.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДЕКСА IBD (BIOLOGICAL DIATOM INDEX) В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОД ВОДОТОКОВ С АНТРОПОГЕННО ТРАНСФОРМИРОВАННЫМ ГИДРОЛОГИЧЕСКИМ РЕЖИМОМ

Хазанова К.П., Ростанец Д.В., Хромов В.М.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; avilon.9@yandex.ru

Гидробиологический мониторинг состояния водных объектов и оценка качества воды методами биоиндикации являются важной составляющей системы мониторинга пресных вод, поскольку позволяют получить информацию о состоянии биоты водного объекта. В водотоках с антропогенно трансформированным гидрологическим режимом наблюдается изменение «естественной» структуры сообщества и сезонной динамики его развития. В таких водных объектах применение методов биоиндикации может иметь свои особенности. В своей работе мы изучили особенности оценки качества воды по сообществу диатомовых водорослей при помощи индекса IBD на р. Москве – водотоке, который подвергался сильной техногенной трансформации.

Материалы и методы

Пробы отбирали в летний сезон 2012 г. (конец июня) на 43 станциях по тракту реки Москвы (таблица 1). Трассу реки от нижнего бьефа Можайского водохранилища до устья у г. Коломна протяженностью 371 км был разделен на 3 участка – верховье – U/ upstream (до границы г. Москва); участок реки в черте г. Москвы – M/ Moscow; и низовье – D/ downstream (от выхода из черты г. Москва до устья). При выборе станций отбора проб на р. Москве руководствовались прежде всего степенью нагрузки на водоток с водосборной площади и уровнем загрязненности. При выборе станций отбора проб также было учтено, что р. Москва является водотоком с регулируемым гидрологическим режимом, поэтому ряд проб был отобран на участках реки, потенциально отличающихся по гидродинамическим характеристикам и гидрологическому режиму – до и после гидроузлов соответственно.

На станциях измеряли концентрацию кислорода и скорость течения. Пробы воды отбирали в бутылки из темного пластика объемом 1,5 л, гидрохимический анализ воды проводили на базе аккредитованной лаборатории химического анализа природных вод компании «Экодар». Пробы грунта для проведения гранулометрического анализа отбирали на каждой станции в количестве 500 – 1500 г. Определение гранулометрического состава грунтов проводили ситовым методом с промывкой водой по ГОСТ 12536-79. Пробы диатомового микрофитобентоса отбирали микробентометром ($d - 1,3 \text{ см}$, $S - 1,33 \text{ см}^2$) в соответствии с методическими рекомендациями (Ruhland et al., 1999) с глубины 1,5 м. Каждая проба состояла из 4 колонок грунта, материал фиксировали этанолом. В ходе лабораторной обработки пробы помещали в ультразвуковую ванну (75 Гц, 3 мин) для отделения эпипсаммических диатомей от песчинок. Диатомовые водоросли выделяли методом отмучивания, полученную суспензию концентриро-

вали центрифугированием (3000 об/мин, 3 мин). Идентификацию и подсчет клеток диатомовых водорослей проводили на постоянных препаратах (Asker et al., 2002). Органическое вещество удаляли методом холодного сжигания («хромовая смесь», экспозиция 12 часов, отмывание пятикратным центрифугированием). Для монтировки препаратов использовали специальную диатомовую смолу Naphrax (коэффициент преломления в готовом препарате не менее 1,74). Просмотр препаратов и идентификацию водорослей проводили под световым микроскопом при увеличении 1000× с использованием масляной иммерсии. В препаратах необходимо просчитать не менее 300 створок диатомовых водорослей (Prygiel et al., 2002).

Таблица 1 – Станции отбора проб на р. Москве (U – верховья реки, M – станции в черте г. Москва, D – низовья реки).

Шифр	Местоположение	Шифр	Местоположение
U1	Нижний бьеф Можайского в-ща	M6	Выше выпусков КСА
U2	Выше г. Можайска	M7	Ниже впусков КСА
U3	Ниже г. Можайска	M8	Братеево
U4	Выше р. Ведомка	D1	с. Беседы
U5	Ниже р. Ведомка	D2	г. Дзержинский
U6	Выше р. Руза	D3	Выше гидроузла «Андреевка»
U7	Ниже р. Руза	D4	Ниже гидроузла «Андреевка»
U8	г. Тучково	D5	д. Заозерье
U9	Выше р. Сетунь	D6	г. Жуковский
U10	Ниже р. Сетунь	D7	Выше гидроузла «Софьино»
U11	Выше г. Звенигород	D8	Ниже гидроузла «Софьино»
U12	Ниже г. Звенигород	D9	г. Бронницы
U13	Выше р. Истра	D10	Выше гидроузла «Фаустово»
U14	Ниже р. Истра	D11	Ниже гидроузла «Фаустово»
U15	с. Ильинское	D12	Выше спрямления у д. Маришкино
U16	Выше РВС	D13	Выше г. Воскресенск
U17	Ниже РВС	D14	с. Сабурово
M1	р-н Строгино	D15	Ниже г. Воскресенск
M2	Ниже канала им. Москвы	D16	Выше гидроузла «Северка»
M3	Карамышевская набережная	D17	Ниже гидроузла «Северка»
M4	Мневники	D18	г. Коломна
M5	р-н Печатники		

Индекс IBD рассчитывали при помощи макроса, взятого с официального сайта программного обеспечения OMNIDIA и доступного по ссылке <http://omnidia.free.fr/download.htm>. Значения индекса варьируют от 1 (очень низкое качество воды) до 20 (высокое качество воды), в случае, если данных не достаточно для расчета индекса, программа выдает значение ноль.

Результаты и обсуждение

Из 233 таксонов диатомовых водорослей видового и внутривидового ранга, идентифицированных в пробах, показательными для расчета индекса IBD были 217 таксонов, что составляет 93,1%. Процент показательных таксонов и

показательных створок от общего числа таксонов и просчитанных створок для каждой станции составлял от 94,3 до 100%.

Значения индекса IBD по тракту р. Москвы изменялись от 9,4 до 14,9. Индекс выявлял различия в качестве воды между участками реки ($U - 13,4$; $M - 12,8$; $D - 12,4$), что согласуется с данными гидрохимического анализа. Были выявлены значимые корреляции в изменении значений индекса IBD с изменениями концентраций основных биогенных элементов по тракту реки: органического фосфора ($r = -0,636$, $p = 0,0001$), общего фосфора ($r = -0,645$, $p = 0,0001$), аммония ($r = -0,644$, $p = 0,0001$), минерального азота ($r = -0,458$, $p = 0,002$), общего азота ($r = -0,451$, $p = 0,002$), а также с суммарной биогенной нагрузкой по азоту и фосфору – $(N+P)$: $r = -0,573$, $p = 0,0001$, по минеральным формам азота и фосфора ($N_{\text{мин}}+P_{\text{мин}}$): $r = -0,478$, $p = 0,001$, по соотношению азота и фосфора (N/P): $r = -0,412$, $p = 0,006$; ($N_{\text{мин}}/P_{\text{мин}}$): $r = -0,352$, $p = 0,021$.

Динамика изменения значений индекса IBD и концентрации органических и минеральных форм азота и фосфора приведена на Рисунке 1.

На р. Москве расположено 8 комплексных гидроузлов («Рублево», «Карамышево», «Перерва», «Трудкомунна», «Андреевка», «Софьино», «Фаустово» и «Северка»). В районе 5 из них наблюдались резкие колебания значений индекса IBD, не сопряженные при этом с резкими изменениями концентраций биогенных элементов (отмечены эллипсами на рисунке 1). При этом не прослеживалось единой тенденции в изменении скоростного режима ниже гидроузлов (после гидроузлов «Карамышево», «Андреевка» и «Софьино» увеличивалась на 0,01 м/с, «Северка» - на 0,03 м/с, после гидроузла «Фаустово» - снижалась на 0,01 м/с). Так же не было выявлено единой тенденции ни в изменении концентрации кислорода в воде на станциях ниже гидроузлов (снижалась после гидроузлов «Андреевка», «Фаустово», «Северка» и незначительно увеличивалась после гидроузлов «Карамышево» и «Софьино»), ни в изменении содержания фракции грунта с размером частиц меньше 0,1 мм (снижалось после гидроузлов «Фаустово» и «Северка», не изменялось ниже гидроузла «Андреевка» и существенно увеличивалось ниже «Карамышево» и «Софьино»).

Однако, каждый комплексный гидроузел имеет свой режим работы. Скорости течения на станциях ниже гидроузлов могут существенно изменяться под влиянием их работы, и, в свою очередь, влиять на сообщество диатомового микрофитобентоса. Однако, наличие и характер влияния невозможно установить по итогам разового замера скоростей течения. В данном случае показателем, отражающим длительное воздействие комплексных гидроузлов, может служить размерная структура сообщества бентосных диатомовых водорослей на станциях до и после гидроузлов. Крупные диатомовые водоросли чувствительны к нарушению стабильности донных грунтов, в том числе и под антропогенным воздействием, вызывающем интенсификацию гидродинамических процессов (Оксиюк и др., 2010).

Для проведения анализа по размерным группам было выделено 3 группы водорослей в соответствии с линейными размерами створок – мелкие - S_{size} (длина створки до 20 мкм), средние - M_{size} (от 20 до 60 мкм) и крупные - L_{size}

(свыше 60 мкм) по аналогии с размерными классами, принятыми у планктологов (Reynolds, 2006). Соотношение обилия разных размерных групп диатомовых водорослей на станциях выше и ниже гидроузлов, в районах которых наблюдались скачкообразные изменения значений индекса IBD, приведено в Таблице 2.

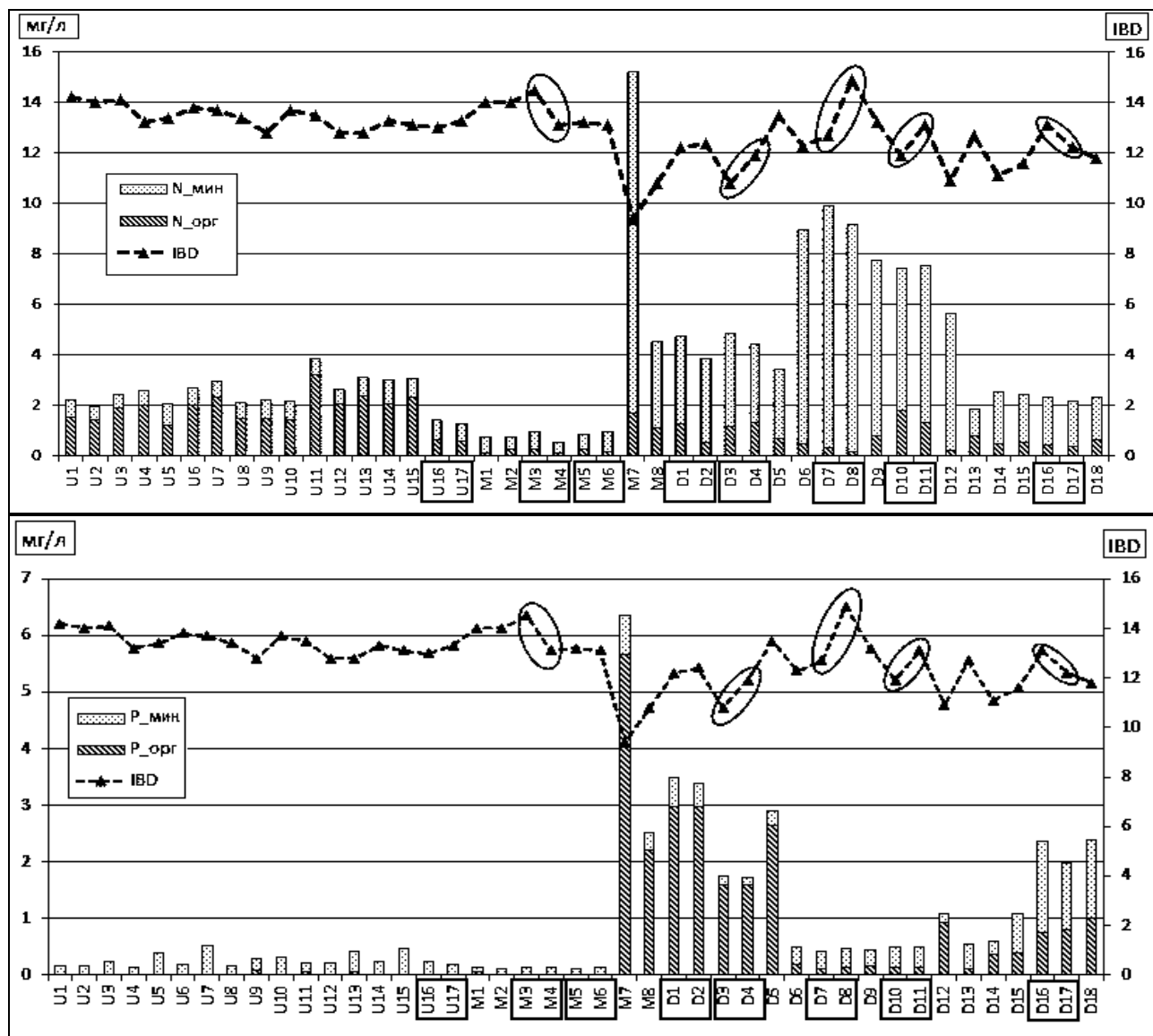


Рисунок 1- Динамика изменения значений индекса IBD и концентрации органических и минеральных форм азота и фосфора по тракту р. Москвы (шифры станций приведены в соответствии с таблицей 1, квадратами выделены пары станций выше и ниже гидроузлов, эллипсами обозначены резкие изменения значений индекса IBD, не сопряженные с изменением концентраций азота и фосфора).

Как видно из таблицы 2, для гидроузлов, расположенных ниже черты г. Москвы характерна однонаправленность изменений – значения индекса IBD изменяются согласованно с изменением относительного обилия крупных диатомей. Для гидроузла «Карамышево» выявлена противоположная динамика. А

в районах гидроузлов «Рублево», «Перерва» и «Трудкомунна» не было отмечено колебаний значения индекса IBD (рисунок 1).

Таблица 2 - Соотношение относительного обилия (в %) размерных групп диатомовых водорослей на станциях выше и ниже гидроузлов (L – крупные, M – средние, S – мелкие виды)

	«Карамышево»		«Андреевка»		«Софьино»		«Фаустово»		«Северка»	
	Выше	Ниже	Выше	Ниже	Выше	Ниже	Выше	Ниже	Выше	Ниже
IBD	13,0	13,3	14,5	13,1	13,2	13,1	11,9	13,1	13,1	12,2
L _{size}	4,3	6,3	8,1	11,3	15,2	16,7	8,2	17,1	19,5	12,6
M _{size}	57,0	34,8	66,2	44,0	47,6	83,3	86,9	50,0	52,9	63,0
S _{size}	38,7	58,8	25,8	44,7	37,2	0,0	4,9	32,9	27,6	24,3

Таким образом, индекс IBD позволяет выявить различия между участками реки по степени загрязнения, а также выявляет существенное ухудшение качества воды ниже створов поступления сточных вод очистных сооружений (например станция М7 ниже стоков КСА) и может быть рекомендован для системы гидробиологического мониторинга качества поверхностных вод без предварительной модификации. Однако, индекс IBD некорректно работает в районе гидроузлов, что накладывает ограничения на возможности его использования в немодифицированном виде для оценки качества вод водотоков с антропогенно трансформированным гидрологическим режимом.

Список литературы

1. Оксийук О.П., Давыдов О.А., Карпезо Ю.И. Микрофитобентос как биоиндикатор состояния водных экосистем // Гидробиологический журнал. 2010. Т. 46. № 5, С. 75–89.
2. Acker F., Russell B., Morales E. Protocol P-13-49. Preparation of Diatom Slides Using Naphrax™ Mounting Medium // Charles D.F., Knowles C., Davis R.S. (eds.). Protocols for the analysis of algal samples collected as part of the U.S. Geological Survey National Water-Quality Assessment Program. Philadelphia: The Academy of Natural Sciences, Patrick Center for Environmental Research, 2002. P. 41–53.
3. Prygiel J., Carpentier P., Almeida S., Coste M., Druart J.-C. et al. Determination of the biological diatom index (IBD NF T 90–354): results of an intercomparison exercise // Journal of Applied Phycology. 2002. Vol. 14. P. 27–39.
4. Reynolds C.S. The ecology of phytoplankton. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 535 p.
5. Ruhland K., Karst T., Paterson A., Gregory-Eaves R., Smol J.P., Cumming B.F. Standard Sediment Sample Preparation Methods for Siliceous Microfossils (Diatoms and Chrysophyte Scales and Cysts). Kingston: Paleoecological Environmental Assessment and Research Laboratory Department of Biology Queen's University, 1999. 24 p.

ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА ОЦЕНКИ ТОКСИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ФИТОЦЕНОЗОВ ПЛАНКТОНА НА КАЧЕСТВО ВОДЫ «ЦВЕТУЩИХ» ВОДОЕМОВ

Хоружая Т.А.* **, Мартышева Н.А.**., Юрасова Е.Б.*

*ФГБУ «Институт водных проблем РАН», г. Ростов-на-Дону, Россия,

khorugajat@mail.ru

**ФГБУ «Гидрохимический институт», г. Ростов-на-Дону, Россия

Цветение воды вследствие интенсивного развития водорослей в настоящее время наблюдается почти во всех природно-климатических зонах. Особое значение имеет так называемое «токсичное цветение», вызванное видами синезеленых водорослей, которые в процессе жизнедеятельности образуют токсины. В основном это виды: *Microcystis aeruginosa*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Aphanocapsa holsatica*, *Oscillatoria limnetica*, *Anabaena bergii*, *Anabaenopsis Elenkinii*, *Phormidium mucicola* и др. Однако стало известно, что эти виды синезеленых не всегда образуют токсины, что зависит от многих факторов и условий окружающей среды, причем эта способность может вторично утрачиваться в разных филогенетических линиях [1]. Понятно, что самым надежным доказательством присутствия токсинов в воде, является химическая идентификация, однако, методы их определения трудоемки, требуют множества дорогих стандартных образцов, а также высокой квалификации специалистов и соответствующего оборудования. Все это представляет большие трудности для практики, в том числе для использования в мониторинге Росгидромета. Назрела необходимость разработки упрощенных методов, не требующих дорогостоящих и трудно реализуемых технологий химической идентификации токсинов. На первый план в этом случае выходят методы биотестирования токсичности.

Установлено, что природная вода ряда водохранилищ даже при отсутствии особо опасных химических веществ и при относительно невысоком уровне химического загрязнения при биотестировании часто оказывается токсичной [3]. Исходя из этого, нами выдвинута рабочая гипотеза, что между токсичностью воды водоема и цветением, вызванным токсичными видами синезеленых водорослей может быть связь [5]. С целью проверки этой гипотезы и разработки соответствующей методики для Цимлянского водохранилища поставлены и решены следующие задачи: проведен анализ многолетней информации о состоянии фитопланктона по данным режимных наблюдений Росгидромета (1984-1992 гг.) и данным, полученным нами в комплексных экспедициях ФГБУ «ГХИ» и ФГБУ «ИВП РАН» в последние годы (2009-2013 гг.), биотестирование интегральной токсичности воды Цимлянского водохранилища, а также анализ связи состояния фитопланктона и токсичности воды, разработка методики.

Результаты исследования

Установлено, что практически ежегодно на Цимлянском водохранилище происходит цветение воды в результате интенсивной вегетации водорослей. Медианные и средние величины биомасс в 1984-1991 гг. были довольно высокими

(составляли по акватории от 2,36-8,33 мг/дм³ и 4,42-22,98 мг/дм³ соответственно). Для цветения характерна доминирующая роль синезеленых водорослей - доля их в структуре фитопланктона доходит до 98% по максимальным значениям [3,4].

Наиболее подробные и синхронизированные данные по всем показателям удалось получить в экспедициях 2011-2012 гг., что позволило провести анализ связей между степенью токсичности воды и развитием водорослей. Было установлено, что летом и осенью 2011-2012 гг. видовой состав фитопланктона характеризовался разнообразием и был представлен 108 видами и разновидностями водорослей. Численность варьировала в пределах 0,46-198 тыс.кл./см³, биомасса – 0,84-35,996 мг/дм³. Следует подчеркнуть, что в некоторых пробах «токсичные» виды (*Microcystis aeruginosa*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Aphanocapsa holsatica*, *Oscillatoria limnetica*, *Anabaena bergii*, *Anabaenopsis Elenkinii*, *Phormidium mucicola* и др.) занимали лидирующее положение в сообществе фитопланктона.

Определение токсичности проб воды с помощью биотестирования на дафниях проводили согласно Р 52.24.566-94, на водорослях по ГОСТ Р 54496-2011. В результате биотестирования на дафниях выявлена подострая (с отличиями от контроля от 25 % до 50 %) и острая токсичность (с отличиями от контроля 50% и более, согласно критериям Р 52.24.566-94). Токсичными оказались 67 % проб.

Сопоставление с гидробиологическими данными показало, что доля «токсичных» видов в общей численности фитопланктона во всех пробах варьировала, однако был хорошо заметен рост доли *M. aeruginosa* по мере увеличения токсичности на дафниях (таблица 1). Для *Aph. flos-aquae* такой закономерности не замечено: большинство проб с высоким относительным содержанием (от 20 до 60%) вида *Aph. flos-aquae* оказывали подострое токсическое действие на дафний, в то время как в части проб с острым токсическим действием доля этого вида была небольшой (до 20 %). Пробы с наибольшей долей «токсичных» видов проявляли в основном подострое действие. Следует упомянуть о том, что в некоторых нетоксичных пробах эти виды занимали лидирующее положение в сообществе фитопланктона.

Таблица 1 – Характеристика Цимлянского водохранилища по токсичности воды при биотестировании на дафниях и показателям развития фитопланктона

Токсичность проб (изменения в %)	Основные виды синезеленых водорослей, (доля вида в общей численности, среднее, %)
Нет токсичности (до 25%)	<i>Microcystis aeruginosa</i> (32 %) <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> (30 %) <i>Oscillatoria limnetica</i> , <i>Anabaena flos-aquae</i>
Подострая токсичность (от 25 до 50%)	<i>Microcystis aeruginosa</i> (44 %) <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> (39%) <i>Aphanocapsa holsatica</i> <i>Oscillatoria limnetica</i> <i>Anabaena bergii</i> <i>Anabaenopsis Elenkinii</i> , <i>Phormidium mucicola</i>
Острая токсичность (50% и более)	<i>Microcystis aeruginosa</i> (51 %) <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> (15%) <i>Anabaena flos-aquae</i> , <i>Anabaenopsis Elenkinii</i> <i>Anabaena contorta</i>

При биотестировании на водорослях - с более детальной оценкой степеней токсичности (ГОСТ Р 54496-2011), токсичными оказались около 87 % проб, однако степень токсичности почти всех проб была незначительной. Высокая степень токсичности, соответствующая острому токсическому действию, обнаружена только в одной пробе. Четкой зависимости от присутствия в фитопланктоне токсичных видов синезеленых водорослей не прослеживалось (таблица 2).

Таблица 2 - Характеристика проб воды Цимлянского водохранилища по токсичности при биотестировании на водорослях и показателям развития фитопланктона

Токсичность (Т) проб (изменения в %)	Основные виды синезеленых водорослей, (доля вида в общей численности, %)
Нет токсичности (менее 10 %)	Microcystis aeruginosa (24-52 %) Aphanizomenon flos-aquae (21,35 %) Phormidium mucicola Anabaena flos-aquae
Слабая токсичность (от 10 % до 25 %)	M. aeruginosa (23-48 %) Aph. flos-aquae (44-61 %) Oscillatoria limnetica Anabaena flos-aquae Anabaenopsis Elenkinii Phormidium mucicola
Малая токсичность (от 25 % до 35 %)	M. aeruginosa (29,57 %) Aph. flos-aquae (26,49 %) Anabaena flos-aquae Anabaenopsis Elenkinii Phormidium mucicola
Средняя токсичность (от 35 % до 50%)	M. aeruginosa (61 %) Aph. flos-aquae (15 %) Anabaenopsis Elenkinii
Высокая токсичность (от 50 % до 100%)	M. aeruginosa (37 %) Aph. flos-aquae (32 %)

Следует отметить, что выявленные отличия результатов биотестирования на дафниях и на водорослях из-за различной чувствительности к токсикантам могут относиться и к «ассортименту» токсинов синезеленых водорослей. Публикации о связи токсичности воды с водорослями также неоднозначны [1, 2, 5].

Для объяснения неопределенностей важен факт большой пространственно-временной изменчивости токсичности воды при цветении водоемов. Так, за короткое время (часы) токсичность воды Шершневского водохранилища менялась почти в 10 раз [2]. По нашим данным, на Цимлянском водохранилище токсичность воды на одних и тех же вертикалях наблюдалась не постоянно, а в отдельные периоды времени. Высокую изменчивость можно объяснить целым рядом причин: неравномерностью образования и выделения токсинов в водную среду на разных стадиях роста популяции, изменением их продукции под влиянием экологических факторов, присутствием разновидностей и штаммов водорослей, не образующих токсины [1]. Кроме того, причиной токсичности воды

могут быть не только токсины синезеленых водорослей, но и другие «природные» метаболиты, которые выделяются в воду водорослями.

Как показали результаты исследований на Цимлянском водохранилище, только по наличию «токсичных» видов водорослей в фитоценозе нельзя со стопроцентной уверенностью судить об их токсическом влиянии на качество воды. Необходимы дополнительные сведения, подтверждающие влияние фитоценозов на токсичность воды, например, токсичность самих водорослей цветущего водоема, где доля синезеленых в фитоценозе значительна. При этом должно быть установлено, что токсичность воды не является результатом загрязнения опасными химическими веществами; по крайней мере, должно быть подтверждено отсутствие в составе загрязнения веществ 1-го класса опасности, а общий уровень загрязнения должен быть невысоким. С учетом этих положений на основе результатов исследований предложен метод оценки токсического влияния природных фитоценозов на формирование качества поверхностных вод и подготовлены рекомендации для сети Росгидромета (Р 52.24.809-2014). Принцип метода заключается в следующем: оценку делают по данным биотестирования воды и биомассы водорослей с учетом результатов выполненного гидробиологического анализа и данных ГСН по загрязненности «цветущего» водоема (таблица 3).

Таблица 3 – Оценка влияния природных фитоценозов на качество воды

Токсичность воды	Токсичность биомассы водорослей	Условная токсичность воды по данным химических наблюдений ГСН	Заключение о влиянии фитоценозов на токсичность воды
Не токсична	Токсична	Не токсична	Токсичность биомассы водорослей обусловлена внутриклеточными токсинами, выделение которых возможно при отмирании клеток. Токсичность не связана с химическим загрязнением.
Токсична	Токсична	Не токсична	Токсичность воды и биомассы водорослей обусловлена отмиранием водорослей и выходом внутриклеточных токсинов в водную среду. Токсичность не связана с химическим загрязнением.
Токсична	Токсична	Токсична	Токсичность воды и биомассы водорослей может быть обусловлена отмиранием водорослей и выходом внутриклеточных токсинов в водную среду, а также с химическим загрязнением.
Токсична	Не токсична	Токсична	Токсичность воды не связана с внутриклеточными токсинами водорослей, а обусловлена химическим загрязнением.

Рекомендации разработаны с целью усовершенствования нормативно-методического обеспечения мониторинга поверхностных вод Росгидромета; они дополняют используемые на сети наблюдений биологические методы оценки качества воды новым подходом, направленным на решение актуальных задач токсического загрязнения водных объектов. Разработка метода является первым шагом в мониторинге «токсичного цветения» водоемов.

Список литературы

1. Волошко Л.Н., Плющ А.В., Титова Н.Н. Токсины цианобактерий (Cyanobacteria, Cyanophyta) // Альгология. 2008. Т. 18, № 1, С.3-20.
2. Гаврилова Е.В. Видовой состав, динамика численности и токсичность цианобактерий Шершневского водохранилища Челябинской области. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Пермь, 2009. 20 с.
3. Никаноров А.М., Хоружая Т.А., Мартышева Н.А. Современные характеристики и тенденции многолетних изменений эколого-токсикологического состояния Цимлянского водохранилища// Метеорология и гидрология, 2012. №4. С. 75-85.
4. Хоружая Т.А., Мартышева Н.А. Возможное влияние фитоценозов Цимлянского водохранилища на токсичность воды/ Материалы 1 У Всероссийской конф. по водной экотоксикологии, посв.памяти Б.А.Флерова «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы». Ч.2. (Борок, 24-29 сентября 2011 г).- Борок, 2011.- С. 98-100.
5. Хоружая Т.А., Мартышева Н.А. Связана ли токсичность воды водохранилищ с синезелеными водорослями// Вода: химия и экология, 2014. №7. С. 110-114.

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД ПРОЛЕТАРСКОГО И ВЕСЕЛОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩ

Хоружая Т.А.*, Юрасова Е.Б.*

**Институт водных проблем РАН, Гидрохимический отдел,
Ростов-на-Дону, ghi@aanet.ru*

Водные ресурсы Пролетарского и Веселовского водохранилищ на реке Западный Маныч, имеют важное хозяйственное значение на юге России и используются для коммунально-бытового, промышленного, сельскохозяйственного водоснабжения, а также играют важную роль в рыбном хозяйстве. Проблемы этих водохранилищ систематически изучаются с момента их создания и до настоящего времени [1,2 и др.], особенно в связи с высокой минерализацией вод. Однако, не менее важной проблемой этих водохранилищ является длительная нагрузка токсичными особо опасными и стойкими пестицидами вследствие их поступления с возвратными водами с рисовых полей и прилегающих орошаемых земель. Учитывая важное хозяйственное значение водохранилищ, особенно для рыбохозяйственных целей, оценка качества воды водохранилищ по показателям токсичности приобретает особую значимость. В доступной литературе мы не встретили информации об использовании приемов биотестирования для анализа качества вод Манычских водохранилищ. В этой связи в 2014 г. в вегетационный период были проведены экспедиционные исследования по оценке токсичности вод Пролетарского и Веселовского водохранилищ методами биотестирования, анализу состояния фитопланктона и развития токсичных видов синезеленых водорослей. Пробы отбирали одновременно с ГУ «Ростовский Центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды («Ростовский ЦГМС-Р»)), что обеспечило возможность сопоставлений с синхронной информацией режимного мониторинга по уровню и составу загрязнения. Результаты токсикологического и гидробиологического анализов за 2014 г сопоставляли с многолетней информацией режимного мониторинга Росгидромета, взятой из базы данных ФГБУ «Гидрохимический институт».

Материал и методика исследования

Токсичность природной воды Пролетарского и Веселовского водохранилищ оценивали по результатам биотестирования проб, отобранных на 4-х створах наблюдений Росгидромета на Пролетарском водохранилище (Пролетарский гидроузел, створ №1) и на Веселовском водохранилище (ст. Буденновская, х. Валуйский, х. Новоселовка, створы №№ 2,3,4, соответственно).

Токсикологические эксперименты по выявлению токсического действия (ТД) воды на дафний *Daphnia magna* St. (низшие ракообразные) проводили согласно методикам [4] с учетом требований [6]. Критерием токсичности и приемлемости результатов биотестирования служила гибель 50% дафний в тестируемых пробах при условии, что в контроле гибель не превышала 10 %. Выделяли три степени токсичности: высокую (острое ТД - ОТД за 96 ч экспозиции),

среднюю (подострую – пОТД за более 96 ч экспозиции) и слабую (хроническое ТД –ХТД, до 30 сут экспозиции).

Гидробиологический анализ по фитопланктону проводили согласно [5].

Результаты и обсуждение

Практически на всех обследованных створах Манычских водохранилищ в разные периоды выявлена токсичность воды, характеризующаяся следующим пространственным распределением.

Наиболее токсичной была вода створа ст. Буденновская, где в течение вегетационного сезона выявлено 2 случая ОТД, 1 – пОТД и 2 ХТД (всего 5 случаев ТД природной воды). На втором месте по ТД стоит вода створа Пролетарский г/у: 1 случай ОТД и 2 пОТД (всего 3 случая ТД); на третьем – створа х.Новоселовка (2 случая средней токсичности – пОТД- и 1случай малой – ХТД).Четвертое место заняла вода створа х. Валуйский (3 случая ХТД), с наименьшей степенью ТД. Таким образом, ряд по убыванию степени токсичности воды створов имеет вид: ст. Буденновская – Пролетарский г/у –х. Новоселовка – х. Валуйский.

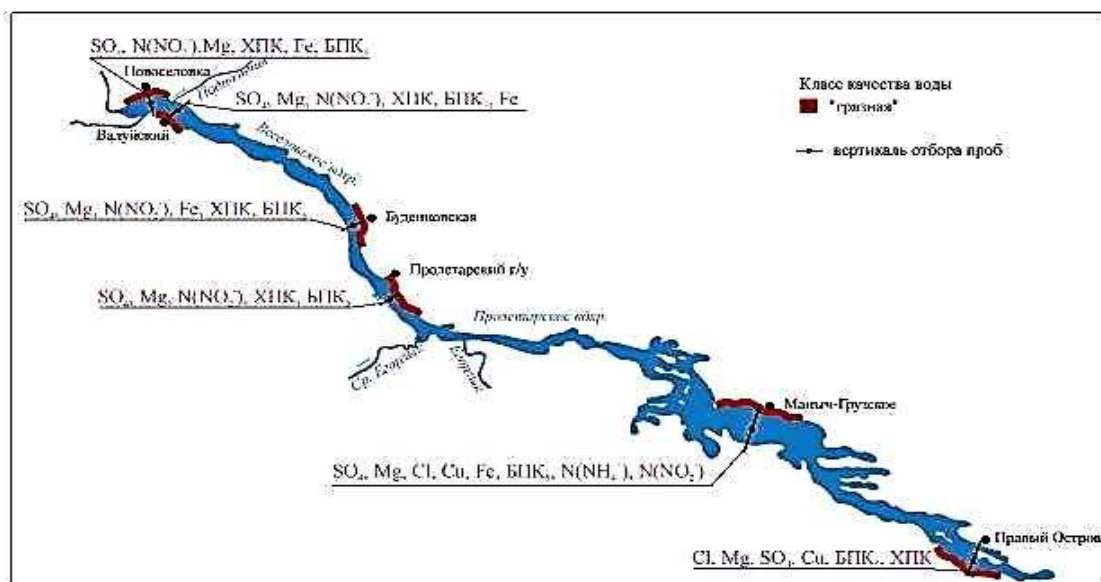
Анализ возможных причин токсичности воды водохранилищ проведен в нескольких направлениях: влияние уровня и состава загрязнения, оценка развития фитопланктона, в том числе роли синезеленых водорослей в сообществе. Для проверки этих гипотез использована информация режимного мониторинга Росгидромета, а также данные собственных исследований альгоценозов Манычских водохранилищ.

Судя по информации мониторинга, общий уровень химического загрязнения обследованных створов Пролетарского и Веселовского водохранилищ (по значению удельного комбинаторного индекса загрязнения вод – УКИЗВ) оценен как 4 «а» класс – воды «грязные». Величины УКИЗВ варьировали в пределах 3,63-4,32, причем особых различий в величинах УКИЗВ между створами не наблюдалось. Зависимости ТД и величин УКИЗВ не выявлено. Так, например, в створе Пролетарский г/у значение УКИЗВ было наименьшим, хотя вода этого створа проявляла ТД.

Сравнение химического состава вод показывает, что на разных створах он практически одинаков (рисунок 1). Это сульфаты, соединения магния и железа, азот нитритный и органические соединения.

Описанные выше токсикологические характеристики створов Пролетарского и Веселовского водохранилищ не дают оснований для предположения об их связи с особенностями состава и с уровнем химического загрязнения. Судя по размещению створов, токсичность воды, скорее всего, не связана и с направлением течения, так как в полученном ряду токсичности порядок их расположения по течению нарушен.

Одной из причин токсичности природной воды может быть фитопланктон, в частности, некоторые виды синезеленых водорослей, метаболиты которых, как известно, могут оказывать на гидробионтов ТД [7]. Связь токсичности воды с развитием синезеленых была установлена, например, для Цимлянского водохранилища [9].

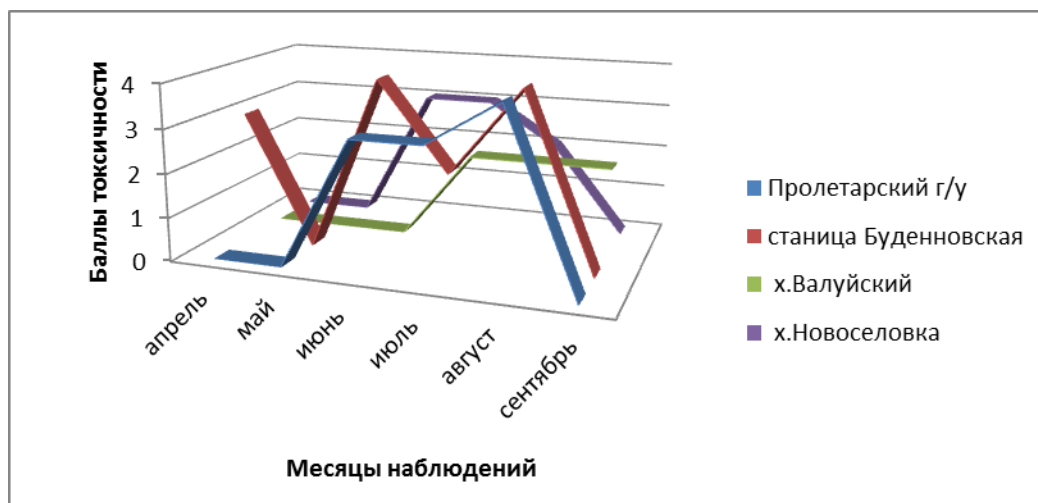


Условные обозначения: SO_4 – сульфаты, Mg – соединения магния, (N (NO_2)) – азот нитритный, Fe – соединения железа, ХПК – химическое потребление кислорода, БПК – биологическое потребление кислорода за 5 суток.

Рисунок 1 – Качество воды и загрязняющие вещества на пунктах наблюдений Пролетарского и Веселовского водохранилищ в современный период.

В сезонном аспекте наибольшая токсичность воды – по числу случаев и степени токсичности с значительной долей проб с ОТД – наблюдается в летний период, тогда как весной и осенью она минимальна (рисунок 2). Однако доля синезеленых водорослей в сообществе фитопланктона, в том числе токсичных видов *Microcystis aeruginosa*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Anabaena flos-aquae*, *Oscillatoria limnetica* во все сезоны была незначительной и в основном не превышала 10-15 %. Тем не менее полностью исключить возможную роль синезеленых нельзя. Так, по данным за 2014 г токсичный вид *Oscillatoria limnetica* в мае, июне, июле, августе присутствует в пробах створов Пролетарский г/у и ст. Буденновская, т.е. именно там, где наблюдалась наибольшая токсичность.

На наш взгляд, наиболее очевидной причиной токсичности воды водохранилищ могут быть остаточные количества гербицидов, длительное время поступающие в Пролетарское и Веселовское водохранилища с рисовых полей и с прилегающих орошаемых земель и сельхозугодий, а также с развитием в бассейне реки Западный Маныч рисоводства, овощеводства, орошаемого земледелия в настоящее время. Было установлено, что сбросы воды с гербицидами и инсектицидами с рисовых чеков вызвали массовую гибель рыбы, раков, птиц [3]. Среди используемых в рисоводстве гербицидов встречаются чрезвычайно стойкие и опасные вещества, такие как, например, пропанид. Пропанид относится к ариламидам гербицидам, метаболиты которых – хлорированные ариламины, являются более персистентными поллютантами, чем исходный гербицид. К сожалению, их не анализируют в ходе режимного мониторинга Росгидромета.



Условные обозначения: баллы токсичности (Т) воды: 0 – нет хронической Т, 1 – нет острой Т, 2 – хроническая Т, 3 – подострая Т, 4 – острая Т.

Рисунок 2 – Сезонные изменения токсичности воды Манычских водохранилищ.

Следует отметить, что по данным [8], ниже водохранилищ – в устье Западного Маныча наблюдаются, относительно постоянные значения генотоксичности донных отложений, что свидетельствует о наличии в устье реки устойчивого загрязнения генотоксикантами.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ГУ «Ростовский ЦГМС-Р» за содействие и помощь в отборе проб на пунктах и створах наблюдений Росгидромета.

Список литературы

1. Круглова В.М. Веселовское водохранилище. Ростов н/Д, Изд-во РГУ, 1962.- 116 с.
2. Маныч-Чограй: история и современность (предварительные исследования) /Отв. ред. Г.Г.Матишов. Ростов-на-Дону: изд-во Эверест, 2005, 152 с.
3. Панов В.Д., Базелюк А.А., Лурье П.М. Реки Западный и Восточный Маныч. География и режим стока. Ростов-на-Дону: Донской издательский дом, 2009. 431 с.
4. Р 52.24.566-94 Рекомендации. Методы токсикологической оценки загрязнения пресноводных экосистем. Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. – М., 1994. – 129 с.
5. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем/Под ред. В.А. Абакумова - СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 318 с.
6. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – М.: РЭФИА, НИА – Природа, 2002.-118 с.
7. Румянцев В.А, Крюков Л.Н., Поздняков Ш.Р. Жуковский А.В.. Цианобактериальное «цветение» воды – источник проблем природопользования и стимул инноваций в России //Инженерный вестник Дона. Электронный научный журнал, 2012, № 4, С. 221-227.
8. Сазыкина М. А., Чистяков В. А., Сазыкин И. С. Генотоксичность донных отложений р. Дон // Водные ресурсы, 2012. – Т. 39, № 1. – С. 92–98.
9. Хоружая Т.А., Мартышева Н.А. Связана ли токсичность воды водохранилищ с синезелеными водорослями// Вода: химия и экология, 2014, № 7, С. 98-105.

КОНЦЕПЦИЯ МОДЕРНИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ НАБЛЮДЕНИЯ И ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ РОССИИ НА СЕТИ РОСГИДРОМЕТА

Хромов В.М., Буйвололов Ю.А., Уваров А.Г., Малашенков Д.В.
*ФГБУ Институт глобального климата и экологии Росгидромета и РАН,
Москва, Россия, hydrobio@igce.ru*

На сегодняшний день у специалистов и исследователей, работающих в области мониторинга, оценки, прогнозирования и менеджмента качества поверхностных вод, не вызывает сомнения необходимость интегральной оценки водных объектов с использованием гидрохимических и гидробиологических показателей [1].

Методы гидрохимии хорошо подходят для оценки экологических рисков, «точечной» оценки качества вод в данный конкретный момент времени, на них опираются при регулировании проблем поступления загрязняющих веществ. Физико-химические методы обладают хорошей точностью и большой разрешающей способностью, с их помощью можно определить характер загрязнения, природу загрязняющих веществ и возможные негативные последствия загрязнения. Основным недостатком химических методов является невозможность учесть аддитивный эффект, проявляющийся при многообразии загрязняющих веществ, присутствующих в воде. К тому же, не представляется возможным разработать нормативы ПДК для абсолютно всех соединений, да и сам метод установления ПДК (ОДК) предусматривает различные токсикологические эксперименты над организмами в лабораторных условиях, но не в естественной среде обитания [2].

Реальные ухудшения состояния водного объекта зачастую не получается диагностировать, используя только один критерий. Поэтому, для надежной и эффективной оценки состояния вод необходимо предпринимать усилия по совместному использованию биологических, химических и токсикологических методов. По сравнению с гидрохимическими методами, где не всегда удастся установить факт нерегулярных или скрытых выбросов, гидробионты дают один из самых надежных откликов на изменение качества поверхностных вод.

Однако, в биологических исследованиях можно столкнуться с существенными ограничениями в точности и разрешающей способности. Биологические критерии на данный момент самостоятельно не способны ответить однозначно на вопрос о качестве водного объекта и не имеют установленных норм предельного воздействия.

Использование гидробиологических методов мониторинга в России

В России гидробиологические методы мониторинга используются в составе комплекса режимных наблюдений за качеством поверхностных вод суши (ПВС). Получаемая сетью информация позволяет решать следующие задачи мониторинга состояния и загрязнения поверхностных водных объектов:

- оценить качество воды поверхностных водных объектов как среды обитания организмов;
- выявить и оценить опасность протекающих в водных объектах суши негативных биологических процессов;

- определить экологический эффект суммарного воздействия антропогенной нагрузки на водные биоценозы.

Систематические наблюдения за загрязнением ПВС по гидробиологическим показателям в СССР были начаты в 1974 г. на базе государственной наблюдательной сети (далее - ГНС). На пике развития в середине 80-х годов гидробиологические показатели измерялись на половине пунктов ГНС, а наблюдениями были охвачены все крупные водные объекты СССР в составе 2000 створов на более чем 500 объектах. Измерения гидробиологических показателей также осуществлялись на водных объектах в 8-ми из 23 городов с населением более 1 млн. жителей.

В 2014 году гидробиологические наблюдения проводятся лишь на 157 водных объектах, в 249 пунктах и на 369 створах в 14 территориальных УГМС. Сеть наблюдательных пунктов охватывает менее 20% пунктов ГНС за загрязнением ПВС. На территориях УГМС, в составе которых функционируют гидробиологические лаборатории, охвачено всего 43% створов от пунктов ГНС по гидрохимическим показателям.

На наиболее важные с хозяйственной, социальной и научной точек зрения пункты 1-ой и 4 категории приходится 37 % от всех охваченных режимными гидробиологическими наблюдениями пунктов сети. В то же время, при проведении режимных наблюдений за загрязнением ПВС по гидрохимическим показателям, на долю 1-ой и 4-ой категории приходится около 60 % пунктов ГНС. Хорошо обеспечены створами (более 3-х створов на водный объект) только такие крупные водные объекты как: каскад Волжских водохранилищ, реки Амур, Дон, Селенга, Ангара и Северная Двина. Мониторинг на более чем трех створах проводится только на 18 водных объектах из 157.

Выбор пунктов ГНС, где проводятся измерения гидробиологических показателей не отвечает потребностям мониторинга загрязнения ПВС. Слабо представлены наблюдения в крупных городах, из 15 российских городов-миллионеров режимные наблюдения проводятся только в 5: Казань, Красноярск, Ростов-на-Дону, Санкт-Петербург, Самара. Наблюдения не проводятся в наиболее густо населенных и экономически развитых регионах, где проживает более 41,5% всего населения страны – Центральном, Уральском, и Кавказском федеральных округах в связи с отсутствием гидробиологических лабораторий в составе ряда территориальных структур Росгидромета.

Бассейны таких крупных трансграничных рек, как Днепр, Десна, Западная Двина, Обь (с Иртышом), Урал, Ишим не охвачены наблюдениями.

Результаты биоиндикации могут быть корректно интерпретированы только при мониторинге региональных эталонных объектов. Между тем водоёмы и водотоки с охраняемыми естественными экологическими системами, расположенные в заповедниках, национальных парках или федеральных заказниках, практически не охвачены измерениями гидробиологических параметров. По состоянию на 2014 г. наблюдения проводились всего на 7 фоновых (эталонных) пунктах на реках: Базаиха (заповедник «Столбы»), Кена (окрестности Кенозерского национального парка), Пинега (окрестности Пинежского заповедника), Лазовка (Лазовский заповедник), Комаровка (охранная зона Уссурийского биосферного заповедника), Баргузин (окрестности Баргузинского биосферного заповедника), Селенга (окрестности федерального заказника «Кабанский»), и оз. Чуозеро (окрестности Лапландского биосферного заповедника). При этом, почти все пункты (за исключением заповедника «Столбы») расположены за границами соответствующего государственного заповедника или национального парка. Такие ограниченные фоновые наблюдения не позволяют в полной мере оценить реги-

ональные и глобальные изменения состояния и биоразнообразия экосистем поверхностных вод, происходящие под воздействием загрязнения или изменения факторов среды.

Наиболее широко используемыми на сети являются классические биоиндикаторные показатели состояния зоопланктона, фитопланктона и зообентоса, которые составляют от годового (4566 измерений) объема проб 33, 31 и 24 % соответственно. К сожалению, ни в одном из 14 подразделений УГМС, проводивших в 2014 году гидробиологические наблюдения, не проводились измерения по всем 9 показателям, требуемым согласно РД 52.24.309-2011 «Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением ПВС».

Всего в сети Росгидромета на конец 2014 года работало 45 специалистов-гидробиологов. Численность персонала большинства лабораторий ограничивается 1-2 специалистами. Наиболее укомплектованы специалистами лаборатории Иркутского, Приволжского и Северо-Западного УГМС, в них работают 10, 6 и 5 гидробиологов соответственно. В большинстве гидробиологических подразделений отмечается износ технического фонда на 80-90%. По данным на апрель 2014 года только 5 лабораторий из 14 обеспечены офисным и лабораторным оборудованием, а также пробоотборными устройствами, которые в своем большинстве имеют степень износа менее 20%. Слабое развитие системы обеспечения и контроля качества данных гидробиологической сети связано с плохим приборным и материально-техническим оснащением ряда гидробиологических подразделений, отсутствием атласов-определителей, недостатком кадрового и текущего финансового обеспечения, в том числе на повышение квалификации сотрудников и проведение контроля качества данных.

Таким образом, анализ текущей ситуации позволяет сделать вывод о низкой информационной эффективности сети наблюдений за качеством ПВС по гидробиологическим показателям и несоответствии ее потребностям обеспечения экологической безопасности страны, а также современным международным стандартам качества гидробиологических измерений.

Международная практика ведения гидробиологического мониторинга

Биологические оценки являются основным элементом управления водными ресурсами и экосистемами в странах ЕС и США. В настоящее время существуют три крупных системы биоиндикации: американская RPBs (Rapid Bioassessment Protocol), британская RIVPACS (River Invertebrate Prediction and Classification System) и система сапробности, наиболее распространенная в нашей стране, СНГ и странах Восточной Европы. Для стран Европы основные подходы в политике охраны, использования и управления водными ресурсами описаны в Европейской Рамочной Водной Директиве (WFD), которая определяет развитие и совершенствование систем биоиндикации [4].

В зарубежных методах биологической оценки качества речных экосистем используются в основном 4 показателя [5]. Во-первых, это метрики, основанные на видовом богатстве (EPT, ETO, Log_EPTD, 1-GOLD, MAS) и соотношении таксономических и функциональных групп (BMWP, ASPT, RETI, индекс Шеннона, Симпсона, Маргалефа и др.), они оценивают качество воды по отношению к эталонным створам и не имеют общепринятой балльной градации. Во-вторых, широкое применение находят биотические индексы (TBI, EBI, BMWP, ASPT, FBI, BBI, IBGN, IBI, EFI+, ICI, DSFI, CMBI), большинство из которых имеют собственную балльную градацию, что позволяет напрямую оценивать качество воды, с учетом их адаптации к особенностям того или

иного региона. Так же предлагается использовать сообщества макрофитов для определения экологического качества воды (методы WFD, IBMR, PHYLIB, MTR и др.). Трофические индексы (TDI, TI) для речных экосистем основаны на знании о взаимосвязи фитопланктона или фитобентоса с концентрацией фосфора в воде.

Для биоиндикации и оценки качества озерных экосистем могут использоваться те же гидробионты, что и для рек [3]. Дополнительно в исследования включают: фитопланктон, макрофиты, зоопланктон, широко используется зообентос. Показатели ихтиофауны (LFI) как качества воды озер на данный момент разработаны только в Швеции, Австрии и Италии, в США используется индекс сообществ рыб водохранилищ RFAI. В отличие от рек, биологические подходы по оценке озерных экосистем в основном находятся на стадии разработки. В силу отсутствия в достаточной мере сведений об экологических особенностях той или иной группы гидробионтов наиболее адекватными принято считать трофические индексы, определяемые по концентрации фосфора и хлорофилла «а».

Таким образом, принципиальное отличие зарубежного опыта от отечественного в области режимных гидробиологических наблюдений за качеством вод и проведения оценки заключается в:

- более тщательном подходе к выбору эталонных (условно-чистых, не загрязненных) створов или целых водных объектов, относительно которых проводится оценка качества вод;
- учете региональных особенностей (геологических, гидрологических, климатических, физико-химического состава вод и др.) при классификации водных объектов и соответственно выбора для их мониторинга оптимальных гидробионтов;
- использование большого числа различных групп гидробионтов и их структурно-функциональных характеристик для расчета многочисленных индексов, которые регулярно проходят интеркалибрацию для возможности сопоставления данных и проведения транснациональных оценок качества вод;
- интеграция гидробиологических и гидрохимических критериев в единые нормативы для проведения оценки и менеджмента качества водных объектов.

Концептуальные направления модернизации гидробиологических методов мониторинга в России

С учетом текущего положения дел в отечественной системе гидробиологических наблюдений и современных мировых тенденций в этом направлении предлагаются следующие основные направления, которые позволят повысить репрезентативность данных и гармонизировать отечественную систему гидробиологических наблюдений и оценки с международной практикой мониторинга состояния водных экосистем.

Прежде всего, в соответствии с п.2 ст. 21 Федерального закона «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ, необходимо развивать систему нормирования по гидробиологическим критериям состояния экосистем ПВС (биотический индекс, индексы сапробности и структурно-функциональные показатели гидробионтов). Это позволит установить и поддерживать нормы состояния основных жизненно важных водных экосистем.

Введение нормативов состояния водных объектов неизбежно повлечет необходимость повышения качества и репрезентативности гидробиологических данных. Соответственно, потребуется доработка классических методик биоиндикации в части контроля качества и обеспечения качества данных, проведение межлабораторных сли-

чительных испытаний и аудита качества данных, стандартизация технической оснащенности лабораторий и повышение квалификации их сотрудников.

Для снижения непроизводительных затрат и применения унифицированных подходов к оценке антропогенного воздействия на экосистемы вод суши в различных регионах России необходимо внедрить схему выбора минимального, но достаточного перечня гидробиологических показателей из 9-ти установленных в РД 52.24.309-2011 «Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением ПВС».

Специфика объекта требует существенного изменения и подхода к выбору пунктов наблюдений. Проведение оценки состояния экосистем ПВС наиболее важно для эталонных фоновых объектов, трансграничных пунктов, а так же в крупных городах и на особо ценных с хозяйственной точки зрения водных объектах.

В дальнейшем наиболее перспективным направлением развития мониторинга состояния водных объектов представляется разработка системы интегральных показателей оценки состояния экосистем и качества вод на основе гидрохимических и гидробиологических критериев с учетом зарубежной практики и специфики наблюдений на территории России, а также использование методов дистанционного зондирования Земли.

Список литературы

1. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
2. Булгаков Н.Г. Индикация состояния природных экосистем и нормирование факторов окружающей среды. Обзор существующих подходов // Усп. соврем. биол. 2002. Т.122. №2. С.115-135.
3. Семенченко, В.П. Разлуцкий В.И. Экологическое качество поверхностных вод. Минск: Беларус. навука, 2011. 329 с.
4. Solimini A.G., Cardoso A.C., Heiskanen A.-S. (eds) Indicators and methods for the ecological status assessment under the Water Framework Directive. EC, Joint research centre: Ispra. EUR Report 22314EN. 2006. 262 p.
5. Ector L. and Rimet F. Using bioindicators to assess rivers in Europe: An overview. In Lek S., Scardi M., Verdonschot Pfm., Descy Jp. and Park Ys. (Eds.). Modelling Community Structure in Freshwater Ecosystems. Berlin: Springer Verlag, Heidelberg, 2005. p. 7-19.

БИОИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ АЗОВСКОГО МОРЯ ПО ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ РЫБ

Цема Н.И.

*ФГБНУ «Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства»
(АзНИИРХ), Ростов-на-Дону, Россия, tsema-nina@yandex.ru*

В последние годы загрязнение Азовского моря заметно сказывается на его рыбопродуктивности [4]. Накопление поллютантов в печени и гонадах рыб сначала вызывает активацию детоксикационной системы и, как следствие, снижение уровня антиоксидантов [3]. При повышенном уровне накопления токсичных поллютантов происходят патологические изменения в органах, нарушение процессов оплодотворения, созревания половых продуктов, снижение репродуктивного потенциала рыб. Ранее нами было предложено использовать уровень антиоксидантов - каротиноидов в печени и гонадах осетровых как биомаркер репродуктивной устойчивости рыб в условиях антропогенного загрязнения [5]. Изучение процессов аккумуляции каротиноидов в печени и гонадах рыб является важным для выяснения причин и биохимических механизмов развития функциональных нарушений в репродуктивной функции рыб.

В последние 10 лет в ихтиофауне экосистемы Азовского моря ведущее место занимают бычки, среди которых бычок-кругляк составляет 90–97 % промысловых уловов [1]. Однако в настоящее время его общая биомасса все же вдвое ниже уровня 60-х годов XX века. Одной из важных причин низких темпов воспроизводства популяции бычка-кругляка является влияние антропогенного загрязнения на репродукцию производителей.

Цель настоящей работы – биоиндикация загрязненности Азовского моря по физиолого-биохимическим показателям состояния производителей бычка-кругляка *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1814) с использованием в качестве биомаркеров прорепродукторы - каротиноиды и морфометрические показатели рыб: гепатосоматический (ГПСИ) и гонадосоматический индексы (ГСИ).

Задачи: исследовать физиолого-биохимические показатели (биомаркеры) рыб для оценки репродуктивного потенциала бычка-кругляка, выловленного в нерестовый период в разных акваториях Азовского моря; показать влияние загрязнения на репродуктивное качество производителей.

В начале и конце нерестового периода 2014 г. (май, август) исследовали производителей бычка-кругляка (*N. melanostomus*), отловленного в прибрежной части Таманского, Таганрогского заливов (пос. Весело-Вознесенка) и юго-восточной части Азовского моря. Проведен биологический анализ 82 рыб: определяли пол, длину, массу тела, печени и гонад, плодовитость, стадию зрелости гонад (СЗГ). В печени и икре рыб определяли уровень каротиноидов. Величину ГПСИ и ГСИ рассчитывали как отношение массы печени и гонад к массе тушки рыбы, выраженное в процентах.

Результаты и их обсуждение

У самцов ГПСИ и ГСИ в мае составляли 6.5 % и 1.2 %. Гонады самцов были в III стадии зрелости. Самцы бычка-кругляка в августе были неполовозрелыми, ГПСИ существенно не отличались (5.3-6.9 %).

ГПСИ нерестящихся самок из Таганрогского и Таманского заливов соответствовали значениям нормально созревающих производителей в нерестовый период прошлых лет (2.7-3.7 %). У самок из Азовского моря ГПСИ превысил на 43 % значение нормы. Индексы печени рыб, не участвующих в нересте, были значительно выше (таблица 1).

Таблица 1 – ГПСИ (%) и концентрация каротиноидов (мкг/г) в печени самок бычка-кругляка из Азовского моря в период нереста 2014 г.

Место отбора	Показатели		
	Индекс печени/концентрация каротиноидов		Число самок с резорбцией ооцитов, %
	Нерестящиеся	Пропуск нереста	
Начало нерестового периода			
Таганрогский залив	4,1/4,6	8,5/7,8	12**
Конец нерестового периода			
Таганрогский залив	2,8/4,0	8,6/3,4	60*
Азовское море	5,3/7,0	-	80***
Таманский залив	2,5/5,2	6,1/4,6	15*/8**
Примечание –			
* – единичные резорбированные ооциты			
** – частичная резорбция гонад			
*** – множество резорбированных ооцитов			

У исследуемых самок в мае наблюдалась асинхронность развития гонад, наличие в яичниках 3-4-х порций икры (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристика репродуктивного качества самок бычка-кругляка из Таганрогского залива в начале нерестового периода 2014 г.

Количество рыб, %	СЗГ	ГСИ, % (на тушку)	Концентрация каротиноидов в икре, мкг/г/ абсолютное содержание каротинов в икре, мкг	Средний диаметр ооцитов старшей генерации, мм	Всего порций ***	Среднее количество икринок порции очередного нереста, шт.
25	III ₂	2.8	21.0/15.4	0.9	3-4	817
25	III-IV ₂	6.2	10.7/15.5	1.45	3	882
38	IV ₂	11.8	8.3/28.9	1.64	4	1078
12	IV ₂ *	8.3	15.7/23.6	1.64	4	545
	IV ₂ **		8.2/12.3	1.72	3	323
Примечание –						
* – нормальный яичник аномально созревающей самки;						
** – яичник с резорбцией аномально созревающей самки;						
*** – число порций с учетом одной выметанной ранее						

Гонады 12 % самок IV₂ стадии зрелости были с аномалией развития одного из яичников (резорбцией). ГСИ самок с аномалией развития был на 30 %, количество икры на 20 % ниже значений нормально созревающих рыб, что свидетельствует о снижении репродуктивного потенциала аномально созревающих самок в мае.

Самки, выловленные в августе, были с гонадами III, III-IV, IV, V стадий зрелости; в яичниках выявлено наличие 1-2-х порций икры (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристика репродуктивного качества самок бычка-кругляка из Азовского моря в конце нерестового периода 2014 г.

Количество рыб, %	СЗГ	ГСИ, % (на тушку)	Концентрация каротиноидов в икре, мкг/г / абсолютное содержание каротиноидов в икре, мкг	Средний диаметр ооцитов старшей генерации, мм	Число порций	Среднее количество икринок порции очередного нереста, шт.
Таманский залив						
23	V	22,8	14,4/48,1	1,83	2	306
23	IV	12,8	13,4/26,5	1,77	2	470
8	III-IV	7,8		0,37	1	1138
8	III-IV*	6,0		0,40	1	262
	III-IV**			0,12	1	694
15	III	3,9		0,54	1	1017
15	III	1,2		0,36	1	667
8	II-III****	0,6		0,12	1	2112
Таганрогский залив (пос. Весело-Вознесенка)						
20	V	16,4	7,2/32,8	1,76	2	910
60	II-III***	2,3	8,2/6,8	0,14	0	45
20	II-III****	1,1		0,13	1	1152
Азовское море (кв. Ц-10)						
22	IV-V	15,4	8,47/27,0	1,88	2	477
22	IV	11,7	10,9/33,2	1,72	2	727
12	III-IV*****	5,3	10,2/17,8	0,40	1	3203
22	III-IV	5,6	8,6/14,9	2,10	2	181
22	III	3,2	39,2/35,6	1,00	1-2	696
Примечания:						
* – нормальный яичник аномально созревающей самки;						
** – яичник с резорбцией аномально созревающей самки;						
*** – отнерестившиеся самки						
**** – самки, не участвовавшие в нересте						
***** – самки с аномальным процессом оогенеза						

Нерест самок бычка-кругляка из трех исследованных акваторий Азовского моря проходил неодинаково (таблица 3). Аномальный процесс оогенеза отмечен у 12 % самок из Азовского моря: одна плохо созревающая порция ооцитов (3203 шт.); у 60 % самок из Таганрогского залива обнаружено раннее завершение нерестового процесса в ястыке 45 ооцитов. В яичниках самок всех районов исследования отмечены резорбированные ооциты (таблица 1). Максимальное число самок с

резорбцией ооцитов было в Азовском море. У 8 % самок из Таманского залива отмечена частичная резорбция гонад и морфологическое изменение одного из яичников. ГСИ самок с резорбцией яичника был ниже, чем у нормально созревающих.

С помощью факторного и корреляционного анализа нами установлена связь накопления приоритетных токсикантов (хлорорганических соединений, нефтяных углеводородов) в печени бычка-кругляка с физиолого-биохимическими параметрами, определяющими биопродуктивность популяции рыб [2,3]. Была выявлена существенная связь кумулятивных эффектов печени с биомаркерами репродуктивного качества рыб: каротиноидами и ферментами детоксикационной системы (таблица 4).

Таблица 4 – Анализ главных компонент ферментов детоксикации и параметров накопления органических ксенобиотиков в печени бычка-кругляка (по [3])

Переменная	Фактор 1	Фактор 2
Каротиноиды, мкг/г	-0,43	0,10
В ₅ , нМоль/мг белка	-0,16	0,98
Р ₄₅₀ +Р ₄₂₀ , нМоль/мг белка	0,27	0,81
Глутатионтрансфераза, нМоль конъюгата/мг белка (фракции S ₉ *мин)	0,76	-0,38
Хлорорганические пестициды, мкг/кг	0,95	0,12
Полихлорбифенилы, мкг/кг	0,97	0,07
Нефтяные углеводороды, мкг/кг	-0,39	0,62
Собственные значения	2,86	2,17
Доля общей дисперсии	0,41	0,31

По сравнению со значениями прошлых лет в мае 2014 г. отмечено снижение на 33- 34 % концентрации каротиноидов в печени самок (от 6.7 до 4.5 мкг/г) и самцов (от 6.9 до 4.6 мкг/г). В августе удельное содержание каротиноидов в печени самцов из Таганрогского залива было на уровне среднемноголетних значений, а из Таманского залива и Азовского моря было на 40 % ниже. Концентрация каротиноидов в печени самок из Таманского и Таганрогского заливов была снижена на 23-40 %, у самок из Азовского моря – была на уровне среднемноголетних значений (таблица 1). Это свидетельствует о влиянии негативных факторов среды на физиологическое состояние производителей бычка-кругляка. Удельное и абсолютное содержание каротиноидов в икре нормально созревающих самок (СЗГ - IV₂) в мае составили соответственно 8.3 мкг/г и 28.9 мкг (таблица 2). Концентрация каротиноидов и абсолютное их количество в нормально созревающем яичнике самок (с аномалией развития гонад) была в 2 раза выше, чем в яичнике с резорбцией части половых клеток. Увеличение концентрации каротиноидов в икре аномально созревающих самок можно рассматривать как адаптационный механизм, обеспечивающий повышение жизнестойкости будущего потомства.

В августе концентрация каротиноидов в икре самок из Таманского залива (СЗГ IV–V) в 2 раза, абсолютное их содержание на 46-78 %, ГСИ на 45 %

превышали значения у рыб из других районов вылова (таблица 3), что обеспечивало им более высокий репродуктивный потенциал.

Результаты исследований производителей бычка-кругляка из разных акваторий Азовского моря в нерестовый период 2014 г., как и в прошлые годы, свидетельствуют о негативном влиянии загрязнения среды на репродуктивное качество производителей, которое проявилось в следующем:

- снижении удельного содержания каротиноидов в печени и гонадах производителей отдельных районов вылова;

- связи концентрации каротиноидов в печени и гонадах с морфометрическими показателями репродуктивной функции - ГПСИ, ГСИ.

Нарушение репродуктивной функции исследуемых производителей выразилось в замедленных темпах созревания самцов из всех районов исследования, самок из Таганрогского залива и Азовского моря; массовой резорбции ооцитов, нарушении процесса оогенеза самок из Азовского моря; раннем завершении процесса нереста самок из Таганрогского залива. Наиболее высокий репродуктивный потенциал отмечен у самок из Таманского залива.

Таким образом, исследуемые биомаркеры рыб можно использовать для биоиндикации качества и загрязнения среды, выявления наиболее благоприятного ареала обитания бычка-кругляка.

Список литературы

1. Александрова У.Н., Корпакова И.Г., Фроленко Л.Н. Особенности развития зообентоса и питание Азовского бычка-кругляка *Neogobius melanostomus* в условиях осолонения Азовского моря // Вопросы рыболовства. – Москва, 2013. Т. 14, № 4(56). – С. 617-633.

2. Дехта В.А., Дудкин С.И., Бойко Н.Е., Сергеева С.Г., Ружинская Л.П., Цема Н.И., Карапетьян О.Ш. Формализованная оценка влияния загрязненности водной среды и накопления в тканях токсических веществ на биологические показатели промысловых объектов Азово-Черноморского бассейна // Основные проблемы рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна / Труды АзНИИРХ. Ростов-на-Дону: ФГУП “АзНИИРХ”, 2012. С. 284-298.

3. Карапетьян О.Ш., Павленко Л.Ф., Короткова Л.И., Кораблина И.В., Цема Н.И. Влияние накопления приоритетных токсикантов в печени бычка-кругляка *Neogobius melanostomus* Азовского моря на морфометрические и молекулярные биомаркеры данного вида рыб // Современные проблемы науки и образования: Электронный журнал. – Москва, 2012. № 1. –URL: <http://www.science-education.ru/101-5429>

4. Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар, 2007.-324с.

5. Цема Н.И., Дудкин С.И. Каротиноиды тканей самок русского осетра – биомаркеры устойчивости репродуктивной функции в условиях антропогенного загрязнения // Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России / Материалы научно-практической конференции. Часть 2. Азов, 9-10 июня 2009. – Ростов-на-Дону, 2009. – С. 222–225.

БИОСЕНСОРЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ТОКСИЧНОСТИ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ МОРСКИХ АБОРИГЕННЫХ БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ БАКТЕРИЙ

Цыбульский И.Е.^{*}, Сазыкина М.А.^{**}, Афанасьев Д.Ф.^{*}

^{*} Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства
г. Ростов-на-Дону, riasfp@aanet.ru

^{**} Научно-исследовательский институт биологии Южного Федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, niib.sfedu.ru

В оценке качества водной среды значительную информативную ценность представляет биотестирование токсикологической опасности компонентов экосистемы с использованием различных биосенсоров, поскольку химическая характеристика анализируемых поллютантов не всегда может обеспечить оценку их токсичности и установить степень опасности для живых организмов. Особенно актуально внедрение биотестирования в систему мониторинга морских экосистем и контроля за потенциальными источниками загрязнения.

С целью разработки метода оценки качества водной среды на основе светящихся бактерий, адаптированных к условиям естественных морских водоемов, из воды Азовского и Черного морей на селективных питательных средах выделено соответственно 2 и 14 штаммов биолюминесцентных бактерий, принадлежащих к родам *Photobacterium sp.* и *Vibrio sp.* По результатам анализа секвенсов вариабельных участков 16S рДНК два наиболее перспективных для биотестирования штамма микроорганизмов определены как различные виды *Vibrio fischeri* с гомологией нуклеотидных последовательностей 99 % и 98 %.

Для хранения выделенных штаммов светящихся бактерий в функционально активном состоянии разработаны и успешно апробированы методы субкультивирования, низкотемпературного замораживания и лиофилизации. Использование специально подобранных криопротекторов и оригинальной методики медленного охлаждения обеспечило хорошую сохранность клеток светящихся бактерий в эксперименте при замораживании-оттаивании без утраты люминисцентных свойств.

Сравнение чувствительности выделенных штаммов к токсическим веществам ($ZnSO_4$, $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, додецилсульфат натрия (ДСН) и фенол) с чувствительностью стандартных тест-штаммов показало, что большинство выделенных аборигенных штаммов по средним значениям EC_{50} более чувствительны (в 5 - 25 раз), чем известные штаммы.

Под влиянием низких концентраций нефтепродуктов (0,01-0,05 мг/л), степень индукции биолюминесценции (на 100 % - 140 %) некоторых штаммов аборигенных бактерий была заметно выше, чем ингибирование свечения тест-штамма *E.coli* C600 (pPLS-5). Увеличение концентрации нефтепродуктов до 1,0 г/л и выше вызывало заметное ингибирование биолюминесценции выделенных бактерий.

Два наиболее перспективных вида светящихся бактерий *Vibrio fischeri* приняты на национальное патентное депонирование в ФГУП «ГосНИИГенетика». Сравнение чувствительности выделенных штаммов с чувствительностью

рекомендованных для оценки токсичности штаммов *E.coli* C600 (pPLS-5) и *P. phosphoreum* (Cohn) Ford показало, что по величине EC_{50} они в среднем на порядок чувствительней к солям тяжелых металлов и бихромату калия, в 2-6 раз - к DDC-Na и фенолу.

На основании депонированных штаммов *Vibrio fischeri* разработана тест-система для оценки токсичности компонентов среды морских водоемов.

Испытания депонированных штаммов *V. fischeri* ВКПМ В-9579 и *V. fischeri* ВКПМ В-9580 для определения токсичности компонентов среды морских водоемов, в том числе в условиях аварийных разливов нефтепродуктов, подтвердили возможность их применения в качестве биосенсоров, чувствительность которых проявляется на уровне ПДК_{рх} для приоритетных загрязнителей.

Так, при исследовании токсичности донных отложений в Азовском море количество зарегистрированных токсичных проб и средний индекс токсичности, установленный с помощью двух новых штаммов *Vibrio fischeri*, оказались заметно выше по сравнению с данными, полученными на известном штамме *E.coli* C600 (pPLS-5) вследствие их более высокой чувствительности к токсикантам, находящимся в донных отложениях. Результаты биотестирования на двух предложенных штаммах в большинстве случаев совпадали и показали более высокую токсичность донных отложений в южном районе Азовского моря по сравнению с центральным.

Отклик биосенсоров (от стимулирования свечения до сильного ингибирования) зависел от загрязненности анализируемых проб воды и донных отложений нефтепродуктами. Пространственное распределение индекса токсичности, установленного для воды и донных отложений, во многом совпадало с загрязненностью района нефтепродуктами, определенной аналитическими методами.

На данные штаммы получены патенты РФ на изобретение, где показано их использование в качестве тест-культур для оценки токсичности объектов окружающей среды.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТРОФИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ *DAPHNIA MAGNA* К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ

Шашкова Т.Л., Григорьев Ю.С.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, tatyana_eco@inbox.ru

При определении качества водной среды с помощью живых организмов важными параметрами являются оперативность и чувствительность используемых методов. Кроме того для проведения биотестирования необходима специализированная аппаратура, которая благодаря поддержанию требуемых условий проведения токсикологического эксперимента и автоматизации измерений позволяет получать достоверные результаты. При этом снижается трудоемкость выполнения анализов и появляется возможность использовать те функции тест-организмов, визуальный контроль которых невозможен или затруднен (Вишневецкий и др., 2011).

Во многом благодаря созданному комплексу оборудования нам удалось в разработанной на его базе методике биотестирования (Григорьев, Шашкова, 2006) по выживаемости дафний сократить время анализа до 48 часов и повысить надежность получаемых результатов.

В то же время использование такой тест-функции как трофическая активность дафний позволяет оценить токсичность водной среды за более короткий срок, регистрируя воздействие загрязняющих веществ на сублетальном уровне (Маторин, Венедиктов, 2009; Шашкова, Григорьев, 2013). При этом известно, что фактором, способствующим увеличению интенсивности потребления корма рачками и усиливающим степень воздействия токсикантов на организм дафний, является повышение температуры среды во время проведения эксперимента (Брагинский и др., 1987; Новосадова, Стручкова, 1990; Chan, Khan, 2008). Отсюда можно предположить, что метод дополнительной физиологической нагрузки в виде гипертермии может оказаться эффективным в повышении оперативности контроля токсичности водной среды на дафниях. Вместе с тем, не установлены четкие границы температуры, при которых следует проводить такой биотест и не определен характер изменения его чувствительности в этих границах.

В связи с этим целью настоящей работы было установление характера влияния температуры среды на трофическую активность дафний и чувствительность данной функции к тяжелым металлам.

В качестве тест-организма использовали рачки *Daphnia magna* Straus. Дафнии выращивались при температуре 20 ± 1 °С в климатостате Р2. Оценка выживаемости рачков в остром токсикологическом эксперименте проводилась по разработанной нами методике биотестирования (Григорьев, Шашкова, 2014). В соответствии с этой методикой рачки при проведении биотеста экспонировались в устройствах УЭР-03, обеспечивающих активную аэрацию тестируемой воды и равные световые и температурные условия для всех анализируемых

проб. Длительность биотестирования по показателю смертности рачков дафний составляла 48 часов.

Трофическую активность дафний определяли по степени снижения концентрации корма в среде с рачками. Количество съеденного корма, суспензии водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer), измеряли по интенсивности нулевого уровня флуоресценции хлорофилла водоросли. Величина данного показателя, в отличие от ранее используемой для этих целей замедленной флуоресценции (Цвылев, Переладов, Патин, 1983; Маторин, Венедиктов, 2009), напрямую связана с концентрацией клеток в среде и при этом мало зависит от их физиологического состояния. Интенсивность флуоресценции регистрировали на флуориметре Фотон 10.

При определении трофической активности 10 рачков дафний, возрастом чуть более суток помещались в 50 мл тестируемой пробы воды на 18 часов. В пробы сначала вносились токсиканты, а затем после 5 часов экспозиции, добавлялось небольшое количество суспензии водоросли. При концентрации корма в среде контрольного варианта (без токсикантов), эквивалентной оптической плотности суспензии равной 0,02 (10^5 клеток /см³), рачки потребляли за время выполнения биотеста 70 - 90% клеток хлореллы. Такое снижение количества корма от его исходного содержания соответствовало величине трофической активности 70 – 90%, соответственно. Измерение оптической плотности при подготовке суспензии водоросли проводили на приборе ИПС-03 в кювете 2 см, при длине волны 560 нм. Все используемые приборы разработаны в Сибирском федеральном университете.

При установлении предельной температуры учитывалось, что гипертермические нагрузки являются стрессом для организма и потому повышать температуру оправдано только до такого уровня, при котором во время эксперимента сохраняется 100% выживаемость рачков в контроле.

Как показали результаты проведенных экспериментов, при увеличении температуры в диапазоне 20 °С - 26 °С дафнии потребляли значительно больше корма (рисунок 1). Более высокая температура (28°С) приводила к снижению интенсивности потребления корма рачками, причем этот эффект усиливался с увеличением времени экспонирования.

Меньшая интенсивность поглощения пищи при пониженной температуре с одной стороны объясняется механическими препятствиями из-за увеличения вязкости среды, а с другой стороны торможением физиологических процессов усвоения пищи (Loiterton at all, 2004). С повышением температуры до 17 °С - 23 °С возрастает скорость прохождения пищи, перевариваемость корма увеличивается, однако при дальнейшем увеличении температуры до 30°С она вновь уменьшается.

При воздействии тяжелых металлов на дафний процент поглощаемого ими корма за время экспонирования снижается по сравнению с контрольным вариантом. Причем с увеличением температуры среды снижение этого показателя происходит при более низких концентрациях токсиканта (рисунок 2).

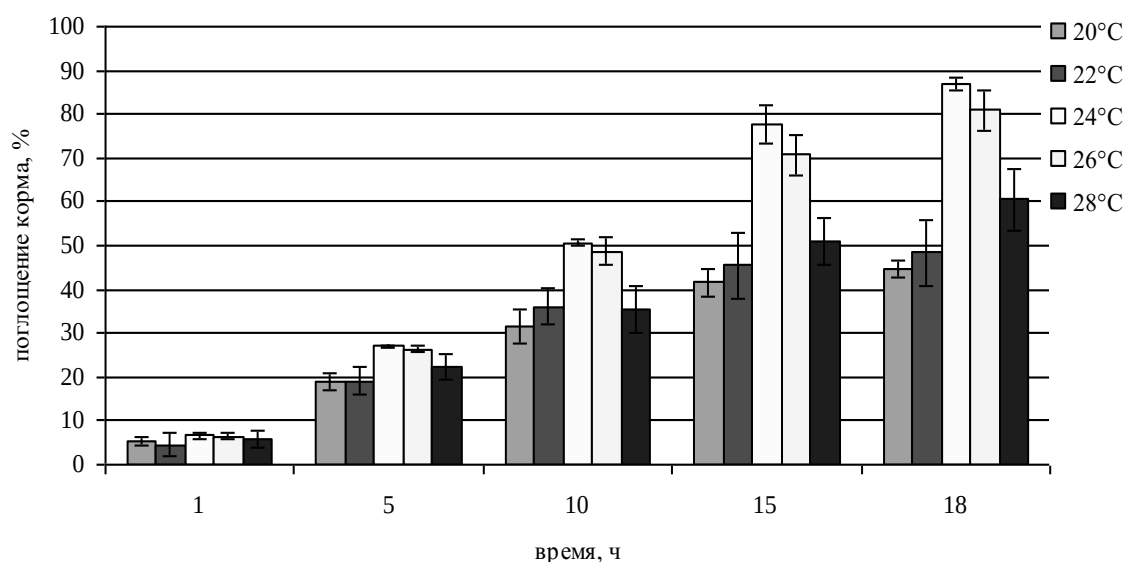


Рисунок 1 – Изменение интенсивности поглощения корма рачками при повышении температуры среды

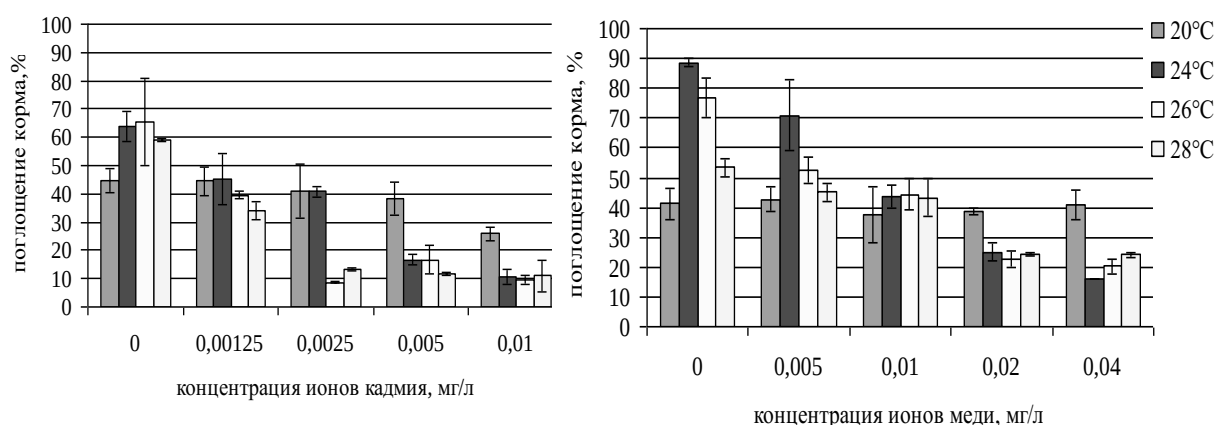


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности поглощения корма рачками от концентрации ионов тяжелых металлов при разных температурах

Так, например, при 20 °С достоверное снижение процента съеденного рачками корма в присутствии в тестируемой среде ионов кадмия было зарегистрировано при концентрации 0,01 мг/дм³, тогда как с увеличением температуры до 26°С аналогичный эффект наблюдается при концентрации 0,001 мг/дм³. Для ионов меди при 20 °С какого-либо влияния на трофическую активность рачков в исследуемом диапазоне концентраций не обнаружено. При повышении температуры среды до 24°С токсическое воздействие этого металла проявляется при концентрации 0,01 мг/дм³, а при 26°С отмечается достоверное отклонение тест-функции при концентрации 0,005 мг/дм³. Температура среды выше 26°С, сопровождается снижением трофической активности рачков в контрольном варианте, при одновременном уменьшении ее чувствительности к токсикантам. Очевидно, в этих условиях сама температура является большим стрессом для дафний, чем присутствующий в среде токсикант.

Аналогичное изменение степени воздействия при увеличении температуры среды было выявлено и для других тяжелых металлов (хром, цинк).

Сравнивая эффективные концентрации модельных токсикантов, выявленные в ходе данного исследования, со среднелетальными концентрациями для биотеста на основе оценки смертности дафний (таблица 1), можно отметить, что в большинстве случаев показатель трофической активности рачков реагирует на присутствие меньшего количества токсиканта. При этом наибольшая чувствительность ко всем исследованным металлам наблюдалась при температурах до 24 – 26°C.

Таблица 1 - Концентрации тяжелых металлов, вызывающие снижение трофической активности дафний на 50 % (EC₅₀) при различных температурных условиях и смертность 50% дафний (LC₅₀) при 20°C

Токсикант, мг/л	EC ₅₀ при температуре				LC ₅₀
	20 °C	24 °C	26 °C	28 °C	
Cu ²⁺	>0,04	0,014	0,01	0,03	0,025
Cd ²⁺	0,014	0,003	0,001	0,001	0,013
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,125	0,1	0,065	0,11	0,167
Zn ²⁺	0,14	<0,125	<0,125	<0,125	0,25

Таким образом, трофическая активность рачков и степень ее подавления тяжелыми металлами увеличиваются с повышением температуры. При этом максимальные значения исследуемой тест-функции в контрольном варианте и наибольшая чувствительность биотеста к тяжелым металлам, имеет место при температуре 24 °C – 26 °C. Не зависимо от температуры среды трофическая активность дафний является более чувствительным показателем токсического воздействия тяжелых металлов, чем выживаемость рачков.

Список литературы

1. Брагинский, Л.П., Щербань Э.П. Острая токсичность металлов для водных беспозвоночных при различных температурных условиях // Гидробиол. журн. 1978. Т. 14. № 6. С. 86-92.
2. Вишневецкий В.Ю., Булавкова Н.Г., Ледяева В.С.. Принципы построения биотестовой системы. // Известия ЮФУ. Технические науки. - Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. 2011. №9(122). С. 12-17.
3. Григорьев Ю.С., Шашкова Т.Л. Методика измерений количества дафний (*Daphnia magna* Straus) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 ПНД Ф Т 16.1:2:2.3:3.9-06 (издание 2014 г.), 39 с.
4. Маторин Д.Н. Венедиктов П.С. Биотестирование токсичности вод по скорости поглощения дафниями микроводорослей, регистрируемых с помо-

щью флуоресценции хлорофилла // Вестник Московского университета. Сер. 16, Биология. 2009. С. 28 – 33.

5. Новосадова Т.Г. Стручкова Н.Л. Сравнительная чувствительность гидробионтов к действию тяжелых металлов // Физиология и токсикология гидробионтов: Сб. науч. тр. / Ярославск. гос. ун-т. Ярославль. 1990. С. 52-56.

6. Цвылев О.П., Переладов М.В., Патин С.А. Способ определения трофической активности планктонных организмов. Авторское свидетельство СССР № 1029079, Кл. G 01 N 33/52. 1983.

7. Chan M. A. Q. Khan M.A. Effect of temperature on water flea *Daphnia magna* (Crustacea:Cladocera) [electronic resource]//Nature Precedings 2008 № 1909. 1. Режим доступа: <http://precedings.nature.com/documents/1909/version/1>

8. Шашкова Т.Л., Григорьев Ю.С. Действие тяжелых металлов на трофическую активность дафний в зависимости от условий питания и возраста рачков. Сибирский экологический журнал, 2013. №6. С. 885-890.

9. Loiterton B, Sundbom M., Vrede T. Separating physical and physiological effects of temperature on zooplankton feeding rate//Aquat. Sci. 2004. Vol. 66. P. 123–129.

Раздел 7
**ОЦЕНКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ,
СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ**

**ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ НИЖНЕГО ДОНА
НЕФТЯНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ПОЛИАРЕНАМИ**

Анохина Н.С., Клименко Т.Л., Ларин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В.
*«Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства»,
г. Ростов-на-Дону, riasfp@aanet.ru*

Нефть и нефтепродукты, в отличие от других токсикантов, представляют собой очень сложную многокомпонентную смесь, в состав которой входят как токсические, так и биологически активные вещества. Поэтому нефть может оказывать не только ингибирующее, но и стимулирующее действие на биопродукционные процессы. Однако при длительном пребывании в загрязненной нефтепродуктами воде стимуляция всегда сменяется ингибированием [2].

Начиная с 1990 г. мониторинг нефтяного загрязнения р. Дон в нижнем его течении (от устья р. Сал до впадения в Таганрогский залив) проводится весной, летом и осенью. В данной работе приводятся результаты исследований последних 2-х лет наблюдений.

В 2013 г. и 2014 г. в воде исследуемого участка р. Дон концентрации нефтепродуктов (НП) менялись от $<0,015$ до $0,14$ мг/л. На долю смолистых веществ приходилось от 15 % до 25 % от суммы нефтяных компонентов. В среднем в различные сезоны концентрации НП менялись в узких пределах $0,03$ – $0,04$ мг/л.

К наиболее загрязненным участкам исследуемой акватории Нижнего Дона, где концентрации НП в воде часто превышают предельно допустимую норму, относятся устье пр. Аксай, ниже устья р. Темерник, ниже сброса сточных вод г. Ростова-на-Дону (ниже пос. Колузаево) и г. Азова, створ «нулевого км», рукава Мокрая Каланча и Большая Кутерьма.

Относительное число проб, в которых концентрации НП превышали ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения ($0,05$ мг/л), менялось от 0 % (весна 2014 г.) до 33 % (осень 2014 г.). В остальные периоды наблюдений частота встречаемости концентраций, превышающих ПДК, составила 22%. Максимальное загрязнение р. Дон в 2013 г. было обнаружено летом в створе «нулевого км» (2,8 ПДК), в 2014 г. – осенью в устье протоки Аксай (2,4 ПДК).

В различные сезоны 2013-2014 гг. концентрации НП в донных отложениях варьировали в пределах от $0,02$ до $15,23$ г/кг сухой массы. Доля смолистых веществ составляла 26-80 % от суммы нефтяных компонентов. Максимальная доля смолистых веществ обнаружена в донных отложениях в створе «нулевого км». В среднем уровень нефтяного загрязнения донных отложений, отобранных в нижнем течении р. Дон в 2014 г. был ниже, чем в 2013 г. в 1,7 раза.

Максимальное загрязнение донных отложений постоянно фиксируется ниже впадения р. Темерник Осенью 2013 г. здесь было обнаружено аномально высокое содержание НП – 15 г/кг сухой массы.

Содержание НП в донных отложениях российскими нормативными документами не регламентируется. По литературным данным проявления сублетальных эффектов для донных биоценозов возможны при концентрации НП выше 1 г/кг [3].

Более высокие концентрации НП в донных отложениях чаще всего фиксируются в устье протоки Аксай, ниже устья р. Темерник, ниже сброса сточных вод г. Ростова-на-Дону и г. Азова, в рукавах Мокрая Каланча и Большая Кутерьма, в створе «нулевого км» (таблица 1).

Таблица 1 – Среднегодовые концентрации и кратность СХК нефтепродуктов в донных осадках наиболее загрязненных участков Нижнего Дона, 2013-2014 гг.

Место отбора проб	Концентрации НП в донных осадках, г/кг		Кратность СХК	
	2013 г.	2014 г.	2013 г.	2014 г.
р. Дон, устье протоки Аксай	2,44	1,04	5,1	4,7
р. Дон, ниже устья р. Темерник	5,60	3,95	30	31
р. Дон, ниже сброса сточных вод г. Ростова-на-Дону	0,27	1,01	3,7	1,6
р. Дон, ниже сброса сточных вод г. Азова	0,95	0,33	2,4	2,5
р. Дон, створ «нулевого км»	2,06	1,06	13,2	5,9
рукав Мокрая Каланча	2,15	1,69	2,1	2,7
рукав Большая Кутерьма	2,54	0,59	2,0	2,5

Сравнительная оценка загрязненности различных районов водных экосистем, выявление источников повышенного антропогенного воздействия возможны только при нивелировании различий, связанных с гранулометрическим составом донных отложений этих районов.

В соответствии с принятой для Азовского моря классификацией типов донных отложений [1], встречающиеся на исследуемом участке Нижнего Дона донные отложения относятся к 4-м типам. На основе имеющегося в АЗНИИРХе банка данных абсолютных значений загрязненности донных отложений Нижнего Дона для каждого из типов были установлены средние характерные концентрации (СХК) нефтепродуктов (таблица 2).

Таблица 2 – Средние характерные концентрации нефтепродуктов для различных типов донных отложений Нижнего Дона

Тип донных осадков	Описание внешнего вида донных отложений	Средние характерные концентрации НП, г/кг сухой массы
1	Ракуша, ракушечная крошка То же с примесью песка	0,09
2	Ракуша, ракушечная крошка, песок с примесью ила	0,30
3	Илистый мелкодисперсный песок светлосерый, с примесью ракуши	0,40

Тип донных осадков	Описание внешнего вида донных отложений	Средние характерные концентрации НП, г/кг сухой массы
4	Ил светлосерый	0,90

Отношение абсолютных концентраций к средним характерным концентрациям для соответствующего типа грунта (кратность СХК) позволяет проводить сравнительную характеристику загрязненности донных отложений различных участков реки, нивелируя тип грунта, от которого в значительной степени зависит уровень накопления загрязняющих веществ, в том числе нефтепродуктов.

С учетом типа грунта по степени увеличения нефтяного загрязнения донных отложений наиболее загрязненные участки Нижнего Дона можно расположить в следующем порядке: рукав Большая Кутерьма < рукав Мокрая Каланча район < район выпуска сточных вод г. Азова < район выпуска сточных вод г. Ростова-на-Дону < устье протоки Аксай < створ «нулевого км» < ниже устья р. Темерник.

В настоящее время в объектах окружающей среды идентифицировано более двухсот ПАУ. Однако определение ПАУ часто ограничивается только наиболее канцерогенным из них - бенз(а)пиреном (БП), принятым в качестве индикатора на эту группу соединений. По нашим данным БП составляет менее 1% от общего количества ПАУ в воде и донных отложениях. Кроме того, утверждение о более высокой стабильности бенз(а)пирена по сравнению с другими ПАУ не подтвердилось дальнейшими исследованиями.

Международной организацией по стандартизации ИСО ТК/147 предложено в качестве приоритетных определять 16 наиболее часто встречающихся ПАУ. По результатам исследований 2013-2014 гг. в воде и донных отложениях Нижнего Дона идентифицированы нафталин, 2-метилнафталин, флуорен, фенантрен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен. Суммарные концентрации идентифицированных ПАУ в воде наиболее загрязненных участков Нижнего Дона варьировали в пределах 2,5-455 нг/л, в донных отложениях – 6,3-1580 мкг/кг сухой массы. В среднем в воде максимальное загрязнение полиаренами обнаружено ниже устья р. Темерник, в донных отложениях – ниже сброса сточных вод г. Азова (таблица 3).

Таблица 3 – Диапазон и средние концентрации ПАУ в воде и донных осадках наиболее загрязненных участков Нижнего Дона, 2013-2014 гг.

Место отбора проб	Вода, нг/л		Донные отложения, мкг/кг сухой массы	
	Диапазон	Среднее	Диапазон	Среднее
Устье пр. Аксай	4,6-120	44,9	105-750	320
Ниже устья р. Темерник	6,3-455	79,3	52-510	184
Ниже сброса сточных вод г. Ростова-на-Дону	6,4-150	42,2	13-620	139
Ниже сброса сточных вод г. Азова	5,7-320	57,4	17-1580	403
р. Дон, створ «нулевого» километра	2,5-150	48,6	6,3-200	38
рукав Мокрая Каланча	5,8-125	41,0	62-300	178
рукав Большая Кутерьма	6,0-122	51,9	5,8-450	185

В составе ПАУ в воде основную массовую долю составляли нафталин (11,1-41,5 %), 2-метилнафталин (2,8-29,3 %), фенантрен (6,9-14,2 %) и флуорантен (12,3-28,0 %), в донных отложениях – фенантрен (6,9-14,2 %), флуорантен (14,8-20,0 %), хризен (22,5-27,5 %) и бенз(б)флуорантен (13,9-28,9 %). Доля наиболее опасного ПАУ – бенз(а)пирена в воде составляла 0,12-0,49 %, в донных отложениях – 0,39-1,2 % от суммы идентифицированных ПАУ.

В среднем по данным наблюдений 2013 и 2014 гг. в воде суммарная доля нафталина, 2-метилнафталина, фенантрена и флуорантена составила 79,4 %. В донных отложениях суммарная доля фенантрена, флуорантена, хризена и бенз(б)флуорантена составила 72,4 % (рисунок 1).

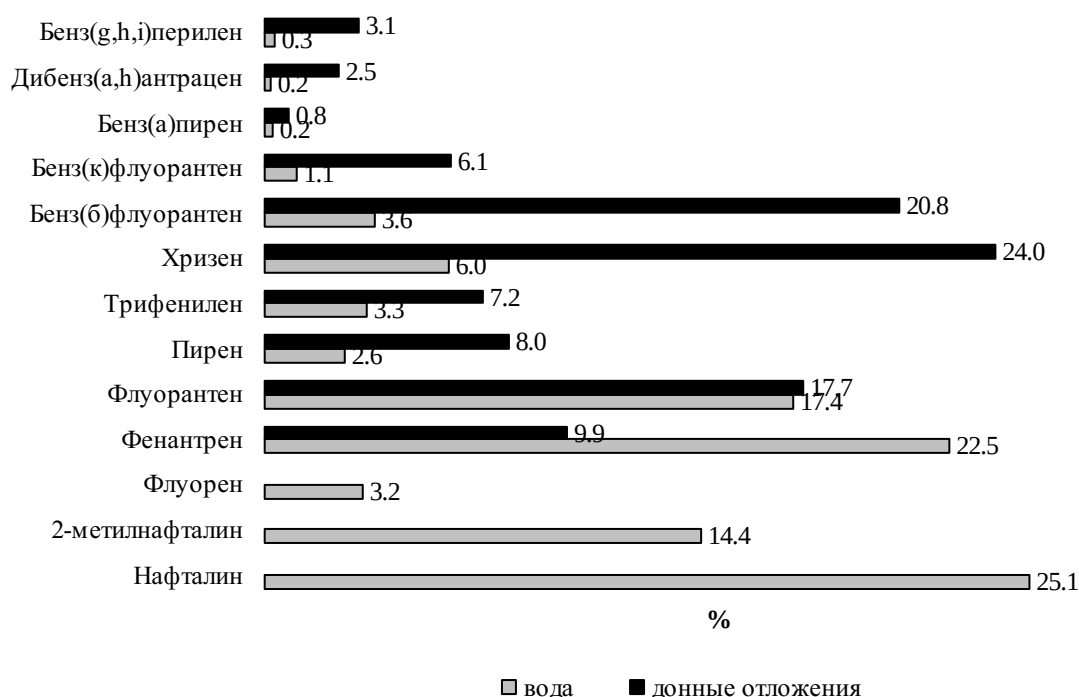


Рисунок 1 – Средние массовые доли индивидуальных ПАУ в воде и донных отложениях Нижнего Дона, 2013-2014 гг.

Список литературы

1. Корпакова И. Г., Кленкин А. А., Конев Ю. А., Елецкий Б. Д., Каталевский Н. И., Павленко Л. Ф. Новый подход к оценке загрязненности донных отложений Азовского моря // Экологический вестник научных центров (ЧЭС). – 2005 – № 4. – С. 45–53.
2. Патин С. А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. – М.: Пищепромиздат, 1979. – 305 с.
3. Патин С. А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. – М.: ВНИРО, 1997. – 349 с.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ ВОРОНЕЖСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Анциферова Г.А., Беспалова Е.В.

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж,
g_antsiferova@mail.ru, elena_bespalova@bk.ru*

Актуальной экологической проблемой Воронежского водохранилища является распространение «цветения» вод, обусловленного массовым развитием синезеленых водорослей. Современное экологическое состояние водной среды водохранилища может быть оценено на основе данных, полученных методом биоиндикации по сообществам фитопланктона и микрофитобентоса.

Бассейн Воронежского водохранилища, созданного в нижнем течении р. Воронеж, располагается в пределах густонаселенного промышленного и сельскохозяйственного центра. Его акватория практически полностью расположена в пределах крупного областного центра. Водохранилище более чем наполовину пополняет объем неоген-четвертичного водоносного комплекса, воды которого обеспечивают питьевое водоснабжение населения г. Воронежа. Небольшое количество предприятий использует водоем для технического водоснабжения.

При долговременном (с 1972 г.) воздействии и существующих объемах загрязнений самоочистительные способности экосистемы водохранилища являются недостаточными для полной их утилизации. Антропогенная (техногенная) нагрузка, оказывая воздействие на гидрохимические и гидрофизические показатели водной среды, обуславливает антропогенное эвтрофирование и, соответственно высокий уровень процессов образования и деструкции органического вещества. Этот процесс обусловлен количеством биогенных веществ, главным образом азота, фосфора, железа, микроэлементов, различных соединений органического и неорганического происхождения, в том числе и токсичных (Бугреева, 2000). При перегрузке водоема биогенами происходит бурное развитие планктонных водорослей, вызывающих «цветение» вод. Интенсивное развитие макрофитов на мелководьях сопровождается накоплением на дне органического вещества в результате неполной его минерализации.

Нами водоем периодически исследуется с 1988 года и по настоящее время. В водохранилище выделены два основных участка – Верхний (от верховьев водохранилища до Чернавского моста), и Нижний (от Чернавского моста до плотины). Отбор проб фитопланктона и микрофитобентоса производился в различных частях водохранилища по 7 створам. Эколого-биологическая оценка водной среды основана на анализе таксономического и экологического состава сообществ низших водорослей. Их качественный и количественный состав зависит от физико-химических характеристик водной среды и донных осадков.

Проведенные в 1988 и 2003 годах биоиндикационные исследования водохранилища на основе анализа фитопланктона выявили его эколого-биологический статус. Усредненные значения индекса сапробности Пантле-Букка в модификации Сладечека (ИС) изменяются от 1,64 (верховья) до 1,76 (Масловский створ, плоти-

на). В соответствии со значениями ИС, воды водохранилища в целом могут быть отнесены к классу III и определены как «умеренно загрязненные». Это является следствием достаточной проточности и процессов самоочищения. По способности к самоочищению экосистема водохранилища в целом долгие годы оставалась стабильной при степени кризисности на уровне обратимых изменений. Это определяется достаточно высоким уровнем процессов переработки, окисления и минерализации органического вещества.

В пределах акватории на Нижнем участке в месте сброса Левобережных очистных сооружений (ЛОС) существует локальный участок высокого загрязнения вод. Непосредственно в месте сброса качество вод характеризуется по ИС равному более 4 как изосапробные, класс VI «очень грязные». На некотором отдалении, но в зоне влияния сбрасываемых стоков, прослеживаются воды V-го класса качества, определяемые как «грязные» (ИС 3,51-4,00). И далее воды IV-го класса – «загрязненные» (ИС 2,51-3,50). В условиях подобного уровня класса качества вод, возникающих вследствие особых экологических ситуаций, проявляются признаки, свидетельствующие о стадии необратимых изменений (Барина и др., 2006).

В 2013-2014 гг. проведены исследования фитопланктона на Нижнем участке водохранилища, в приустьевой части р. Тавровка и в Масловском затоне.

В конце августа-начале сентября 2013 года в Масловском затоне (выше дамбы) наблюдалось массовое развитие синезеленых водорослей. Это обусловлено влиянием целого ряда факторов. В реку Тавровка, впадающую в затон, с неконтролируемыми объемами хозяйственно-бытовых и канализационных стоков с прилегающей территории поступают значительные объемы органических и неорганических загрязнений. В дополнение к ним в последние годы (не менее 7 последних лет) общественностью этих населенных пунктов фиксируются промышленные стоки из не установленных официально и не санкционированных источников техногенного загрязнения.

Экстремальные летние температуры 2010-2012 годов обострили экологическую ситуацию в экосистеме р. Тавровка – Масловский затон (выше дамбы). Температурный режим хорошо прогреваемого мелководного водоема обусловил условия, чрезвычайно благоприятные для распространения представителей синезеленых водорослей загрязненных местообитаний. Это *Microcystis aeruginosa* f. *flos-aqua* (Witr.) Elenk. et f. *pseudofilamentosa* (Grow.) Elenk. et f. *sphaerodictyoides* Elenk. et f. *scripta* (Richt.) Elenk. Наряду с этими таксонами появляется и широко распространяется вид *Ostillatoria coerulescens* Gicklh., для которого характерно обитание в гниющем иле, особенно в условиях сероводородного загрязнения. Выделяемые им продукты метаболизма при разложении окрашивают воды в красновато-пурпурный цвет.

Названные представители синезеленых водорослей образуют мощные (десятки сантиметров толщиной) скопления-дерновины, покрывающие илистый субстрат. Они имеют запах канализационной органики, сероводорода. Сложились условия катастрофического уровня экологической опасности. Водная среда Масловского затона, согласно ИС может быть отнесена к V классу «грязная», и по разряду качества является предельно грязной. По степени кризисности подобная экосистема

находится в стадии необратимых изменений (Анциферова, 2013; Баринова и др., 2006).

В пробах фитопланктона, отобранных в Масловском затоне в середине мая 2014 года, «в массе» развиты представители рода *Microcystis* (*Microcystis aeruginosa* и его формы). Наряду с ними с оценками обилия «часто» – «очень часто» – «в массе» встречаются *Anabaena constricta* (Staf.) Geitl., *A. variabilis* Kütz., *Aphanothece castagne* (Bréb.) Rabenh., *Lyngbya aestuarii* (Mert.) Liebm., *L. truncicola* Ghose, *Merismopedia trolleri* Bachm., *Ostillatoria irrigua* (Kütz.) Gom., *O. planctonica* Wolocz., *O. putrida* Schmidle, *O. princeps* Vauch., *Phormidium foveolarum* (Mont.) Gom.

Повсеместно среди диатомовых доминируют *Cyclotella kützingiana* Thw., *C. meneghiniana* Kütz., *Fragilaria capucina* Desm., *Tabellaria flocculosa* (Roth.) Kütz., *Synedra ulna* (Nitzsch.) Ehr. – «в массе», «очень часто», «нередко». Среди зеленых с оценками обилия «нередко», «часто» встречены *Scenedesmus opoliensis* Richt, *Sc. communis* Hegew., *Coelastrum microporum* Näg. и др. В составе синезеленых с оценками обилия «в массе», «очень часто» наблюдаются *Microcystis aeruginosa* f. *flos-aqua* (Wittr.) Elenk. и *M. ichthyoblabe* Kütz., характерные для загрязненных местобитаний. С оценками обилия «единично», «редко» распространены *Anabaena variabilis* Kütz., *Rhabdoderma lineare* Schmidle et Laut. emend. Hollerb. и др.

По сравнению с ситуацией в сентябре-октябре 2013 года, таксономическое разнообразие сообществ водорослей в мае-июне 2014 года расширилось за счет развития диатомовых водорослей. Таксономический состав водорослей-индикаторов позволил охарактеризовать экологическое состояние водной среды за этот период. Водная среда Масловского затона по ИС, равному 1,68, относится к классу III – «умеренно загрязненные» воды. Вероятно, это произошло вследствие весеннего притока вод.

Однако в этом заключается некий парадокс, когда на фоне относительно высокого класса качества водной среды, в целом выявляется чрезвычайно высокая загрязненность Масловского затона и прилегающей к нему акватории водохранилища. С целью объяснения подобного несоответствия был применен метод Т. Ватанабе, используемый для расчета индекса органического загрязнения (но не ксенобиотиками) на основе диатомового комплекса (*DAI_{po}* – индекса *D*) (Баринова, Медведева, 1998). Согласно проведенным расчетам, в общем составе сообществ диатомей преобладают виды, устойчивые к органическому загрязнению. Значения индекса органического загрязнения *D* в этих пунктах относятся к интервалу от 52,0 % до 62,75 %, что указывает на токсичность водной среды за счет развития таксонов, которые, по сути, являются толерантными к условиям среды.

О токсичности синезеленых водорослей (цианобактерий) известно, начиная с середины прошлого века. В процессе метаболизма, или после отмирания в конце сезона вегетации, синезеленые выделяют цианотоксины, обладающие высокой токсичностью для животных и человека. Они могут вызывать у людей острые отравления с неврологическими симптомами, приводить к некрозам внутренних органов, например, печени и др. (Горюнова и др., 1969; Горюнова, Демина, 1974; Саут, 1990; Ходорковская и др., 2013). Следует заметить, что имеются работы, в

которых анализируется токсичность вод, установленная гидрохимическими методами (Косинова, Крутских, 2001).

Среди синезеленых, которые получили массовое развитие в акватории Воронежского водохранилища, вызывая «цветение» вод, распространены таксоны, выделяющие цианотоксины. Это *Microcystis aeruginosa* Kütz. emend. Elenk., *Microcystis aeruginosa* f. *flos-aqua* (Witr.) Elenk. и *M. ichthyoblabe* Kütz., а также *Anabaena variabilis* Kütz., *Lyngbya aestuarii* (Mert.) Liebm. (Кондратьева, Коваленко, 1975). Они свидетельствуют как о высокой степени загрязнения экосистемы «водная среда – донные отложения», так и о ее токсичных свойствах. Причем для Воронежского водохранилища характерно хроническое отравление цианотоксинами в течение многих лет, начиная с 80-х годов прошлого века, когда летнее «цветение» вод стало характерным явлением.

Итак, в настоящее время сложилась экологическая ситуация, обусловленная массовым развитием в акватории Воронежского водохранилища представителей синезеленых, которые являются признанными в мире источниками цианотоксинов. Острота экологической проблемы подчеркивается гидравлической связью водохранилища с неоген-четвертичным водоносным комплексом, используемым для водоснабжения населения крупного областного центра. Данная проблема требует разностороннего комплексного исследования.

Список литературы

1. Анциферова Г.А. Экологическая ситуация в Масловском затоне летом 2013 года – фрагмент сценария неблагоприятного развития ЭГС Воронежского водохранилища Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы. / Матер. третьей междунар. науч.-практ. конф., 20-22 ноября 2013, г. Воронеж: «Цифровая полиграфия», 2013. С. 78-79.
2. Барина С.С., Медведева Л.А. Метод Ватанабе в оценке органического загрязнения вод // Альгология, 1998. Т. 8. № 4. С. 428-448.
3. Барина С.С., Медведева Л.А., Анисимова О.В. Разнообразие водорослей-индикаторов в оценке качества окружающей среды. Tel-Aviv: Piles Studio, 2006. – 498 с.
4. Бугреева М.Н., Колнет И.В., Мамчик Н.П., Альбекова Т.Ю. Оценка техногенного загрязнения окружающей среды в условиях промышленного комплекса // Вестн. Воронеж. ун-та, Геология, 2000. Вып. 3. С. 241-249.
5. Горюнова С.В., Ржанова Г.Н., Орлеанский В.К. Синезеленые водоросли (биохимия, физиология, роль в практике). М.: Наука, 1969. 228 с.
6. Горюнова С.В., Демина Н.С. Водоросли – продуценты токсических веществ. М.: Наука, 1974. 256 с.
7. Кондратьева Н.В., Коваленко О.В. Краткий определитель видов токсических синезеленых водорослей. Киев: Наукова Думка, 1975. 78 с.
8. Косинова И.И., Крутских Н.В. Эколого-геологическое районирование территории г. Воронежа // Вестн. Воронеж. ун-та, Геология, 2001. Вып. 12. С. 205-212.
9. Саут, Р. Основные альгологии /Р. Саут, А. Уиттик. М.: Мир, 1990. – 595 с.
10. Ходорковская Н.И., Дерябина Л.В., Крайнева С.В., Утопленникова А.Ю. Оценка экологического состояния Шершнёвского водохранилища в современных условиях // Вестн. Челябинск. ун-та, 2013. № 7. С. 165-167.

ОЦЕНКА СТОКА ГРУНТОВЫХ ВОД ЗАСТРОЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЮГА РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ВОД НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ РЕКИ ДОН

Барцев О.Б.¹, Никаноров А.М.^{1,2}, Гарькуша Д.Н.³, Зубков Е.А.^{1,2}

¹ФГБУ «Гидрохимический институт», г. Ростов-на-Дону

²Гидрохимический отдел Института водных проблем РАН,
г. Ростов-на-Дону

³Институт наук о Земле Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону

В последней четверти XX и начале XXI века качество вод нижнего течения р. Дон от плотины Цимлянской ГЭС до устья классифицируется обычно как «загрязненная», а на участке между городами Ростов-на-Дону и Азов, как «очень загрязненная» и «грязная» [7]. Изменение качества воды р. Дон вызвано увеличением содержания биогенных элементов, нефтепродуктов, тяжелых металлов, минерализации воды [12]. Ухудшение качества поверхностных вод в наибольшей степени обусловлено антропогенной нагрузкой, вместе с тем в роли источника и переносчика загрязнения поверхностных вод выступают и подземные воды. В наибольшей степени поверхностные воды связаны с подземными водами первого от поверхности водоносного горизонта (далее грунтовые воды) [10], которые в силу природных факторов юга Ростовской области характеризуются большой уязвимостью для инфильтрационного загрязнения и классифицируются как незащищенные или слабо защищенные [2]. Загрязнение грунтовых вод многократно усиливается под влиянием процессов техногенного подтопления [4, 9], в настоящее время существенно активизированных как на сельскохозяйственных угодьях, так и на территориях населенных пунктов юга Ростовской области [1].

В настоящее время при оценке и прогнозе экологического состояния поверхностных водоемов и прибрежных областей такой важный аспект как массоперенос загрязняющих веществ потоком грунтовых вод, как правило, игнорируется. Вклад подземных вод в формирование загрязнения вод нижнего течения р. Дон не изучен до сих пор, несмотря на то, что исследования основных элементов водного баланса Нижнего Дона, с учетом объема подземного питания русла реки, были проведены еще в 60-80-х годах прошлого века [3, 8]. Согласно этим исследованиям общий объем вод, поступающих в процессе подземного питания русла Нижнего Дона, составляет 0,14 км³ в год.

В связи с вышесказанным авторами исследован массоперенос растворенных контаминантов грунтовыми водами со стороны населенных пунктов левобережья р. Дон, представленный как процесс перемещения химических компонентов гидродинамическим потоком. В качестве базовой схемы принималась схема конвективного массопереноса. Количественный объем загрязняющих веществ поступающих в р. Дон вместе с грунтовыми водами в результате конвективного переноса оценен с использованием детерминированных моделей [13].

Стационарные режимные наблюдения за уровнем и химическим составом грунтовых вод проводились с 2008 по 2013 гг. на территориях 8 крупных населенных пунктов левобережья Нижнего Дона, выделенных в качестве ключевых участков (рисунок 1). Наблюдения, как правило, велись ежеквартально на точках созданной режимной сети (скважины и колодцы). Для не исследованных населенных пунктов левобережья Дона ввиду сходных геоморфологических и гидрогеологических условий использованы данные, полученные авторами на территориях ключевых участков, а также имеющиеся фондовые материалы.

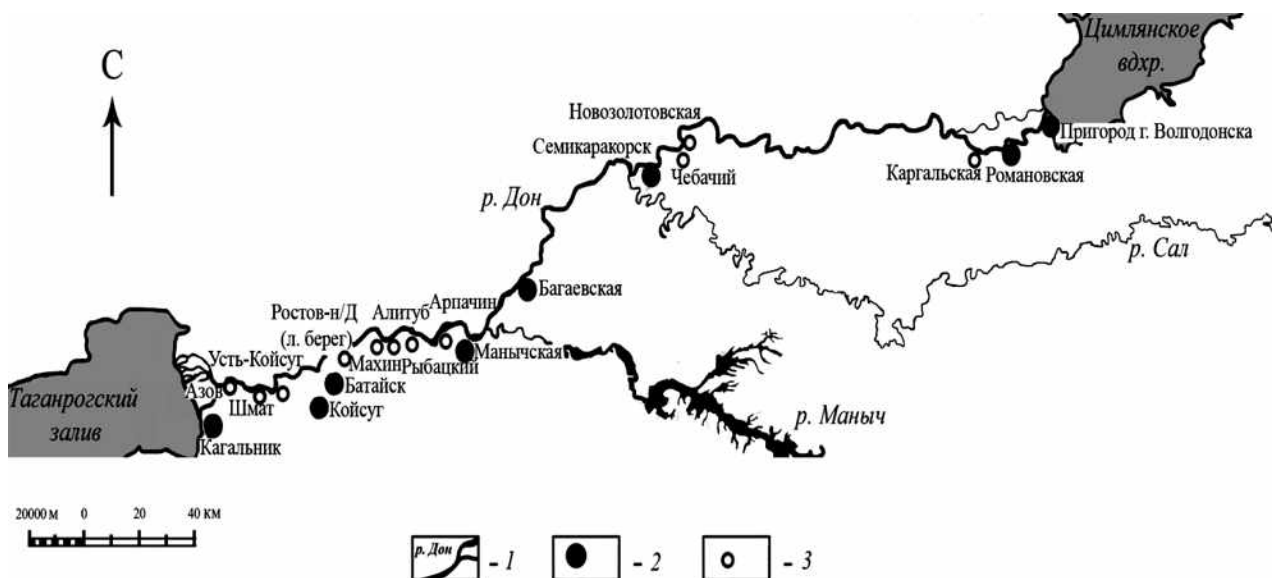


Рисунок 1 – Карта-схема района исследований: 1 – водные объекты; 2 и 3 – соответственно – ключевые участки, на которых проводились гидрогеологические изыскания и режимные наблюдения, и населенные пункты, в которых режимные наблюдения не проводились

Проведенные расчеты показали, что суммарный объем грунтовых вод, поступающих с застроенных территорий левого берега в воды нижнего течения р. Дон, составляет в среднем $5038 \text{ м}^3/\text{сут}$ ($0,002 \text{ км}^3/\text{год}$) или $0,01\%$ от среднемноголетнего расхода воды в устьевом створе реки ($16,82 \text{ км}^3/\text{год}$ (по [5])). Эта величина не превышает $1,5\%$ от рассчитанной ранее [3, 8] величины суммарного подземного стока в русло р. Дон в нижнем течении. Низкая величина стока, вероятно, обусловлена тем, что суммарная длина береговой линии исследованных участков составляет всего 16% от общей длины береговой линии нижнего течения р. Дон, а также тем, что основной объем грунтового стока приурочен к правобережью, для которого характерны значительно большие уклоны поверхности и дренированность. Это, несмотря на достаточно высокую степень загрязненности грунтовых вод и повышенное содержание в них основных ионов, обуславливает незначительное влияние грунтового стока на качество вод нижнего течения реки Дон.

В целом, среди всех застроенных участков левобережья, наибольший объем стока грунтовых вод ($1382 \text{ м}^3/\text{сут}$) характерен для промышленной зоны левобережья г. Ростова-на-Дону. Средние действительные скорости движения грунто-

вых вод застроенных территорий к области разгрузки варьируют от 0,0004 м/сут до 0,0138 м/сут, а наибольшая действительная скорость присуща относительно высоко гипсометрически расположенным г. Азову и п. Кагальник.

Определения химического состава грунтовых вод на застроенных территориях позволили установить [6], что в большинстве отобранных проб наблюдается превышение ПДК для вод питьевого назначения по содержанию сульфат-ионов, ионов натрия и магния, по содержанию нитратного азота и хлорид-ионов, суммарному содержанию нефтяных компонентов (таблицы 2 и 3). Периодическое превышение ПДК зафиксировано по аммонийному азоту, кремнию, железу, ионам калия и кадмия. Концентрация ионов цинка, меди, СПАВ и фосфора фосфатов ниже нормативов ПДК для источников питьевого водоснабжения. Повышенные концентрации азота нитратного, азота аммонийного и других специфических загрязняющих веществ в грунтовых водах населенных пунктов свидетельствуют о большой роли фекальных, коммунально-бытовых и промышленных стоков в загрязнении слабо защищенных вод грунтового горизонта [6]. Исследования [1] показывают, что большинство населенных пунктов юга Ростовской области не оборудованы канализацией, а гидротехнические системы повреждены или не функционируют.

Исходя из средних концентраций химических компонентов и среднегодового расхода грунтового потока, было определено количество веществ, выносимых с грунтовыми водами населенных пунктов левобережья в нижнее течение реки Дон. Расчеты показали, что с грунтовыми водами застроенных территорий левобережья в р. Дон поступает в среднем 4874 т/год определенных авторами химических компонентов или 0,04% от их суммарного среднегодового стока в замыкающем створе р. Дон. Как видно из расчетов, вынос химических веществ грунтовыми водами населенных пунктов левобережья в пределах изученной территории от г. Волгодонска до устья реки составляет лишь малую часть от суммарного речного стока этих компонентов в Таганрогский залив, что обусловлено незначительным среднегодовым объемом стока грунтовых вод с рассматриваемых участков.

Наибольший вклад в подземный сток химических компонентов с территорий населенных пунктов в р. Дон вносят сульфат- и гидрокарбонат-ионы. Это связано с тем, что химический состав грунтовых вод в бассейне реки, в основном, формируется за счет водорастворимой части водовмещающих осадочных пород, которые в подавляющем большинстве содержат значительные количества рассеянного в них карбоната и сульфата кальция и хорошо растворимых солей [11]. В среднем, с учетом уменьшения вклада в суммарный вынос в нижнее течение реки Дон, главные ионы располагаются в следующем порядке: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$.

В целом сток всех исследованных химических компонентов, поступающих в реку Дон в составе грунтового стока с застроенных территорий левобережья, незначителен и, как правило, составляет сотые доли процента от среднегодового стока химических компонентов в замыкающем створе р. Дон. Несколько больший вклад характерен для грунтового стока таких техногенных поллютан-

тов, как азот нитратный (1,30% от его среднегодового стока в замыкающем створе) и нефтепродукты (0,14%), что обусловлено влиянием сельскохозяйственного производства, приуроченного к левобережью Дона, и расположенных здесь (г. Семикаракорск, г. Батайск, промышленная зона г. Ростова-на-Дону) нефтехранилищ и автозаправочных станций.

Таким образом проведенные исследования позволили установить, что грунтовые воды застроенных территорий левобережья Дона, несмотря на достаточно высокую степень загрязненности и повышенное содержание в них основных ионов, не играют существенной роли в формировании химического состава и качества вод нижнего течения реки Дон.

Список литературы

1. Барцев О.Б., Гарькуша Д.Н., Никаноров А. М., Минина Л.И., Зубков Е.А. Режим грунтовых вод, масштабы и причины техногенного подтопления населенных пунктов юга Ростовской области // Геополитика и экогеодинамика регионов. Том 10. Вып. 2. 2014. С. 415-422.
2. Белоусова А.П., Агеева И.В., Руденко Е.Э. Оценка защищенности подземных вод юга европейской части России // Водные ресурсы. Том 41. № 2. 2014. С. 131-141.
3. Бессонов О.А. и др. Биогеохимический цикл тяжелых металлов в экосистеме Нижнего Дона. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета. 1991. 112 с.
4. Гарькуша Д.Н., Барцев О.Б., Зубков Е.А. Мелиоративное состояние орошаемых земель Ростовской области // Матер. ежегодной междунар. научно-практ. конф. LXV Герценовские чтения "География: проблемы науки и образования". СПб.: Астерион, 2012. С. 25-27.
5. Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о качестве поверхностных вод суши, 2009-2012 г. Том 1, вып. 3. ФГБУ "Ростовский ЦГМС – Р". Ростов-на-Дону, 2010-2013.
6. Зубков Е.А., Гарькуша Д.Н., Барцев О.Б., Никаноров А.М., Минина Л.И. Гидрохимический режим и загрязненность грунтовых вод на застроенных территориях юга Ростовской области // Экология. Экономика. Информатика: сборник статей в 2 т. Южный федеральный университет, Т.2. Ростов-на-Дону, Изд. ЮФУ, 2014. С. 247-251.
7. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Ежегодник 2010-2013 / Под ред. А.М. Никанорова. ФСГМОС. ГХИ. – Ростов-на-Дону, 2011-2014.
8. Львович М. И. Географические исследования водного баланса СССР // Воды и водный баланс суши. М., 1965. 435 с.
9. Никаноров А.М., Барцев О.Б., Барцев Б.О. Техногенное подтопление на территории юга России в Ростовской области // Известия РАН. Серия географическая. 2009. №1. С. 1-11.
10. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник - 2-е изд, перераб. и доп. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2008. 461 с.
11. Никаноров А. М. Региональная гидрохимия: Учебное пособие. Ростов-на-Дону: изд-во «НОК», 2011. 388 с.
12. Семенов А.Д., Долженко Л.С., Добровицкий А.Д., Кишкинова Т.С., Павленко Л.Ф., Каталевский Н.И. Проблемы охраны водных экосистем при гидромеханизированных работах и дампинге // Матер. Всесоюз. конф. – Ростов-на-Дону, 1991. С. 3 - 7.
13. Шестаков В.М. Гидрогеодинамика. Учебник. 3-е изд. М.: Изд-во МГУ. 1995. 368 с.

СРАВНЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО И АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Бестужева А.Н., Горячая М.М.

ЗАО «НПФ «АРГОС», Санкт-Петербург, Россия, mayya.goryachaya@gmail.com

Проблема обеспечения экологической безопасности водных объектов остается актуальной, особенно при возникновении аварийных ситуаций, в результате которых загрязняющие вещества (ЗВ) попадают в водную среду. В этом случае необходимо получить оперативный прогноз масштабов загрязнения.

Описание процесса распространения ЗВ в водной среде сводится к решению краевой задачи для уравнения турбулентной диффузии [2, 3]. В отсутствие источников (стоков) примеси оно выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \nabla c = K_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial t} (K_z \frac{\partial c}{\partial z}) \quad (1)$$

где искомая функция $c = c(x, y, z, t)$ – концентрация ЗВ, K – тензор коэффициентов турбулентной диффузии, u – вектор скорости суммарных поверхностных и ветровых течений.

Некоторые допущения позволяют получить аналитическое решение уравнения (1). Допустим, что жидкость идеальная и несжимаемая, влияние течения не учитывается, предположим, что среда изотропна в горизонтальной плоскости и безгранична.

Рассмотрим процесс диффузии вещества, попавшего на свободную поверхность, плотность которого меньше плотности воды. Характерной особенностью таких задач является несоизмеримость вертикального K_z и горизонтальных K_x, K_y коэффициентов турбулентной диффузии. В этом случае можно от трехмерной модели диффузии перейти к двумерной. Тогда краевая задача для (1) с учетом допущений примет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (2)$$

с начальным условием (НУ) мгновенного выброса ЗВ:

$$c = c(x, y, 0) = f(x, y) \quad (3)$$

и граничными условиями (ГУ):

$$c(r, t) \rightarrow \infty \text{ при } r \rightarrow \infty, c(0, t) < \infty, \text{ при } r = 0, \quad (4)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2}$.

Аналитическое решение безразмерных уравнений (2) – (4) для частного случая НУ $f(x, y) = \begin{cases} 1, 0 \leq r \leq 1 \\ 0, r > 1 \end{cases}$, получено в [1]:

$$c(r, t) = \int_0^\infty J_0(\lambda r) J_1(\lambda) e^{-\lambda^2 t} d\lambda, \quad (5)$$

где J_0, J_1 – функции Бесселя I рода нулевого и первого порядка соответственно.

Так как, решение (5) не позволяет учесть наличие береговой линии и влияние поверхностных и ветровых течений на процесс распространения ЗВ, то

возникает необходимость решения задачи численными методами. В результате рассматривается следующая краевая задача:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(Uc) + \frac{\partial}{\partial y}(Vc) = K_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (6)$$

где $\bar{v} = (U, V)$ – вектор скорости суммарных поверхностных и ветровых течений,

НУ:

$$c|_{t=0} = c_0(x, y), \quad (7)$$

ГУ:

$$c = 0, (x, y) \in \bar{D}, \quad (8)$$

где $\bar{D}$ – граница водоема.

Особый интерес при решении данной краевой задачи представляет исследование области загрязнения (ОЗ), в которой концентрация ЗВ превышает определенное значение, например, предельно допустимое – $c_{\text{пдк}}$.

На рисунке 1 представлены результаты численного моделирования краевой задачи (6) – (8) при отсутствии течений, в предположении, что водная среда безгранична.

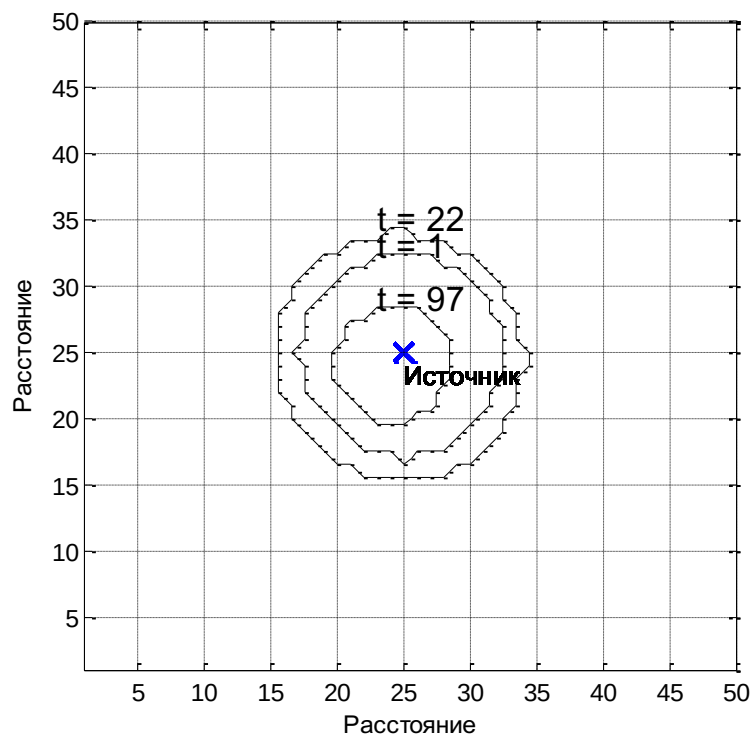


Рисунок 1 – Граница области загрязнения, где $c_{\text{пдк}} = 0.2$, в моменты времени $t_1 = 1, t_2 = 22, t_3 = 97$ в безразмерных величинах.

Как видно на рисунке 1, форма ОЗ близка к форме круга, что позволяет из полученного численного решения построить зависимость радиуса ОЗ от времени $r(c_{\text{пдк}}, t)$.

Было выполнено сравнение радиуса ОЗ, полученного численными методами, и аналитического, из уравнения $c(r, t) = c_{\text{пдж}}$, где $c(r, t)$ получено в (5). Результаты решений имеют хорошую сходимость (рисунок 2).

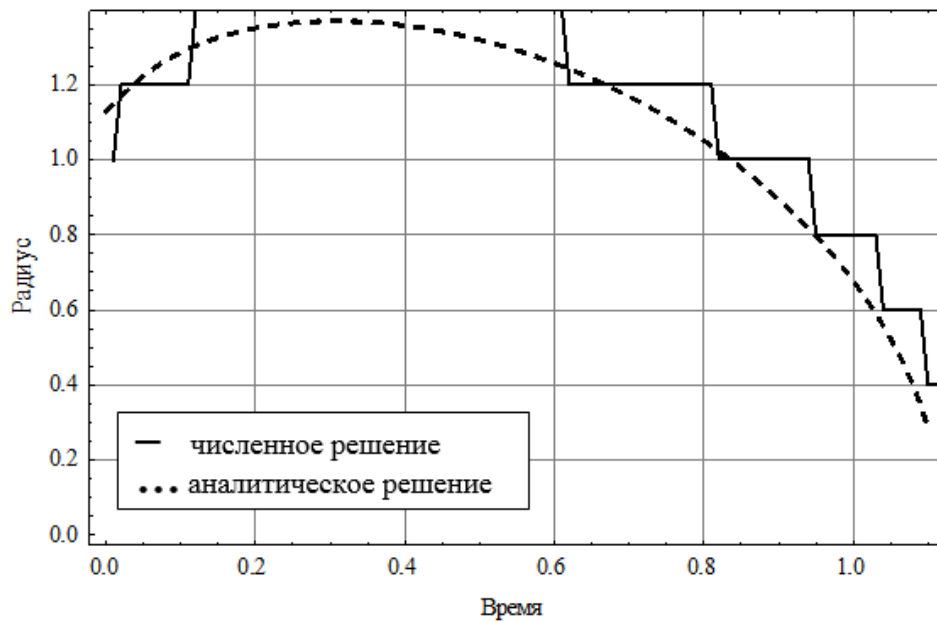


Рисунок 2 – Сравнение численного и аналитического решений. Зависимость радиуса ОЗ от времени.

Теперь рассмотрим случай, когда ЗВ с плотностью выше, чем у воды, в начальный момент времени находится на плоском дне водоема.

Рассмотрим допущения, которые позволят получить аналитическое решение. Введем систему координат ХОУ на дне водоема. Будем считать, что среда изотропна в плоскости ХОУ, то есть $K_x = K_y = K$ и $K_z \ll K$. Тогда краевая задача с учетом допущений примет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) + K_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (9)$$

НУ:

$$c = c(x, y, z, 0) = f(x, y, z) \quad (10)$$

ГУ:

$$c(r, t) \rightarrow \infty \text{ при } r \rightarrow \infty, c(0, t) < \infty, \text{ при } r = 0, \quad (11)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Аналитическое решение масштабированных и обезразмеренных уравнений (9) – (11) для частного случая НУ $f(r, 0) = \begin{cases} 1, 0 \leq r \leq 1 \\ 0, r > 1 \end{cases}$, получено в [1]:

$$c(r, t) = \frac{2}{\pi r} \int_0^\infty \left(\frac{\sin \lambda}{\lambda} - \cos \lambda \right) \frac{e^{-\lambda^2 t}}{\lambda} \sin \lambda r d\lambda \quad (12)$$

Данное аналитическое решение не позволяет учесть рельеф дна водоема, а также плотностные течения, поэтому появляется необходимость применения численных методов. Так как краевая задача (9) – (11) симметрична относительно ОZ, то можно ограничиться рассмотрением ее решения в плоскости ХОZ:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (13)$$

НУ:

$$c|_{t=0} = c_0(x, z), \quad (14)$$

ГУ:

$$c = 0, (x, z) \in \bar{D}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \bar{n}} = 0, (x, z) \in \Gamma, \quad (16)$$

где $\bar{n}$ – внешняя нормаль к границе придонной области, расположенной в плоскости XOY , граница Γ – естественная граница придонной области, $\bar{D}$ – граница области XOZ , исключая Γ .

На рисунке 3 представлено решение краевой задачи (13) – (16) для плоского дна.

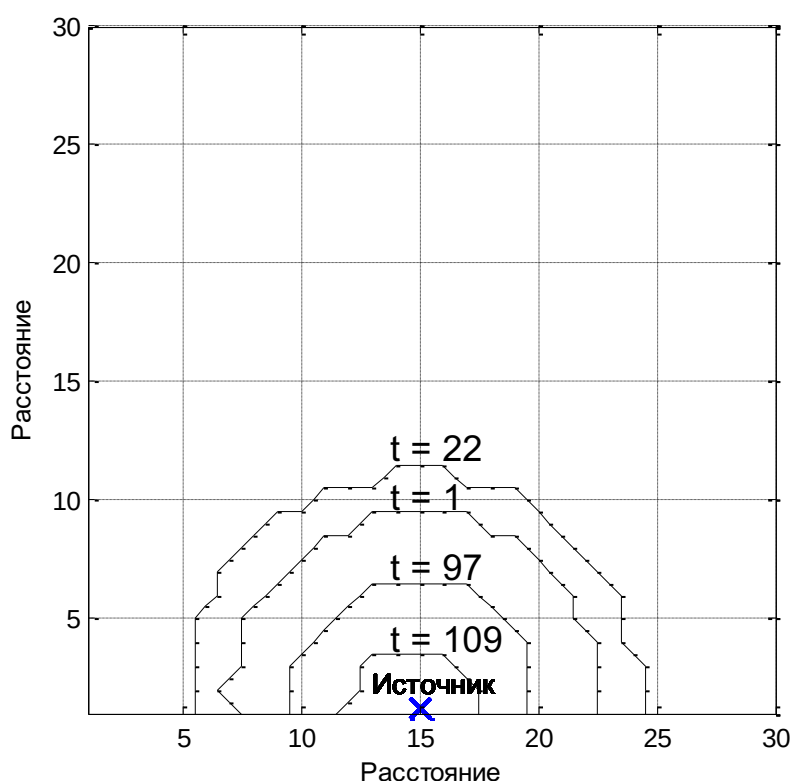


Рисунок 3 – Граница области загрязнения, где $c_{\text{пдк}} = 0.2$, в моменты времени $t_1 = 1, t_2 = 22, t_3 = 97, t_4 = 109$ в безразмерных величинах.

На рисунке 3 видно, что форма ОЗ в любой момент времени будет близка к форме полуокружности, в следствие чего можно построить зависимость радиуса ОЗ от времени – $r(c_{\text{пдк}}, t)$. Отметим, что для исходной задачи в размерном виде форма ОЗ соответствует полуэллипсоиду, в котором большая ось лежит в плоскости XOY .

Сравнение результатов численного решения исходной задачи в безразмерной постановке (13) – (16), с аналитическим решением (12) для $c(r, t) = c_{\text{пдк}}$ показало их хорошую сходимость, что подтверждает правильность численных

расчетов. Результаты сравнения, описывающие зависимость радиуса ОЗ от времени, представлены на рисунке 4.

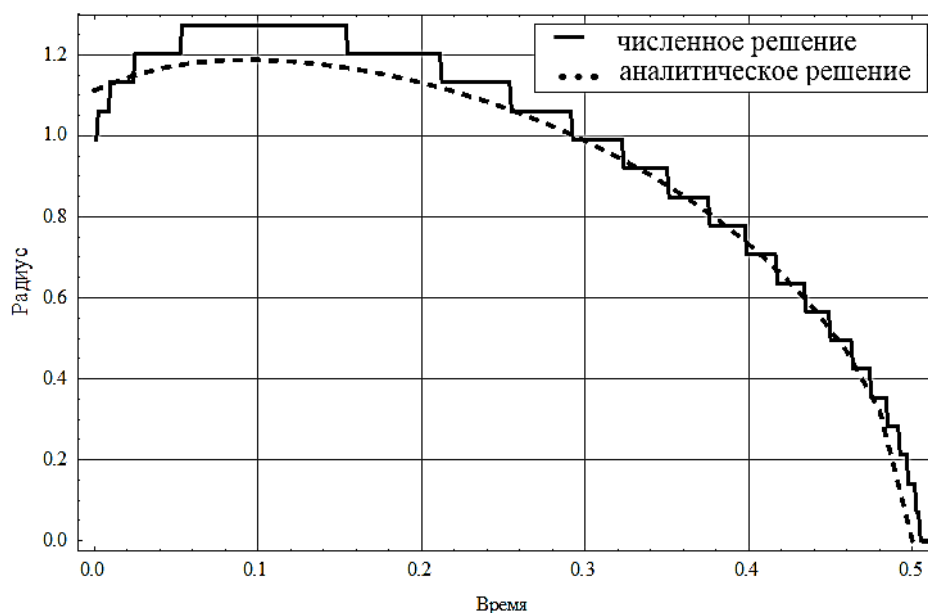


Рисунок 4 – Сравнение численного и аналитического решений.
Зависимость радиуса ОЗ от времени

В работе проведено сравнение численных решений краевых задач для уравнения диффузии с имеющимися аналитическими в неограниченных областях. Получена хорошая сходимость границ областей загрязняющего вещества, что позволяет применять численные методы для моделирования процесса переноса ЗВ в ограниченной акватории: с учетом береговой линии и рельефа дна водоема.

Список литературы

1. Бестужева А.Н., Смирнов А.Л. Динамика распространения диффундирующего вещества на поверхности и в толще воды. СПб.: Санкт-Петербургского университета, 2015, № 4 (в печати).
2. Марчук Г.И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. М.: Наука, 1982, С. 320.
3. Озмидов Р.В. Диффузия примесей в океане. СПб.: Гидрометеоиздат, 1986, 277 с.

МНОГОЛЕТНЯЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДЫ И СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РОССИИ В РАЗЛИЧНЫХ ШИРОТНЫХ ЗОНАХ

Брызгалов В.А., Никаноров А.М., Минина Л.И., Косменко Л.С., Решетняк О.С.,
Кондакова М.Ю., Даниленко А.О.

*ФГБУ «Гидрохимический институт» Росгидромета, г. Ростов-на-Дону,
Россия, ghi6@aanet.ru*

Исследование выполнено в рамках базового проекта 12-фцп-Н5-01 «Провести ретроспективный анализ состояния водных объектов в различных широтных зонах» при реализации ФЦП «Развитие водохозяйственного комплекса Российской Федерации в 2012-2020 годах».

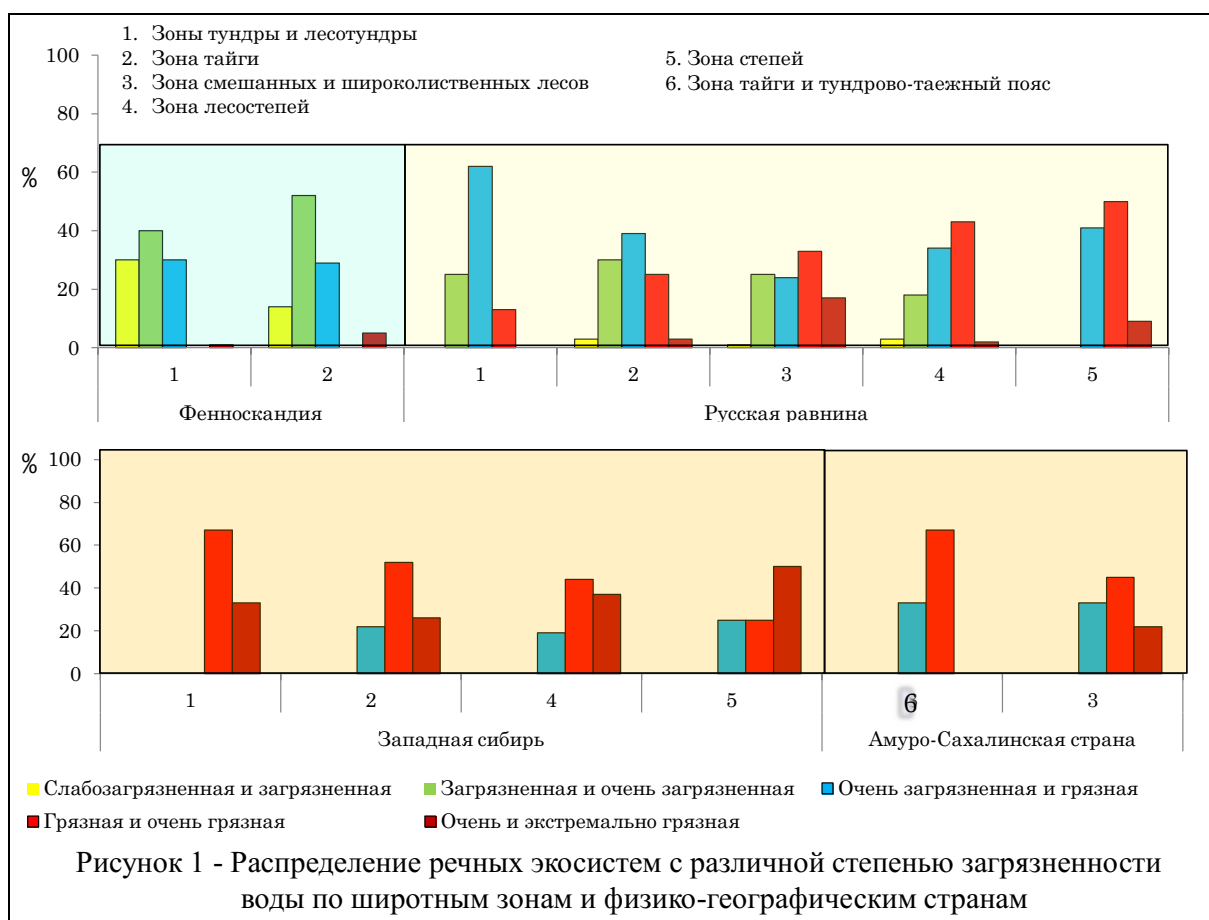
В настоящее время одной из приоритетных проблем в области охраны окружающей среды является адекватная оценка изменчивости экологического состояния речных экосистем с учетом особенностей их функционирования в различных широтных зонах и выявление возможных последствий неблагоприятного внешнего воздействия [2-7]. В связи с этим данная работа по оценке многолетней изменчивости степени загрязненности воды и состояния водных объектов России в различных широтных зонах является актуальной.

Для исследования выбраны речные экосистемы, находящиеся в различных широтных зонах, таких физико-географических стран как Фенноскандия, Русская равнина, Западная, Средняя и Северо-Восточная Сибирь, Уральские горы, Алтае-Саянская горная страна, горная страна Прибайкалья и Забайкалья, Северо-Притихоокеанская и Амуро-Сахалинская горные страны [1, 8].

Оценка степени загрязненности воды и состояния водных объектов проведена на основе многолетней (за период 1980-2012 гг.) режимной гидрохимической информации Государственной службы наблюдений (ГСН) Росгидромета, полученной на 426 речных экосистемах или их участках, находящихся в различных природно-климатических условиях.

Анализ данных по степени загрязненности воды позволил распределить водные объекты или их участки по широтным зонам и физико-географическим странам (рисунок 1). В Фенноскандии, Алтае-Саянской горной стране и Средней Сибири вода большинства рек или их участков оценивалась как «загрязненная», «очень загрязненная» и «грязная», в Русской равнине – «очень загрязненная», «грязная» и «очень грязная», в Западной Сибири, Уральских горах и Амуро-Сахалинской стране – «грязная», «очень грязная» и «экстремально грязная».

Наиболее напряженная ситуация сложилась в Западной Сибири и Амуро-Сахалинской стране, где из числа проанализированных водных объектов отсутствуют реки, вода которых была бы «слабо загрязненной» и «загрязненной».



Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности водной среды изучена с разбивкой по пятилетиям. Выявлена высокая пространственно-временная изменчивость степени загрязненности. Практически за весь период исследования преобладают водные объекты, вода которых оценивается как «грязная» и «очень грязная». В последние десятилетия для ряда речных экосистем наблюдается снижение степени загрязненности водной среды.

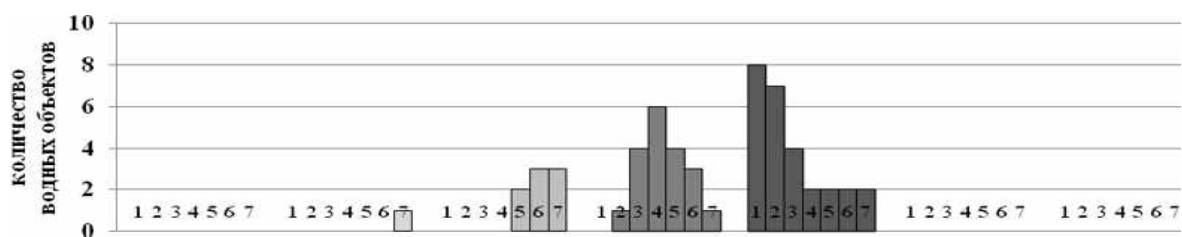
Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности водной среды приведена на примере речных экосистем Русской равнины и Амуро-Сахалинской горной страны на рисунках 2 и 3.

Впервые с использованием методики, разработанной в Гидрохимическом институте (Р 52.24.661-2004), проведена оценка изменчивости состояния водных объектов по азоту аммонийному и легкоокисляемым органическим веществам (по БПК₅). Установлено, что распределение количества речных экосистем или участков, находящихся в различных состояниях, на территориях физико-географических стран неравномерно (таблица 1).

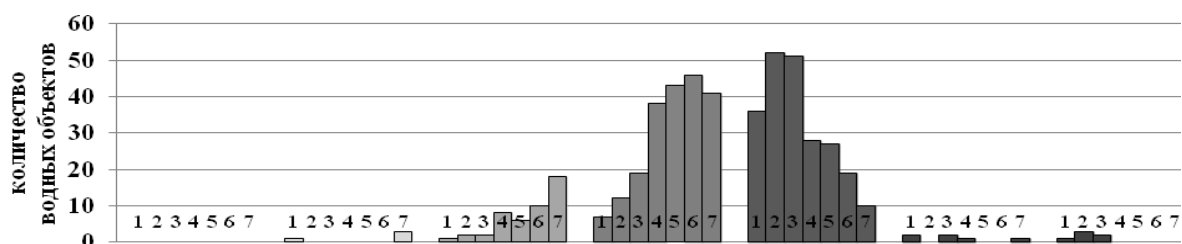
Речные экосистемы Фенноскандии, Алтае-Саянской горной страны, Северо-Притихоокеанской страны, находящиеся в состоянии «естественное» и (или) «равновесное», составляют свыше 60 %; переходном из «естественного» или «равновесного» в кризисное – свыше 30 %.

В Русской равнине, Западной Сибири, горной стране Прибайкалья и Забайкалья, Амуро-Сахалинской стране – 13-37,5 % и 55-62 %, соответственно.

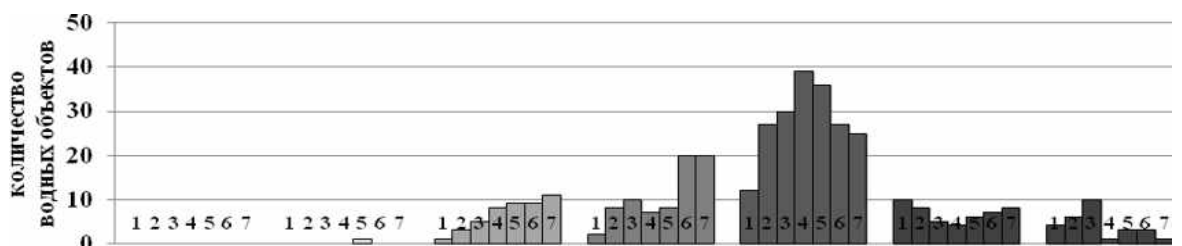
а) зоны тундры и лесотундры



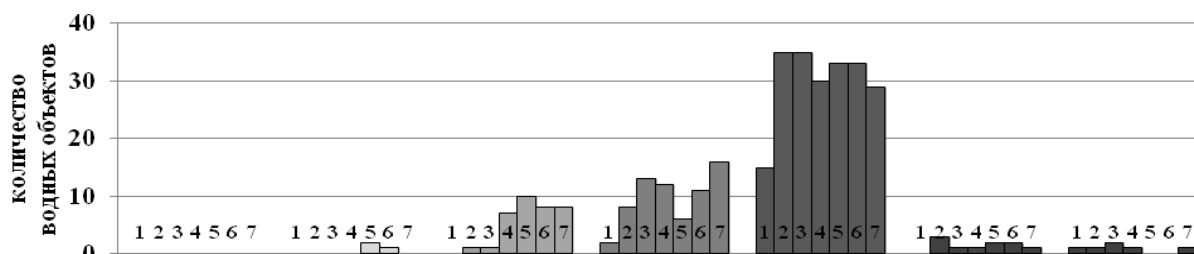
б) зона тайги



в) зона смешанных и широколиственных лесов



г) зона лесостепей



д) зона степей

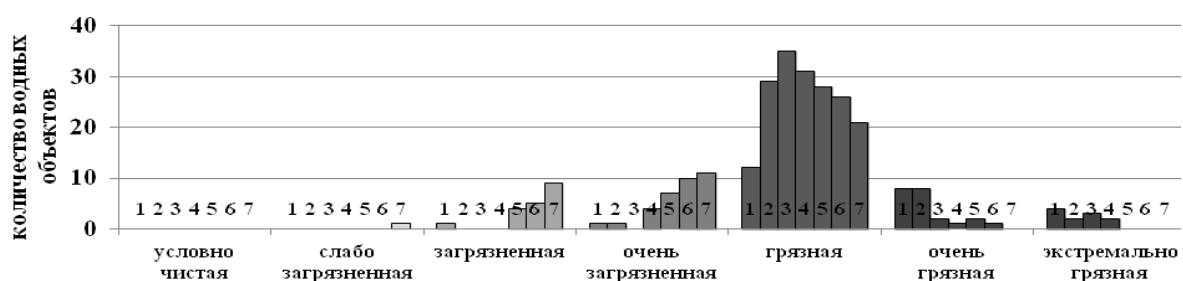
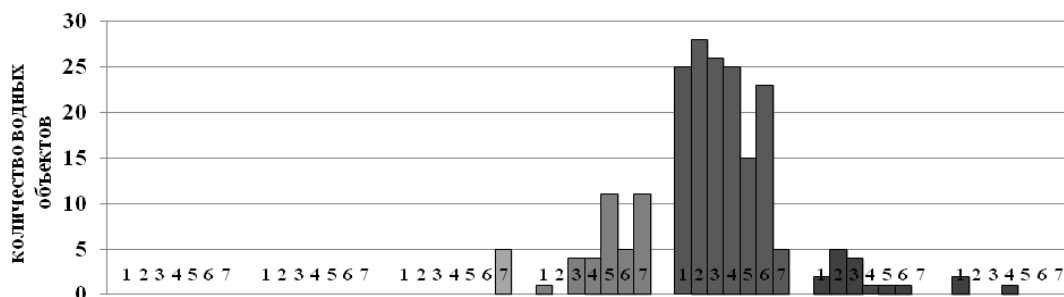


Рисунок 2 – Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности воды рек Русской равнины (временные периоды: 1 – 1980-1984; 2 – 1985-1989; 3 – 1990-1994; 4 – 1995-1999; 5 – 2000-2004; 6 – 2005-2009; 7 – 2010-2012)

а) зоны тайги и таёжного и тундрово-таёжного поясов



б) зона смешанных и широколиственных лесов

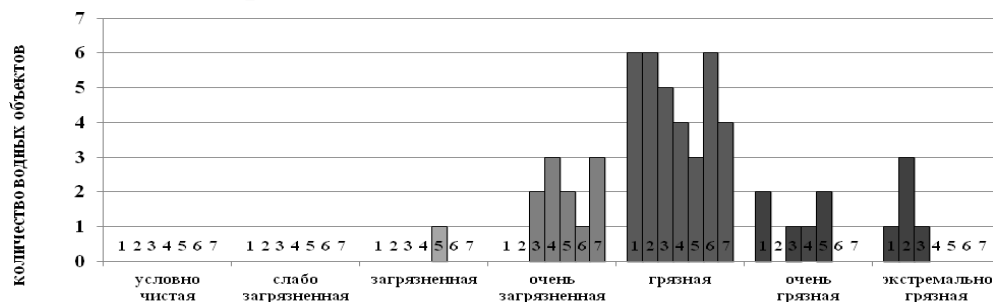


Рисунок 3 – Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности вод рек Амуро-Сахалинской страны (временные периоды: 1 – 1980-1984; 2 – 1985-1989; 3 – 1990-1994; 4 – 1995-1999; 5 – 2000-2004; 6 – 2005-2009; 7 – 2010-2012)

Таблица 1 – Распределение речных экосистем или их участков, находящихся в различных состояниях, по физико-географическим странам

Физико-географическая страна	Количество рек	Количество пунктов наблюдений (участков рек)	Естественное и/или равновесное состояние	Переходное из естественного или равновесного в кризисное	Переходное из равновесного или кризисного в критическое	Переходное из равновесного, кризисного или критического в катастрофическое
Фенноскандия	30	32	19	10	2	1
Русская равнина	180	259	50	142	59	8
Уральские горы	17	21	7	8	5	1
Западная Сибирь	49	81	12	50	18	1
Алтае-Саянская горная	17	21	13	7	1	—
Прибайкалья и Забайкалья	28	32	12	18	2	—
Средняя Сибирь	28	50	25	21	4	—
Северо-Восточная Сибирь	7	11	5	6	—	—
Северо-Притихоокеанская	11	11	7	4	—	—
Амуро-Сахалинская	38	43	13	23	6	1

В Средней, Северо-Восточной Сибири и Уральских горах распределение исследуемых речных экосистем более равномерно: в состоянии «естественное» и (или) «равновесное» находятся 33-50 % экосистем или их участков, переходном из «естественного» или «равновесного» в кризисное – 38-55 %.

Оценка многолетней изменчивости степени загрязненности воды и состояния речных экосистем с учетом особенностей функционирования в различных широтных зонах показала, что вода большинства речных экосистем или их участков характеризуется как «очень загрязненная», «грязная» и «очень грязная», в зонах тундры, лесотундры и тайги – «загрязненная» и «очень загрязненная», а в зонах смешанных и широколиственных лесов, лесостепей и степей вода «грязная». При этом наблюдается тенденция увеличения количества водных объектов, вода которых оценивается как «грязная» при переходе к зоне степей. Следует подчеркнуть, как положительный факт, что в последнее десятилетие отмечается тенденция улучшения качества воды рек.

В соответствии с широтной зональностью прослеживается уменьшение количества водных объектов, находящихся в «естественном» и (или) «равновесном» состояниях, и увеличение – в переходном из «естественного» или «равновесного» в «кризисное» или «критическое», а также из «равновесного» или «кризисного» в «критическое» или «катастрофическое». При этом более 50 % из исследованных речных экосистем находятся в состоянии переходном из «естественного» и (или) «равновесного» в «кризисное».

Такая комплексная оценка многолетней изменчивости степени загрязненности воды и состояния большого количества речных экосистем с учетом особенностей функционирования в различных широтных зонах проведена впервые.

Список литературы

1. Геопортал МГУ: URL:<<http://www.geogr.msu.ru:802/FGR/>>
2. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Пресноводные экосистемы в импактных районах России. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2006. 275 с.
3. Никаноров А.М., Иванов В.В., Брызгалов В.А. Реки Российской Арктики в современных условиях антропогенного воздействия. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2007. 280 с.
4. Никаноров А.М., Брызгалов В.А. Реки России. Часть I. Реки Кольского Севера (гидрохимия и гидроэкология). Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2009. 200 с.
5. Никаноров А.М., Брызгалов В.А. Реки России. Часть IV. Реки Дальнего Востока (гидрохимия и гидроэкология). Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2011. 324 с.
6. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Кондакова М.Ю. Реки России. Часть V. Реки Приазовья (гидрохимия и гидроэкология). Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2012. 316 с.
7. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Решетняк О.С. Реки России в условиях чрезвычайных экологических ситуаций. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2012. 308 с.
8. Физико-географическое районирование СССР. Характеристика территориальных единиц / Под ред. проф. Н.А. Гвоздецкого. М.: Издательство МГУ, 1968. 578 с.

МОНИТОРИНГ И ОЦЕНКА РИСКА ОТ УПОТРЕБЛЕНИЯ РОДНИКОВЫХ ВОД ГОРОДОВ ИВАНОВО И КОХМА

Буймова С.А.¹, Бубнов А.Г.^{1,2}, Цветкова А.Ю.¹, Морозкин Б.С.²

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, www.isuct.ru

²ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия
ГПС МЧС России, www.edufire37.ru

Подземные воды, наряду с поверхностными, являются основой водного фонда России и служат, главным образом, для питьевых целей. В связи с этим среди наиболее важных проблем в современном мире выделяется качество питьевой воды. Таким образом, определение показателей качества родниковых вод, оценка риска для здоровья населения от употребления родниковой воды являются актуальными задачами.

В связи с этим, целями работы были:

1. Определение показателей качества воды питьевой из подземных источников (родников) городов Иваново и Кохма.
2. Оценка соответствия качества исследованных вод нормативным требованиям и возможности потребления рассматриваемых образцов вод в питьевых целях в чрезвычайных ситуациях. Сравнительная характеристика образцов.
3. Оценка величины потенциальной опасности (ПО) и индивидуального риска для различных групп населения от употребления питьевой воды из рассматриваемых источников, содержащей различного рода загрязнители.

Для исследования динамики показателей качества родниковых вод были рассмотрены четыре природных источника, находящиеся на территории г. Иваново и г. Кохма: № 1 – родник в г. Иваново на пер. Челышева (долина р. Уводь), № 2 – родник в г. Кохма (долина р. Уводь), № 3 – родник в г. Иваново, парк отдыха «Харинка» (долина р. Харинка). Кроме родниковой воды для сравнительной оценки осуществлялся контроль качества водопроводной воды г. Иваново.

Пробы родниковой воды отбирались ежемесячно в течение 2014 – 2015 гг. Отбор проб родниковой воды и пробоподготовка образцов производились в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 и ГОСТ Р 51593-2000. Каждый из отобранных образцов воды был проанализирован по 24 показателям качества (на соответствие гигиеническим нормативам). Контроль качества воды осуществлялся по следующим показателям:

1. Органолептическим: запах, привкус, цветность, мутность.
2. Обобщенным: pH, ХПК_{KMnO4}, жесткость, щелочность, общая минерализация, СПАВ.
3. Содержанию анионов: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- ;
4. Содержанию катионов: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , а также общему содержанию металлов $\text{Cu}_{\text{общ}}$, $\text{Fe}_{\text{общ}}$, $\text{Mn}_{\text{общ}}$, $\text{Cr}_{\text{общ}}$.

На основании данных химического анализа родниковых вод была проведена оценка величины вероятного риска (или потенциальной опасности – ПО) от употребления в питьевых целях родниковой воды.

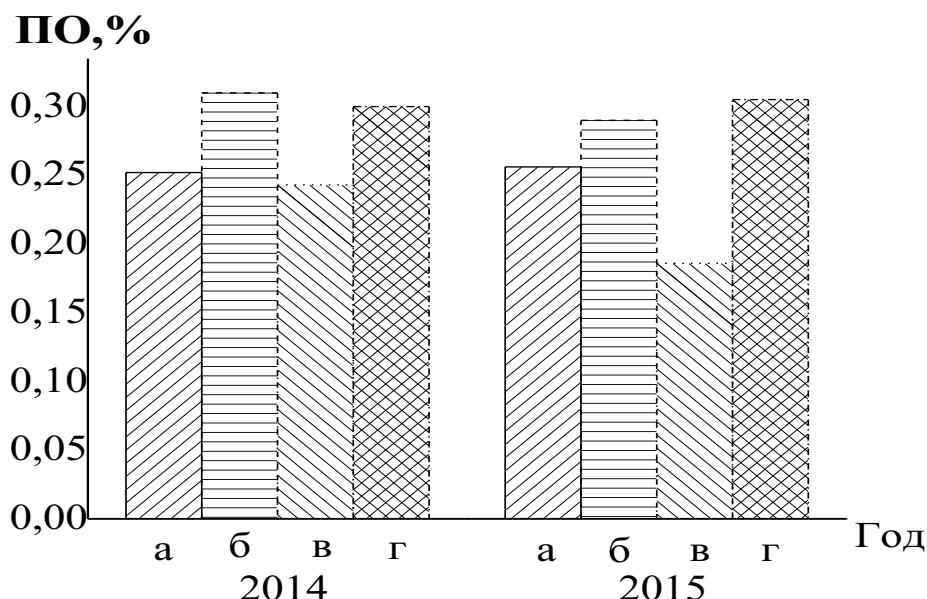


Рисунок 1 – Потенциальная опасность от перорального употребления родниковых вод исследуемых источников за 2014–2015 гг.

а	Родник №1 Иваново	б	Родник №2 Кохма	в	Родник №3 Харинка
г	Водопроводная вода				

Наибольшее значение величины ПО (31%) наблюдалось у источника № 2 (г. Кохма), следовательно, постоянное употребление такой воды потенциально опаснее.

Для контролируемых соединений металлов (не обладающих канцерогенными свойствами) были рассчитаны средние суточные дозы, поступающие в организм человека при регулярном употреблении рассматриваемых образцов воды (CDI), мг/(кг·сут.) по формуле:

$$CDI = \frac{Q \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}, \quad (1)$$

где Q – концентрация тяжелого металла в образце питьевой воды (мг/мл), определённая на основании химического анализа;

IR – среднее ежедневное употребление питьевой воды (мл/сут.). В расчётах было условно принято, что величина IR составляла 2000 мл/сут.;

EF – частота воздействия, сут./год. В расчётах условно приняли, что питьевая вода входит в ежедневный рацион, поэтому величина EF составила 365 сут./год;

ED – длительность воздействия (год), рассчитывается как разность средней продолжительности жизни в области (T_{cp}) и среднего возраста потребителей. Цифры условные и изменяются от года к году. Для расчётов использовались статистические данные, представленные на официальном сайте Федеральной службы государственной статистики.

BW – средний вес тела человека, кг. Для взрослого человека величина BW составила 70 кг, а для детей раннего возраста от 11,32 до 13,35 кг.

AT – время усреднения, сут. Данная величина рассчитывалась как $ED \cdot 365$ сут.

Для канцерогенных веществ (таких как соединения Cd , Pb , As и др.) был рассчитан пожизненный индивидуальный риск смерти (LR , доли ед.) от употребления воды питьевой по формуле:

$$LR = CDI \cdot SF, \quad (2)$$

где SF – фактор канцерогенного потенциала, $(\text{мг}/(\text{кг} \cdot \text{сут.}))^{-1}$, который служит основой для пересчёта вклада расчётного среднесуточного поступления (т.е. дозы) в величину пожизненного индивидуального риска смерти индивидуума. $SF_{Cd} = 0,38$, $SF_{Pb} = 0,047$, $SF_{As} = 1,5$ $(\text{мг}/(\text{кг} \cdot \text{сут.}))^{-1}$.

Кроме величины индивидуального риска смерти при оценке вероятности возникновения негативных эффектов широко используется показатель популяционного риска (R_{popul}) – возможное число смертей. Эта величина была рассчитана на основе экспериментальных данных о химическом составе исследованных образцов питьевой воды:

$$R_{popul} = LR \cdot N, \quad (3)$$

где N – численность населения региона.

Аналогично ED для расчётов использовались статистические данные, представленные на официальном сайте Росстатистики.

Для определения величины ущерба, наносимого здоровью людей от тех или иных неблагоприятных факторов нами так же был использован подход, который включает расчёт сокращения ожидаемой продолжительности жизни из-за ухудшения её качества (LLE , год):

$$LLE = LR \cdot L, \quad (4)$$

где L – ожидаемый остаток жизни, год. Рассчитывается как разность между средней продолжительностью жизни и средним возрастом потребителей (величина аналогичная ED из формулы (1)).

Зная, величину LLE , можно рассчитать ущерб, выраженный в денежном эквиваленте (руб.), наносимый здоровью населения (ущерб от LLE):

$$Y = LLE \cdot CCЖ, \quad (5)$$

где $CCЖ$ – это статистическая стоимость жизни (руб.).

Отметим, что существует довольно много методических подходов для оценки величины $CCЖ$.

Нами данные о $CCЖ$ для одного жителя городов Ивановской области за период 2014 – 2015 гг. были приняты по рекомендациям Росгосстраха. Например, в 2014 г. средняя стоимость жизни для России составляла 3,8 млн. руб.

Результаты анализа показали, что вода исследованных родников не соответствует санитарно-гигиеническим нормативам по содержанию ряда веществ (величине общей жесткости, содержанию $Fe_{\text{общ}}$ и СПАВ). Наиболее загрязненной является вода из родника в г. Кохма, наименее – г. Иваново, парк «Харинка». Наличие загрязняющих веществ в родниковой воде может быть связано с непосредственной близостью селитебной территории, автомобильных дорог и неорганизованных мест хранения бытовых отходов.

Отметим, что водопроводная вода г. Иваново полностью соответствовала нормативным требованиям по контролируемым нами показателям качества.

Нами были рассчитаны риски канцерогенеза от перорального употребления родниковой и водопроводной воды г. Иваново¹. Для воды из источников г. Иваново наблюдалась тенденция к увеличению величин рисков заболеваемости населения (риска развития неблагоприятных органолептических эффектов, хронической интоксикации и общетоксического) от перорального употребления родниковых вод в течение 2014 – 2015 гг. Уровень риска немедленного действия для родников г. Иваново, в основном, классифицировался как «неудовлетворительный», а риск развития хронической интоксикации – «вызывающий опасение» и «опасный», риск канцерогенных эффектов – «неприемлемый».

На основе химического состава (по содержанию металлов) исследованных проб питьевой воды были рассчитаны средние суточные дозы поллютантов (*CDI*), поступающие в организм человека при регулярном употреблении рассматриваемых образцов. Выявлено, что рассчитанные *CDI* поступления соединений металлов (Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Al и др.) с питьевой водой (родниковой и водопроводной) в организм человека (в т.ч. ребёнка младшего возраста до 3-х лет) **допустимы**, т.к. они не превышают значений максимально допустимой дозы и среднесуточной потребности.

Для канцерогенных веществ (таких как Cd, Pb и др.) был рассчитан пожизненный индивидуальный риск смерти (*LR*). Для большинства родниковых вод и воды из системы водопровода г. Иваново величина *LR* находилась на уровне $(1 - 22) \cdot 10^{-7}$, что соответствует **низкому риску (риск приемлем без ограничений)** по степени приемлемости риска Эшби. По порядковой шкале для ранжирования степени риска смерти, рассчитанные значения *LR* для родниковой и водопроводной воды можно отнести к **относительно низким** ($10^{-6} - 10^{-7}$) и **низким** (10^{-7}).

Для оценки степени риска от употребления рассматриваемых образцов питьевой воды, содержащих те или иные поллютанты, нами были проведены расчёты *LLE* для населения Ивановской области. При этом зная, величину *LLE*, можно рассчитать вероятный ущерб за 1 год, выраженный в денежном эквиваленте, наносимый здоровью населения (ущерб от *LLE*).

Наибольший ущерб, наносимый здоровью индивидуума при употреблении рассматриваемых образцов питьевой воды характерен для родниковой воды городов Иваново и Кохма (порядка 10 – 260 млн. руб./год). При этом наименьший ущерб был характерен для водопроводной воды (от 80,5 до 748,8 руб./год).

Необходимо подчеркнуть, что максимальные значения *LLE* и ущерба от *LLE* характерны лишь для наиболее загрязнённых родников, расположенных в зоне повышенного антропогенного влияния (в городах). Для большинства исследованных природных источников Ивановской области ущерб, наносимый *LR*, можно характеризовать как **минимальный и низкий**.

Предложенный вариант методики по расчёту вероятного ущерба от ухудшения состояния здоровья (качества жизни) населения, а именно от употребления питьевой воды (родниковой и водопроводной) может быть использован для обоснования затрат на проведение природоохранных мероприятий, а также мер для обеспечения безопасности населения органами, уполномоченными в области защиты здоровья и обеспечения благополучия населения России.

¹Расчёт величины рисков базировался на результатах химического анализа образцов, полученного в ходе мониторинга исследованных объектов.

АНАЭРОБНЫЕ БАКТЕРИИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
БУХТЫ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ
(МОНИТОРИНГОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ: 2003-2012 гг.)

Бурдиян Н. В.

*ФГБУН «Институт морских биологических исследований им.
А.О.Ковалевского» РАН, г. Севастополь, burdiyan@mail.ru*

Для оценки экологического состояния прибрежной зоны необходимо учитывать количественный состав анаэробных бактерий, как показателей преобразования антропогенного загрязнения в условиях дефицита кислорода. Ведущая роль в процессе анаэробной деструкции принадлежит сульфатредуцирующим, тионовым и денитрифицирующим бактериям.

Целью нашей работы было определение динамики численности сульфатредуцирующих, тионовых и денитрифицирующих бактерий в донных отложениях бухты Севастопольской.

Бухта Севастопольская является крупнейшей из бухт Севастополя [1], относится к акваториям активного хозяйственного использования, служит гаванью для военных и гражданских судов (протяжённость причальных стенок составляет 11 км). В Севастопольской бухте выделяют 19 малых бухт, в том числе Южную и Артиллерийскую.

Образцы донных отложений отбирались во время мониторинговых исследований Севастопольских бухт летом 2003, 2006, 2009 и 2012 гг. (рисунок 1). Отбор осуществляли дночерпателем Петерсона с борта мотобота. Пробы донных отложений, отобранных в бухте Севастопольской, представляли собой черные или тёмно-серые илы, чаще с запахом мазута и сероводорода. В донных осадках, отобранных на станциях 14, 17 и 23, преобладал илистый песок, иногда с примесью ракуши. Количество микроорганизмов в пробе определяли методом предельных разведений [3] с последующим посевом 1 мл из каждого разведения в соответствующие питательные среды. При приготовлении сред учитывали соленость морской воды. Численность сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) определяли на среде Постгейта [4]. В качестве восстановителя в среду добавляли 3% раствор сернистого натрия. Количество денитрифицирующих бактерий (ДНБ) учитывали на среде Гильтая [3], тионовых бактерий (ТБ) — на среде Сорокина [5]. Наиболее вероятное число микроорганизмов в единице объема рассчитывали по таблице Мак-Креди, основанной на методе вариационной статистики [3].

Для характеристики количества бактерий в донных отложениях мы использовали показатели численности, полученные в 2012 г., а данные 2003, 2006 и 2009 гг. применяли для сравнительного анализа бактериальной численности. Донные отложения района устьевой области бухты в 2012 г. характеризовались высоким содержанием бактерий: СРБ — $2,5 \cdot 10^3$ кл./г; ТБ — $9,5 \cdot 10^3$ кл./г; ДНБ — 450 кл./г. На один-два порядка меньше было число бактерий в вершинной части бухты, в частности: СРБ — 25 кл./г; ТБ — 450 кл./г; ДНБ — 75 кл./г.

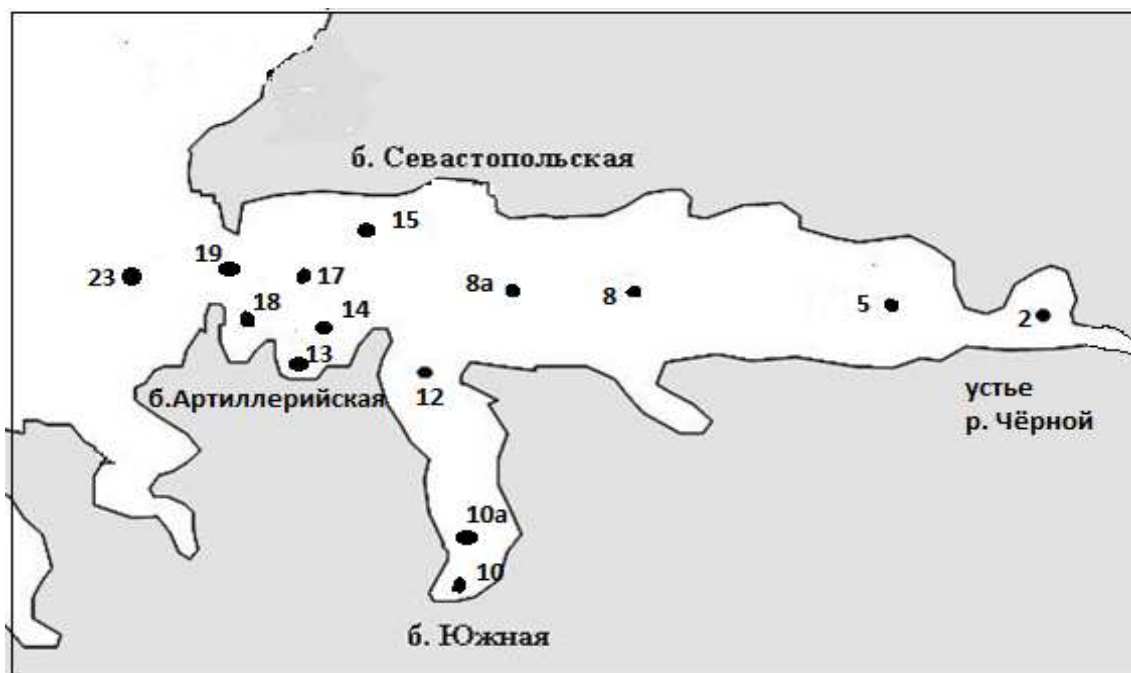


Рисунок 1 – Схема станций отбора проб донных отложений в б. Севастопольской.

В центральной части бухты колебания численности сульфатредуцирующих бактерий составляли от 25 до 250 кл./г, причём их максимум наблюдался на ст. 17, расположенной в зоне активного судоходства. Численность тионовых бактерий в указанном участке акватории варьировала от 450 до $1,5 \cdot 10^3$ кл./г, соответственно, денитрифицирующих – от 25 до 450 кл./г.

В илах вершины б. Южной определено равное число СРБ – 250 кл./г. На выходе из бухты (ст.12) количественные показатели СРБ не превышали двух бактериальных клеток в 1г сырого осадка. Диапазон колебания численности ТБ в б. Южной составлял от 950 до $4,5 \cdot 10^4$ кл./г. Число ДНБ изменялось от 1,5 до 750 кл./г. В илах вершины б. Южной (ст. 10 и 10 а) наблюдался значительный разброс в показателях численности тионовых и денитрифицирующих бактерий, что объяснимо микрозональным распределением бактерий. Число анализируемых групп бактерий в вершинной части бухты превышало таковую в районе выхода из неё.

В донных отложениях вершинной части б. Артиллерийской, входящей в акваторию б. Севастопольской, число СРБ составляло 450 кл./г, ТБ – $9,5 \cdot 10^4$ кл./г, ДНБ – 450 кл./г.

На внешнем рейде (ст. 23) численность СРБ составляла 45 кл./г, ТБ - 250 кл./г, ДНБ – 950 кл./г.

За исследуемый период (2003-2012 гг.) численность бактерий в донных отложениях бухты Севастопольской варьировала следующим образом: район устьевой области бухты, СРБ – от 1 до $2,5 \cdot 10^3$ кл./г, ТБ – от 95 до $9,5 \cdot 10^3$ кл./г, ДНБ – от 25 до 450 кл./г.

Район вершины бухты Севастопольской: СРБ – от 2 до 95 кл./г, ТБ – от 250 до 450 кл./г, ДНБ – от 25 до $2,5 \cdot 10^3$ кл./г.

Центральная часть бухты Севастопольской (район судоходного пути): СРБ – от 1 до 250 кл./г, ТБ – от 25 до $2,5 \cdot 10^4$ кл./г, ДНБ – от 1 до $2,5 \cdot 10^3$ кл./г.

Вершина бухты Артиллерийской: СРБ – от 450 до $1,5 \cdot 10^4$ кл./г, ТБ – от $9,5 \cdot 10^4$ до $9,5 \cdot 10^5$ кл./г, ДНБ – от 450 до $2,5 \cdot 10^6$ кл./г.

Выход из бухты Артиллерийской: СРБ – от 1 до 75 кл./г, ТБ – от 25 до 250 кл./г, ДНБ – от 95 до 150 кл./г.

Вершина бухты Южной: СРБ – от 1 до 250 кл./г, ТБ – от 250 до $2,5 \cdot 10^5$ кл./г, ДНБ – от 25 до $3,0 \cdot 10^3$ кл./г. Выход из бухты Южной: СРБ – от 2 до 950 кл./г, ТБ – от 950 до $2,5 \cdot 10^5$ кл./г, ДНБ – от 1 до 150 кл./г.

Район внешнего рейда: СРБ – от 1 до 45 кл./г, ТБ – от 250 до $2,5 \cdot 10^5$ кл./г, ДНБ – от 250 до $2,5 \cdot 10^4$ кл./г.

В общем, следует отметить, что на станциях, предусмотренных схемой мониторинга, названные группы бактерий выявлены повсеместно. В донных отложениях вершин бухт Артиллерийской и Южной (акватория Севастопольской бухты), подверженных сильной антропогенной нагрузке [2], наблюдаются стабильно высокие показатели численности исследуемых групп бактерий. Наименьшие показатели бактериальной численности определены на ст. 14 (выход из б. Артиллерийской). Стабильно низкие показатели ДНБ характерны для района устьевой области бухты Севастопольской и выхода из б. Южной. Наименьшая численность СРБ во время исследований определялась в районе внешнего рейда, а тионовых бактерий – в районе вершины б. Севастопольской.

Список литературы

1. Акватории и берега Севастополя: экосистемные процессы и услуги обществу: Сб. научн. трудов / [ред. Е. В. Павлова и Н. В. Шадрин], Севастополь: Аквавита, 1999. – 287 с.
2. Миронов О. Г. Санитарно-биологические аспекты экологии севастопольских бухт в XX веке / О. Г. Миронов, Л. Н. Кирюхина, С. В. Алёмов. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. – 185 с.
3. Практикум по микробиологии / [ред. А. И. Нетрусов]. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 608 с.
4. Романенко В. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов / В. И. Романенко, С. И. Кузнецов – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
5. Сорокин Ю. И. Микрофлора грунтов Черного моря / Ю. И. Сорокин // Микробиология. – 1962. – 31. Вып. 5. – С. 899 – 903.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЧИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Веницианов Е.В.*, Щеголькова Н.М.*, Кирпичникова Н.В.*,
Лепихин А.П.**

**Институт водных проблем Российской Академии наук*

*** Камский филиал ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов», г. Пермь*

Учинское водохранилище входит в Волжскую систему водоснабжения г. Москвы и является источником питьевого водоснабжения. Площадь водного зеркала 19,3 км², максимальный объем 146 млн. м³, максимальная глубина 21,5 м. Водный режим водохранилищ практически полностью определяется перекачкой волжской воды по каналу им. Москвы из Иваньковского водохранилища. Водозабор из водохранилища производится в двух направлениях – на Северную станцию водоподготовки (ССВ) и Восточную водопроводную станцию (ВВС) по каналу.

Комплексные исследования на Учинском водохранилище в период 2011-2013 гг. организованы с целью оценки качества воды, его сезонной изменчивости и основных источников загрязнения. Исследовались гидродинамика водохранилища, временные ряды компонентов качества, состав донных отложений как потенциальных источников вторичного загрязнения. Была разработана цифровая и гидродинамическая модели водохранилища на базе ГИС.

Гидродинамическая модель Учинского водохранилища. В качестве базовой была использована двумерная (в горизонтальной плоскости) модель с использованием специализированного гидрологического пакета SMS v.10.1 американской компании AQUAVEO LLC. В ее основе лежат несколько модулей (RMA2, RMA4, FESWMS, TUFLOW и другие), которые позволяют решать различные задачи.

Модуль RMA2 решает методом конечных элементов уравнения в форме Рейнольдса для турбулентных течений, полученных из уравнений Навье-Стокса. Трение вычисляется по формуле Маннинга или Шези, учитывается турбулентная вязкость. Могут решаться как стационарные, так и нестационарные задачи [1].

Для корректного задания морфометрии рассматриваемого водного объекта были использованы материалы детальной эхолотной съемки. Обработка первичных материалов осуществлялась в программном комплексе ArcGIS v.9.3. Производилась доработка полученных векторных данных (берегов, изолиний, точек глубин водного объекта) в виде шейп-файлов. Далее производилась их конвертация во внутренний формат программы при создании модели.

Модуль RMA4 – это конечно-элементная численная модель переноса качества воды, в которой распределение концентрации по глубине предполагается одинаковым. Вычисляются концентрации для 6 консервативных или неконсервативных компонентов.

Было рассчитано время добегания загрязнения, поступившего во входной створ при реальном ветровом режиме: от Пестовской плотины до водозабора ССВ оно составляет 14 сут. 9 ч., для водозабора ВСВ – 11 сут. 20 ч.

Измерения скоростей течения проводились с интервалом 1,5 м по глубине с помощью акустического прибора «The SonTek/YSI Argonaut». Если использовать реальные модули скоростей (в интервале 0,5-10 см/с), то время добегания будет намного меньше. Объяснение этого расхождения расчетных и измеренных времен добегания заключается в том, что в водохранилище формируется несколько зон циркуляции, которые существенно снижают скорость перемещения пятна загрязнения.

Источники загрязнения. Основные источники – поверхностный смыв с водосборной площади во время интенсивных дождей и снеготаяния и приток р. Учи. В 2012 г. в период половодья на стадии подъема (с 12 по 24 апреля) был организован отбор проб воды в 3-х створах: Пестовская плотина – вход в Учинское водохранилище, Акуловская плотина – выход, р. Уча.

Наполнение Учинского водохранилища идет из Иваньковского водохранилища (через канал им. Москвы), на водосборе которого расположены 145 выпусков промышленных и коммунально-бытовых сточных вод, что сказывается на качестве вод в канале. Происходит снижение загрязненности в водохранилищах водораздельного бьефа. Однако в первой фазе половодья во всех пробах воды, поступающей из канала, наблюдались высокие концентрации марганца и тяжелых металлов, на ветви спада половодья концентрации заметно уменьшались. В загрязнении проявляется также влияние р.Учи.

Баланс консервативных химических веществ в водохранилище можно оценить по уравнению:

$$\Sigma S = S_n - S_k,$$

где S_n и S_k – привнос растворенных веществ (размерность: масса/время) к начальному створу водохранилища и вынос через его замыкающий створ; ΣS – невязка, т.е. изменение содержания компонента (та же размерность), которое может быть как положительным, так и отрицательным.

Расчеты по данным 2010-2013 гг. показывают, что для большинства консервативных компонентов в период половодья значения ΣS – положительные, что говорит об их накоплении в водохранилище, в межень значения ΣS – отрицательные, т.е. происходит их вымывание из водоема. Наиболее значительные относительные значения невязки в период половодья отмечаются для Mn, Fe, Zn, Sr, Ba.

В воде водохранилища присутствует большое число неорганических веществ, включая такие токсичные химические элементы, как алюминий, свинец, барий, висмут, кадмий, сурьма, и потенциально токсичные – рубидий, стронций, цирконий, серебро, галлий. Было также обнаружено в общей сложности 34 органических соединения, среди которых бензо(а)пирен, витамин Е, холестерол, бета-ситостерол, присутствие которых в питьевой воде представляет потенциальную опасность для здоровья. С использованием компьютерных технологий и баз данных были выявлены органические

соединения, входящие в состав лекарственных препаратов или обладающие фармакологической активностью.

Наиболее значимым загрязняющим веществом является марганец: на протяжении всего половодья его концентрация превышала значение ПДК_{рх} (0,01 мг/л) до 20 и более раз.

В придонном слое воды содержание железа и марганца в растворенном виде ничтожно мало. В растворенном виде там обнаружены только кобальт, никель, медь (из исследованных нами).

Максимальное содержание растворенного марганца – только в поровых водах. При выходе в кислород-содержащую среду ионы железа и марганца меняют валентность и сорбируются на взвеси. Следовательно, марганец и железо переносятся в значительной степени за счет перемещения взвеси.

Донные отложения (ДО). Мощность илов составила от 48 до 72 см. Основное внимание уделялось анализу тяжелых металлов (ТМ). Они обладают высокой способностью к различным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям. Многие из них имеют переменную валентность и соответственно растворимость, на что влияют окислительно-восстановительные процессы.

Проводился отбор проб донных отложений трубкой «ГОИН». Для изучения форм ТМ в твердом скелете использовался метод химического фазового анализа. Проводилась последовательная обработка образцов донных отложений серией растворов: водная вытяжка выделяет слабо связанные с минеральным каркасом формы, например, коллоидные; ацетатно-аммонийная вытяжка – связанные формы по механизму ионного обмена; азотно-кислая вытяжка – связанные формы по механизму адсорбции на минеральных частицах и гидраксидах.

Металлы в ДО можно разделить на 3 группы. В группу 1 входят металлы, жестко встроенные в кристаллическую структуру ДО (Li, K, Na, Ti). Для них коэффициент подвижности, равный отношению суммы подвижных форм к валовой концентрации порядка 0,01 и меньше. Валовое содержание намного больше подвижных форм.

Группа 2 состоит из металлов умеренной подвижности. Для них коэффициент подвижности лежит в интервале 0,10 – 0,20. Это V, Cr, Mg.

Группа 3 состоит из металлов высокой подвижности. Для них коэффициент подвижности более 0,30. Это Cu, Pb, Fe, Mn, Zn. При изменении окислительно-восстановительных условий в ДО они могут интенсивно поступать в водную массу. Среди них максимальной подвижностью обладают Mn и Zn.

Концентрация металлов в поровой воде превышает таковую в придонном слое воды. Например, для Mn отношение концентрации в поровой воде к концентрации в придонном слое составляет величину порядка 250. Соответственно, большой градиент направляет поток Mn из ДО в водную массу. Однако этому выходу препятствует редокс-барьер в слое ДО на границе раздела ДО – водная масса. Формированию барьера способствует наличие

растворенного кислорода в водной массе. Кислород расходуется на окисление аэробными микроорганизмами. При формировании устойчивой стратификации в водохранилище может произойти формирование аноксидной зоны у поверхности ДО, что приведет исчезновению редокс-барьера и выходу Mn в водную массу.

Из сопоставления осредненных концентраций выделенных форм обнаружено примерное соотношение концентраций соответствующих вытяжек. Например:

Mn – водная : ацетатно-аммонийная : азотно-кислая – 1 : 50 : 90,

Cu – водная : ацетатно-аммонийная : азотно-кислая – 1 : 25 : 100,

Zn – водная : ацетатно-аммонийная : азотно-кислая – 1 : 125 : 250.

Наибольшей волатильностью форм обладает марганец. Бактерии-восстановители (чаще анаэробные) используют MnO_2 вместо кислорода в процессе дыхания. В результате этого процесса образуется двухвалентный марганец, который находится в поровом слое ДО.

Данные по качеству донных отложений и содержанию ТМ в последовательных вытяжках позволили провести расчет подвижности и выявить зоны с наивысшей подвижностью элементов в ДО.

Выделены основные факторы, влияющие на:

1) *вторичное загрязнение из ДО:*

- композиционный состав донных отложений, в том числе содержание органического вещества в донных отложениях;

- наличие вертикального градиента окислительно-восстановительных условий (редокс-барьер), так как именно в этих условиях происходит переход марганца из ДО в воду;

2) *распространение ЗВ, поступивших из ДО, по водохранилищу:*

- наличие поступательного горизонтального течения вне зон циркуляции;

3) *возможность управления качеством воды в водохранилищах:*

- наличие зарослей высшей водной растительности (ВВР);

- глубина залежей ила и содержание органического вещества в ДО;

- «пересечение» зон вторичного загрязнения с зонами поступательного течения.

Были выбраны показатели, позволяющие оценить процессы вторичного загрязнения и зоны, пригодные для мелиорации в Учинском водохранилище. Этапы оценки:

1. Зонирование водохранилища по глубинам: менее 1,5 м, 1,5-7 м, более 7 м. Эти показатели дают оценку площадей возможной фито-мелиорации и стратификации по кислороду: 1,5 м – это критическая глубина, более которой не распространяются прибрежные макрофиты; 7 м – глубина, более которой в водохранилище формируется слой с недостатком кислорода в придонном слое.

2. Оценка вертикального градиента содержания кислорода, выраженного по разнице между содержанием кислорода в придонном и поверхностном слое в отношении к содержанию кислорода в поверхностном слое (%). Путем прямых замеров выявлено наличие и размеры бескислородной зоны в придонном слое.

Кроме того, это позволяет оценить вклад фотосинтеза в обогащение воды кислородом для мелководных зон с растительностью.

3. Оценка вертикального градиента температуры, выраженного по разнице между температурами поверхностного и придонного слоев в отношении к температуре поверхностного слоя (%). Если на глубинах более 7 м отсутствует температурный градиент, это свидетельствует о перемешивании верхних и нижних слоев за счет постоянных транзитных течений.

4. Оценка вертикального градиента электропроводности, выраженного по разнице между электропроводностью в придонном и поверхностном слое в отношении к электропроводности в поверхностном слое (%). Градиент электропроводности характеризует различие качественного состава воды в нижнем и верхнем слое воды. Этот показатель косвенно также является критерием перемешивания воды: градиент, близкий к нулю, свидетельствует о перемешивании слоев. Этот показатель должен был выделять потенциально «транзитные» зоны загрязняющих веществ.

5. Оценка содержания органического вещества в донных отложениях. Отмечена следующая особенность для бассейна р. Москвы: при содержании органического вещества в ДО менее 7 % происходит накопление металлов в ДО, более 7 % – вымывание ТМ из ДО [2].

На основе этих показателей разработан алгоритм анализа картографического материала для выявления наиболее опасных по вторичному загрязнению зон (их расположение и площадные оценки), а также зон, нуждающихся в мелиоративных мероприятиях.

Были выделены следующие зоны водохранилища:

- 1) с максимальным содержанием ОВ, максимальной глубиной и максимальным по модулю градиентом по кислороду – с высокой вероятностью вторичного загрязнения (31% площади водного зеркала Учинского водохранилища);
- 2) с максимальными скоростями и нулевым градиентом по электропроводности – с высокой вероятностью транзитного перемещения загрязняющих веществ в виде взвешенных частиц (22%).

Выполнена оценка площадей этих зон:

– зоны, потенциально опасные по загрязнению от донных отложений, составляют около 31%.

– зоны, благоприятный для проектов фито-мелиорации, – 5,0 % площади.

Работа выполнялась при поддержке гранта Российского научного фонда в рамках проекта "Новые факторы загрязнения водных объектов и меры по снижению его негативного воздействия на качество вод" № 14-17-00672.

Список литературы

1. Веницианов Е.В., Лепихин А.П., Кирпичникова Н.В. Разработка гидродинамической модели и модели распространения загрязнений равнинного водохранилища (на примере Клязьминского водохранилища). – Водное хозяйство России. 2013. № 2. С. 96-107.

2. Щеголькова Н.М., Веницианов Е.В. Охрана загрязненной реки: интенсификация самоочищения и оптимизация водоотведения. М.: РАСХН., 2011. – 388 с.

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕК ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА

Воробьева Т.И., Реутова Т.В., Гущина Л.П., Жинжакова Л.З., Чередник Е.А.
ФГБУ «Высокогорный геофизический институт», Нальчик, vgikbr@yandex.ru

Территория предгорной части Центрального Кавказа по природным условиям является одним из наиболее благополучных в экологическом отношении районом. Водные объекты представлены реками ледникового и родникового питания, берущими начало на северных склонах гор. В долинах рек расположены как крупные населенные пункты, имеющие сельскохозяйственное направление (Баксан, Чегем), так и города с развитой промышленностью (Прохладный, Терек, Нальчик). В связи с наблюдаемой в настоящее время в Северо-Кавказском регионе тенденцией к самообеспеченности населения сельскохозяйственной продукцией и некоторому оживлению промышленного производства возникают проблемы бессистемного сброса непосредственно в реки неочищенных сточных вод и стоков с бытовых свалок, организованных в водоохранной зоне по берегам рек практически в каждом населенном пункте.

При этом наблюдающиеся глобальные изменения климата, вызывающие перераспределение осадков по всему миру, с 2005-2006 годов на Северном Кавказе заметно влияют на комплекс эрозийно-аккумулятивных процессов, что ведет к изменению сложившегося годами биогенного природного равновесия в речных водах. В связи с тем, что реки являются основными источниками чистой воды и одновременно главными коллекторами и транспортерами всякого рода загрязняющих веществ (ЗВ), своевременное выявление опасных экологических ситуаций является одной из насущных проблем.

В данной работе проведена оценка загрязненности воды рек Центрального Кавказа, в том числе путем сравнения рассчитанных коэффициентов комплексности загрязнения (К) и УКИЗВ согласно требований [3]. Для расчетов были использованы результаты режимных наблюдений за уровнями концентраций микропримесей в воде 13 рек Центрального Кавказа в двух постоянных створах в течение 2005-2014 годов [1]. Первые створы располагались в зоне перехода от эрозионно-денудационных зоны к аккумулятивной (предгорная зона, створ 1), вторые – в устьевой зоне (створ 2), а по р.Терек – после водосбора рек КБР.

Анализ накопленных за десятилетие данных о концентрациях одиннадцати примесей показал, что по совместному содержанию микропримесей тяжелых металлов и минеральных форм азота отдельные ледниковые реки оценивались как «загрязненные», неледниковые – как «сильно загрязненные», что, по-видимому, обуславливалось наложением на природные уровни загрязнений антропогенного характера. Из общего спектра загрязняющих веществ наибольшую опасность представляли Mo, Pb, Zn, V, NO₂⁻, NH₄⁺. В зимнюю межень практически в воде всех рек концентрации Ni, Cr, V фиксировались ниже предела определения, других примесей – от «следовых» значений до уровней больше ПДК. В летние дождевые паводки концентрации отдельных ингредиентов достигали 2-10 ПДК, причем в реках с ледниковым питанием превыше-

ния ПДК тяжелых металлов встречались чаще и были в 1,5-3 раза выше, чем в неледниковых реках. Отмечено систематическое загрязнение воды рек Баксан, Малка, Куркужин Мо в дождевые паводки в период 2006-2009 годы. Концентрации Zn до 6 ПДК были характерны для воды рек Черек, Терек, Малка в 2005-2008 годы. В 2012-2013 годы такое же загрязнение воды Zn наблюдалось в реках Терек, Баксан, Куркужин в дождевые паводки, что, возможно, было вызвано поверхностным стоком с «хвостохранилищ» в районе г. Тырнауз. Максимальная концентрация Zn , зафиксированная в 2013 году, составляла 117 ПДК в воде р. Терек, что, скорее всего, было связано с залповыми сбросами сточных вод предприятиями цветной металлургии РСО Алания. Превышение ПДК Pb в воде рек с ледниковым (Терек, Баксан, Черек) и неледниковым питанием (Урвань, Куркужин, Подкумок) в 2006-2008 годы и в дождевые паводки 2012-2013 годы, по-видимому, связано с проведением основательных берегоукрепительных работ.

Концентрации неорганических форм азота, наоборот, в зимнюю межень были выше, чем в летний период, и изменялись бессистемно. Замечено, что в водах рек с ледниковым питанием содержание NH_4^+ в летний дождевой паводок систематически составляло 2-3 ПДК, что, по-видимому, обусловлено низкой температурой воды. В реках неледникового питания также наблюдалось превышение ПДК, к 2013 году достигшее 5 кратного увеличения. Исключением являются реки Терек и Куркужин, где уровень концентраций NH_4^+ в воде фиксировался выше ПДК и в зимнюю межень. В зимнюю межень прослеживалось явное загрязнение ледниковых рек NO_2^- , а в водах рек Терек и Урух повышенные концентрации NO_2^- наблюдались и в дождевой паводок. Из неледниковых рек особенно выделялись загрязнением воды Урвани и Куркужина в период 2005-2010 годы. Заметим, что содержание NO_3^- во всех неледниковых реках было в 3-5 раз выше, чем в ледниковых реках, что, видимо, обусловлено температурным режимом вод. Систематическое загрязнение воды NO_3^- прослеживалось только в двух реках неледникового питания (Куркужин и Подкумок).

Несмотря на то, что традиционными являются оценки загрязненности поверхностных вод по индивидуальным компонентам, для отражения общего характера и степени загрязненности рек желательно использовать комплексные оценки, хотя они и представляют собой довольно разнородную систему методов различной степени формализации.

В данной работе однозначная оценка степени загрязнения определялась по совокупности загрязняющих веществ. В качестве норматива использовали ПДК вредных веществ для водных объектов рыбохозяйственного назначения [2]. На первом этапе проводился детальный покомпонентный анализ химического состава воды, включающий оценку повторяемости превышения уровня ПДК любой микропримесью. На втором этапе расчета использовался одновременный учет полученных оценочных составляющих каждой из 11 микропримесей [3]. Использовались следующие показатели: K (%) – коэффициент комплексности загрязненности воды каждой реки, рассчитываемый ежегодно; α – повторяемость случаев загрязненности; КИЗВ – комбинаторный индекс загрязненности

воды в двух створах; УКИЗВ – удельный комбинаторный индекс соответственно двум фазам водного режима за 10-летний период. Расчеты выполнялись по однотипному набору показателей загрязненности (Cr, Ni, Mo, Mn, Zn, Pb, Ag, V, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+).

Детальный анализ значений К показал, что в зимнюю межень вода рек Центрального Кавказ загрязнена 1-3 ингредиентами, в дождевые паводки – 6-7 компонентами. Значения коэффициента К в воде рек в период 2005-2014 годов отмечались в зимнюю межень в пределах от 0 до 45,5%, составляя в среднем 22,7%, в летний период – от 0 до 72,7%, составляя в среднем 34,5%. В водах рек с ледниковым питанием коэффициент вариации v составлял $0,6 \div 3,2$, в неледниковых реках $0,2 \div 1,1$. Значение $v > 1$ свидетельствовало о том, что в воде отдельных рек фиксировались всплески загрязнений, в 1,5-3 раза превышающие средние значения и в основном связанные с увеличением концентраций NO_2^- и NH_4^+ .

Результаты расчета показателей загрязненности в двух створах, выявленные приоритетные ЗВ и их повторяемость в каждой из 13 рек Центрального Кавказа, представлены в таблице. В зимнюю межень максимальные значения КИЗВ составили 27,9 в ледниковых и 26,5 баллов неледниковых реках. В летние дождевые паводки КИЗВ увеличиваются до 40,9 и 50,7 баллов соответственно. При этом доля вклада в загрязнение отдельными ингредиентами увеличивалась как за счет уровня превышения ПДК, так и за счет повторяемости случаев загрязнения. Критерием отнесения компонента к приоритетным ЗВ нами был выбран $\text{ИЗВ} \geq 5$. Как видно из данных таблицы 1, наибольший вклад в загрязнение почти всех объектов с повторяемостью 70-100% вод вносили NO_2^- и NH_4^+ . Загрязнение вод Mn, Zn, Pb, V характерно для ледниковых рек в основном в летние паводки. Сопоставление приоритетных ЗВ выявило путь загрязнения рек Мо от р. Баксан, протекающей в районе Тырныаузского вольфрамово-молибденового месторождения, до замыкающих створов на р. Малка, куда впадает р. Баксан, и р. Куркужин, куда вода р. Баксан попадает по ирригационной системе. Также наблюдалось неустойчивое загрязнение Мо р. Шалушка, один из притоков которой проходит вдоль территории завода «Гидрометаллург». В классе «грязные воды» зафиксировано максимально 6 ингредиентов.

Уровни загрязненности воды рек оценивались по УКИЗВ и его изменению от створа к створу. Как следует из расчетных данных, диапазон значений УКИЗВ составлял $0,21 \div 4,32$, при этом в ледниковых реках в зимнюю межень (I) – $0,21 \div 2,53$, в дождевые паводки (II) – $1,69 \div 3,72$; в неледниковых – $0,40 \div 2,35$ и $0,49 \div 4,32$ соответственно фазам водного режима. Максимальные из найденных значений УКИЗВ соответствовали классу 4а - «грязные» и фиксировались в воде рек Терек, Малка в дождевые паводки. Отметим, что УКИЗВ отдельных рек имеют тенденцию систематически увеличиваться к устью в дождевые паводки, достигая уровня 4 – «грязная», что прослеживается в воде рек ледникового и неледникового питания.

Таблица 1 – Показатели загрязненности вод рек Центрального Кавказа, 2005-2014 годы

Река	Фаза водн. реж.	Приоритетные ЗВ		УКИЗВ		Изменение УКИЗВ, %	Класс качества
		Створ 1	Створ 2	Створ 1	Створ 2		
Малка	I	-	NO ₂ ⁻ (4)	0,26	1,07	312	1-усл. чист.
	II	V(4), Ni (2)	Mo(5), V(4), NH ₄ ⁺ (5)	2,48	3,48	40	4а-гряз.
Терек	I	Zn(3), NO ₂ ⁻ (6), NH ₄ ⁺ (6)	NO ₂ ⁻ (7), NH ₄ ⁺ (7)	2,53	1,77	-30	3а-загряз.
	II	Mn(6), Zn(6), Pb(4), V(3)	Zn(3), Pb(3), V(5), NO ₂ ⁻ (4), NH ₄ ⁺ (4)	3,72	3,61	-3	4а-гряз.
Баксан	I	Mo(5)	NO ₂ ⁻ (4)	0,74	1,20	62	2-сл. загряз.
	II	Mo(7), Zn(3)	Mo(4), Zn(4)	1,94	2,36	22	3а-загряз.
Черек	I	-	NO ₂ ⁻ (6), NH ₄ ⁺ (5)	0,21	1,47	600	2-сл. загряз.
	II	Zn(5), V(3)	Zn(4), V(4), NH ₄ ⁺ (5)	1,69	3,36	99	3б-оч. загряз.
Чегем	I	-	-	0,62	-	-	1-усл. чист.
	II	Mn(2), V(6)	-	1,95	-	-	2-сл. загряз.
Ардон	I	-	-	0,45	-	-	1-усл. чист.
	II	Mn(3), Zn(3)	-	1,93	-	-	2-сл. загряз.
Урух	I	-	-	0,48	0,47	-2	1-усл. чист.
	II	Zn(2)	Zn(3)	0,93	1,36	46	2-сл. загряз.
Куркужин	I	NO ₂ ⁻ (7), NO ₃ ⁻ (7), NH ₄ ⁺ (6)	-	2,35	1,71	-27	3б-оч. загряз.
	II	Zn(3), V(2), NO ₂ ⁻ (9), NH ₄ ⁺ (6)	Mo(4), V(5), NO ₂ ⁻ (4), NH ₄ ⁺ (5)	4,32	4,04	-6	4а-грязн.
Урвань	I	-	NO ₂ ⁻ (6), NH ₄ ⁺ (7)	1,56	2,16	38	3а-загряз.
	II	Zn(3)	NO ₂ ⁻ (10), NH ₄ ⁺ (7)	2,70	3,15	17	3б-оч. загряз.
Шалушка	I	NH ₄ ⁺ (2)	NH ₄ ⁺ (5)	0,65	1,24	91	1-усл. чист.
	II	-	Mo(2), V(2), NH ₄ ⁺ (5)	0,52	2,76	431	3а-загряз.
Нальчик	I	-	NH ₄ ⁺ (3)	0	1,09	-	1-усл. чист.
	II	Zn(3), NH ₄ ⁺ (6)	NH ₄ ⁺ (5)	2,23	1,14	-49	3а-загряз.
Подкумок	I	-	NO ₂ ⁻ (4), NO ₃ ⁻ (9), NH ₄ ⁺ (2)	0,40	2,41	503	3а-загряз.
	II	-	NO ₂ ⁻ (2), NO ₃ ⁻ (5)	0,49	1,81	269	2-сл. загрязн.
Лескен	I	-	-	0,45	0,57	27	1-усл. чист.
	II	-	Mn(2), NH ₄ ⁺ (3)	0,67	1,34	100	2-сл. загряз.

Анализ значений УКИЗВ показал, что в зимнюю межень в ледниковых реках вода относилась к классу «условно чистая» и «слабо загрязненная». Исключение составлял Терек, где вода оценивалась как «загрязненная». В неледниковых реках в 50 % случаев вода оценивалась как «загрязненная». В летний период загрязнение воды всех рек увеличивалось как за счет роста концентраций микропримесей, так и за счет добавления новых ЗВ, переводя воды в следующий класс – «грязные», что прослеживается как в ледниковых реках, так и в неледниковых. В обе фазы водного режима классу качества 4«а» систематически соответствовала вода рек Терек, Малка, Куркужин. Как видно из таблицы,

уровни загрязненности воды рек в предгорной части и в устьевой зоне могли повышаться или понижаться. В основном в предгорной части значения УКИЗВ меньше, чем в устьевой зоне. Зафиксированное его увеличение на 400 % – 600 % (Черек, Шалушка, Подкумок) свидетельствует об антропогенном загрязнении вод в равнинной части территории, где сосредоточены населенные пункты. Отрицательные изменения УКИЗВ в водах рек Терек, Куркужин, Нальчик свидетельствуют как о самоочищении рек в зимнюю межень, так и о разбавлении воды в летний период.

Отметим, что в последние годы 10-летнего периода наблюдается тенденция снижения уровня концентраций микропримесей, и к настоящему времени в зимнюю межень к «условно чистой» относится вода 9 из 13 рек (69%), в летний период загрязнение возрастает, и вода рек классифицируется как «слабо загрязненная» лишь в 38% случаев.

Анализ загрязненности воды рек по УКИЗВ подтвердил результаты оценки загрязнения рек Центрального Кавказа, проводимого нами ежегодно путем сравнения уровней концентраций с ПДК с учетом числа веществ-загрязнителей. Однако, использование расчетного метода позволяет более четко определять класс качества воды. Согласно обоим способам оценки загрязненности воды к настоящему времени к наиболее экологически благополучным можно отнести реки Урух, Ардон, Чегем, Лескен; к систематически загрязненным относится вода рек Терек, Куркужин, Урвань.

Наиболее вероятным источником поступления минеральных форм азота являются смывы бытовых свалок, промышленные сточные воды со спиртопроизводящих предприятий, АЗС и фермерских хозяйств, и это вызывает беспокойство, так как биогенные соединения приводят к эвтрофированию вод.

Список литературы

1. Исследование содержания токсичных загрязняющих веществ в водах рек Центрального Кавказа. Воробьева Т.И., Гущина Л.П., Жинжакова Л.З., Реутова Т.В., Чередник Е.А. // Труды ВГИ. 2013. Вып. 97. С. 103-115.
2. Перечень рыбохозяйственных нормативов ПДК и ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды, водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
3. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. – СПб.: Гидрометеиздат, 2002. 49 с.

ОЦЕНКА ЭМИССИИ МЕТАНА ВОДНЫМИ ОБЪЕКТАМИ РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Гарькуша Д.Н.*, Фёдоров Ю.А.*, Тамбиева Н.С.***, Калманович И.В.*,
Крукиер М.Л.*

**Институт наук о Земле Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, gardim1@yandex.ru*

***Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону*

На современном этапе развития цивилизации одной из актуальных экологических проблем является глобальное изменение климата. Климатическая система Земли включает атмосферу, гидросферу, биосферу и литосферу. Параметрами состояния климатической системы являются температура, атмосферные осадки, атмосферная и почвенная влага, снежный покров, протяженность континентального и морского льда, уровень моря, экстремальные метеорологические явления, циркуляция между атмосферой и океаном, характеристики среды обитания растений и животных.

Климат Земли был всегда изменчив. Для него характерны как коротко, так и долговременные перманентные колебания от десятилетий до тысяч и даже миллионов лет. С начала промышленной революции (примерно с 1850 г.) изменение климата происходит ускоренными темпами, что связывается, в основном, с деятельностью человека. Все глобальные и региональные экологические проблемы напрямую или косвенно связаны между собой и с изменением климата. Основной причиной наблюдаемых климатических пертурбаций, по мнению большинства ученых, является увеличение содержания в атмосфере Земли парниковых газов (диоксид углерода, метан, закись азота, галоидуглероды, в том числе хлорфторуглеродные), среди которых вторым по значимости является метан. Некоторые исследователи относят к ним и пары воды. Все эти газы, за исключением техногенных, имеют естественное происхождение. Как известно, природная составляющая этих газов содержится в атмосфере не превышает 1 %. Однако, этого достаточно, чтобы создать «естественный парниковый эффект», который позволяет сохранять на планете температуру примерно на 30 °С выше той, которая была бы в случае его отсутствия. Это исключительно важно для земной жизни в той форме, в которой она существует [3]. Подчеркнем, что авторы не являются приверженцами какого-либо одностороннего подхода к объяснению причин глобального изменения климата и стоят на позиции, согласно которой этот феномен рассматривается как отклик глобальной экосистемы Земли на аддитивное однонаправленное воздействие на неё природных и антропогенных факторов и процессов [4, 7].

Вклад России в изменение газового баланса атмосферы остается дискуссионным. Основное противоречие заключается в подходах к расчетам эмиссионных и стоковых потоков парниковых газов. Для РФ глобальное потепление климата несет в себе не только отрицательные, но и положительные эффекты. При этом оценки общего сальдо, крайне противоречивы. В основном это связано с некорректными прогностическими экологическими и экономическими оценками [8]. Гидросфера является не только поглотителем метана, буфером, но и его источником. Как показано в работах [1, 2, 6, 7, 9 и др.] основным источником современного биогенного метана в гидросфере служат донные отложения, из которых газ,

проходя через водную толщу, выделяется в атмосферу. При благоприятном развитии углеродного рынка в РФ (торговля квотами на выбросы парниковых газов) возникнет необходимость проведения дифференцированной оценки природной и антропогенной эмиссии метана наземными и водными экосистемами на различных уровнях – от регионального до межгосударственного. Таким образом, изучение распределения концентраций и оценка потоков метана в гидросфере Земли на глобальном, региональном и локальном уровнях имеет не только научное, но и прикладное значение.

Основной целью настоящего исследования является оценка суммарной эмиссии метана в атмосферу водными объектами Ростовской области. Для достижения цели авторами на основе литературных источников и собственных картографических измерений установлена площадь водоёмов и водотоков, расположенных в пределах области, собраны и обобщены опубликованные и оригинальные данные авторов по концентрациям метана в их водной толще, для каждого водного объекта рассчитаны потоки метана с их поверхности в атмосферу.

Расчет основных морфологических характеристик (длина, ширина, площадь) и потоков метана с поверхности водоёмов и водотоков (Таганрогский залив, Цимлянское водохранилище, реки Дон, Северский Донец и др.), расположенных в пределах нескольких субъектов Российской Федерации и сопредельных государств, производился только для акваторий водных объектов, находящихся в границах Ростовской области.

Для определения эмиссии метана в атмосферу использована широко известная отечественным и зарубежным ученым, занимающимся данной проблематикой, формула, которая получена авторами [1, 9] на основе серии натурных замеров потоков метана камерным методом на различных водных объектах Ростовской области (рр. Дон, Темерник, Мертвый Донец и Таганрогский залив). Данная формула, аппроксимирующая зависимость между концентрацией метана в поверхностном слое воды и его потоком в атмосферу, показала свою универсальность и адекватность также на примере водно-болотных ландшафтов Архангельской [6] и Псковской областей [7] и очистных сооружений Ростовской станции аэрации [2].

Уравнение регрессии, аппроксимирующее зависимость между концентрацией метана в поверхностном слое воды и его потоком в атмосферу, имеет следующий вид:

$$\lg F_{\text{CH}_4} = 0.8763 \cdot \lg C_{\text{CH}_4} + 3.7384 \quad (r = 0.72; n = 65; P < 0.01),$$

где $\lg F_{\text{CH}_4}$ – логарифм потока метана из воды в атмосферу, нл/м² сутки;
 $\lg C_{\text{CH}_4}$ – логарифм концентрации метана в воде, нл/дм³.

Содержание метана в воде водных объектов Ростовской области изменяется в пределах от 0,48 до 2445,7 мкл/л, в среднем составляя 52,1 мкл/л (таблица 1). Максимальные содержания метана наблюдаются в воде рек Темерник (в среднем 186,4 мкл/л), Глубокая (157,3 мкл/л), Мертвый Донец (91,2 мкл/л), Кизитеринка (84,6 мкл/л), Морской Чулек (90,4 мкл/л) и протоки Аксай (73,5 мкл/л), что обусловлено, главным образом, сбросом в эти водотоки промышленно-бытовых и хозяйственных сточных вод, содержащих лабильные органические вещества, которые при последующем разложении до более простых веществ (Н₂, СО₂,

ацетат, метанол, формиат, метиламины) могут быть использованы метанобразующими археями для генерации метана [9].

Таблица – Содержание метана в воде и его потоки в атмосферу с поверхности водных объектов Ростовской области

Водный объект	Площадь, км ²	Содержание CH ₄ в воде, мкл/л *	Поток CH ₄	
			мкг/м ² в сутки	на всю площадь, м ³ в сутки
Таганрогский залив в пределах области	2480	0,72-113,1 (10,3)	12587,7	44596,4
Итого по рекам	205	2,5-2445,7 (55,7)	54665,2	58212,8
Итого по озерам	353	3,4-360,0 (42,3)	41628,3	6445,5
Итого по водохранилищам	1922	0,48-231,8 (39,0)	37433,8	28029,3
Итого по водным объектам в целом	4960	0,48-2445,7 (52,1)	51762,9	137284,0
* – приведены пределы изменения и средние (в скобках) содержания метана в воде				

Среди водоёмов максимальными концентрациями метана в воде характеризуются такие озера как Атаманское (среднее содержание – 89,3 мкл/л) и Пелёнкино (62,2 мкл/л), пруд вблизи Ростовской АЭС (115,0 мкл/л).

В среднем наиболее высокие концентрации метана характерны для рек (55,7 мкл/л), несколько меньшие – для озёр (42,3 мкл/л) и водохранилищ (39,0 мкл/л). Минимальные концентрации газа установлены в воде Таганрогского залива (в среднем 10,3 мкл/л), что связано, главным образом, с уменьшением скорости продукции метана в верхних горизонтах донных отложений, вследствие перехода от пресноводной структуры зональности микробиологических процессов в донных осадках к морской [1, 9].

Расчеты (по средним концентрациям CH₄) показали, что суммарная эмиссия метана водными объектами Ростовской области составляет 137,3 тыс. м³ в сутки (или 96,1 тонн/сутки, или 0,035 Тг в год. В данную величину наибольший вклад вносят реки – 42 % и Таганрогский залив – 33 %, на водохранилища и озера приходится 20 % и 5 % соответственно.

Наибольший вклад в суммарную эмиссию метана реками вносят рр. Дон (9 %), Сал (3 %) и Северский Донец (2 %), озерами – оз. Маныч-Гудило (97,5 %), водохранилищами – Цимлянское и Пролетарское водохранилища (55 % и 30 % соответственно).

Согласно опубликованной ранее оценке [5], общая эмиссия метана природными и антропогенными источниками Ростовской области составляет 458 млн. м³ в год. Доминирующий вклад по данным оценкам вносят свалки ТБО (30,8 %), угольные шахты (25,5 %), очистные сооружения канализации городов и поселков (13,2 %) и животноводство (13,1 %). На водные экосистемы приходится 75,4 млн. м³ в год (16,5 %) или около 207 тыс. м³ в сутки, что в 1,5 раза больше рассчитанной в данной работе величины.

Более низкие величины суммарной эмиссии метана, полученные в настоящей работе, обусловлены тем, что расчет потоков производился только для акваторий водных объектов, находящихся в пределах Ростовской области, а в ранее опубликованной работе [5] расчет потоков для Таганрогского залива, Цимлянского водохранилища, рек Дон и Северского Донца велся с учетом всей площади их

акватории. Помимо этого, в настоящей работе расчет потоков метана проводился индивидуально для каждого водного объекта, в то время как в ранее опубликованной работе, выполнен более обобщенный расчет. Поэтому, приведенная в данной работе оценка эмиссии метана является более точной.

Таким образом, проведенные исследования показали, что концентрация метана в воде водных объектов Ростовской области варьирует в пределах от 0,48 до 2445,7 мкл/л, в среднем составляя 52,1 мкл/л. Максимальные измеренные концентрации газа в воде среди рек Ростовской области наблюдаются в реках Темерник, Глубокая и Мертвый Донец, среди озер – оз. Атаманское и оз. Пеленкино. Среднее содержание метана для рек Ростовской области составляет 55,7 мкл/л, для озер – 42,3 мкл/л, для водохранилищ – 39,0 мкл/л. Минимальные концентрации (в среднем 10,3 мкл/л) характерны для вод Таганрогского залива. Появление экстремально высоких концентраций метана в водных объектах является следствием антропогенного загрязнения. Суммарная эмиссия метана водными объектами Ростовской области составляет около 137 тыс. м³ в сутки или 11 % от общей эмиссии природными и антропогенными источниками области. Наибольший вклад вносят реки (42 %) и Таганрогский залив (33 %), вклад водохранилищ и озер составляет 20 % и 5 % соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5548.2014.5, проектов №№ 1334, 5.1848.2014/К.

Список литературы

1. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в устьевой области реки Дон. Ростов-н/Д-Москва: ЗАО «Ростиздат», 2010. 181 с.
2. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Плигин А.С. Эмиссия метана на основных этапах технологического цикла очистки сточных вод канализации Ростовской станции аэрации (по экспериментальным данным) // Метеорология и гидрология. 2011. № 7. С. 40-48.
3. Руководство к публикации МГЭИК «Изменение климата 2001: Смягчение последствий». Перевод с англ. ЮНЕП М.: АНО ЦМП. 27 с.
4. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Крукиер М.Л. Температура и ее влияние на эмиссию метана из водных объектов (по результатам экспериментального и математического моделирования) // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. 2012. № 6. С. 99-101.
5. Фёдоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Трофимов М.Е. Метан городских агломераций и его вклад в общую эмиссию (на примере Ростовской области) // Труды 3-й Междун. научной конф. «Экологические и гидрометеорологические проблемы больших городов и промышленных зон. СПб.: РГГМУ, 2005. С. 51-52.
6. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Хромов М.И. Эмиссия метана с торфяных залежей Иласского болотного массива Архангельской области // Изв. РГО. 2008. Т. 140. Вып. 5. С. 40-48.
7. Фёдоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Шипкова Г.В. Эмиссия метана торфяными залежами верховых болот Псковской области // География и природные ресурсы. 2015. №1. С. 88-97.
8. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Бэллинджер О.Ю. Экологический аудит и сертификация. Учебник // Ростов-на-Дону: Дониздат, 2014. 181 с.
9. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. 2-е изд., перераб. и доп. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2007. С. 179-230.

ТРАНСФОРМАЦИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ МАТЕРИКОВОЙ ЧАСТИ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

Даниленко А.О.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi6@aanet.ru

Российская Арктика представляет собой комплекс уникальных природных территорий, на которых сосредоточены огромные запасы минеральных, био- и энергоресурсов. Однако в силу суровых природно-климатических условий и низкого потенциала самоочищения Арктика является крайне уязвимым регионом для хозяйственной деятельности. Вследствие этого сохранение и защита природной среды Арктики лежат в основе Концепции её устойчивого развития и, несомненно, являются одним из приоритетных направлений государственной политики [1].

Следует отметить, что в настоящее время существует множество противоречивых мнений о том, какие территории относить к Арктике. При всем многообразии подходов к выделению её южной границы, физико-географический подход, использующий границу тундровой геоботанической зоны, представляется наиболее удачным для решения научных задач, поскольку граница тундры интегрирует в себе больше климатологической информации, чем изолинии отдельно взятого метеорологического элемента [2]. Административный вопрос о составе Арктической зоны РФ (АЗРФ) также во многом учитывает физико-географические подходы [3].

Протяженность АЗРФ с запада на восток приводит к существенной неоднородности рассматриваемой территории по целому комплексу физико-географических характеристик. Очевидно, что приатлантические арктические ландшафты отличаются от, например, притихоокеанских. В связи с этим, территория АЗРФ в данной работе была разделена на 5 секторов с учетом основных принципов физико-географического районирования: Восточноевропейская Арктика (ВЕА, западная и восточная части), Западносибирская Арктика (ЗСА), Среднесибирская Арктика (ССА) и Северо-Восточносибирская Арктика (СВСА).

Целью данного исследования стала оценка трансформации компонентного состава водной среды речных экосистем материковой части Российской Арктики. При выборе водных объектов мы постарались максимально полно охватить каждый арктический сектор. В каждом секторе проанализированы изменения компонентного состава 9-15 водных объектов, что позволяет считать полученные выборки достаточно репрезентативными для характеристики каждого изучаемого сектора Арктики.

Материалом исследования стала многолетняя режимная гидрохимическая информация Государственной сети наблюдений за 1985-2012 гг. по содержанию в водной среде растворенного кислорода (O_2), легкоокисляемых органических веществ (ЛООВ по БПК₅), химическому потреблению кислорода (ХПК), хлоридов, сульфатов, азота аммонийного, нитритного и нитратного, соединений железа, меди, цинка, никеля, марганца, а также фенолов и нефтепродуктов.

Теоретической предпосылкой для исследования трансформации компонентного состава стало представление о том, что его изменчивость носит колебательный характер и может быть представлена в виде совокупности квазисинусоидных колебаний с различными периодами и амплитудами, обусловленными как внешними (по отношению к водоему) процессами, так и внутриводоемными явлениями [4]. Поддержание амплитуд таких колебаний в некоторых свойственных водному объекту пределах в течение длительного промежутка времени, вероятно, говорит и о стабильности функционирования речной экосистемы, а также может быть характеристикой природного уровня данного компонента в водной среде рек. Напротив, увеличение или сужение размаха амплитуд, смещение во времени выборочного среднего, вокруг которого происходят колебания, свидетельствует о том, что по данному параметру исследуемая экосистема, по всей видимости, не достигла динамического равновесия и находится в переходном состоянии.

Чтобы оценить стабильность по какому-либо гидрохимическому компоненту массив первичной информации о его концентрациях с 1985 по 2012 гг. был разбит на две выборки – до 2000 года и после. Затем с помощью критерия Уилкоксона для сравнения двух зависимых выборок оценивалась их принадлежность одной генеральной совокупности. Нулевая гипотеза состояла в том, что если обе выборки извлечены из одной генеральной совокупности, то они имеют одинаковые непрерывные функции распределения $F_1(x)$ и $F_2(x)$. В противном случае следует считать, что выборки извлечены из разных генеральных совокупностей, или, иными словами, состояние речной экосистемы по данному компоненту в новом тысячелетии отличается от такового в 1985-1999 гг.

Проведенный таким образом анализ гидрохимических данных показал, что речные экосистемы материковой части Арктики имеют индивидуальный набор стабильных с 1985 года химических компонентов и отличаются друг от друга по количеству таких стабильных показателей.

Определенную обобщенную информацию об устойчивом или переходном состоянии речных экосистем можно извлечь, подсчитав долю в процентах (W_k , %) стабильных и нестабильных компонентов для каждой реки:

$$W_k = \frac{N_{k, \text{стабильных}}}{N_{k, \text{всего}}} * 100\%$$

где, $N_{k, \text{стабильных}}$ – количество компонентов, стабильных с 1985 года,

$N_{k, \text{всего}}$ – общее количество компонентов.

Исходя из полученных данных, в различных регионах Арктики доля гидрохимических компонентов, колебания концентрации которых с 1985 года остаются стабильными, составляет до половины включенного в исследование списка ингредиентов (таблица 1). Наименьшая доля стабильных компонентов характерна для речных экосистем Северо-Востоносибирской Арктики (31 %), а наибольшая – для речных экосистем Западносибирской Арктики (50 %).

Таблица 1 – Доля стабильных с 1985 года элементов компонентного состава арктических речных экосистем

Река, пункт	W _к , %
1. Восточно-Европейская Арктика (западная часть)	
р. Териберка, 60 км Серебрянской а/д; р. Ура, с. Ура-губа	67-69
р. Патсо-Йоки, пгт. Кайтакоски; р. Патсо-Йоки, Борисоглебская ГЭС; р. Печенга, ст. Печенга; р. Печенга, п. Корзуново;	53-57
р. Кола, г. Кола; р.Лотта, устье; р.Поной, с. Краснощелье; р.Колос-Йоки, пгт.Никель; р.Вирма, с. Ловозеро	43-47
р. Нама-Йоки, пгт. Луостари; р. Луоттн-йоки, устье	33-36
р. Роста, г. Мурманск	29
р. Хауки-Лампи-Йоки, г. Заполярный	14
Среднее для региона W _к , %	46
2. Восточно-Европейская Арктика (восточная часть)	
р.Воркута, г. Воркута	67
р.Печора, г. Нарьян-Мар; р.Колва, с. Хорей-Вер; р.Адзьва, д. Харута	50-53
р.Уса, ст. Сейда	45
р.Уса, с. Адзьва	36
р.Сула, д. Коткино; р.Уса, с. Усть-Уса; р.Лая, ГМС Мишвань	17-20
Среднее для региона W _к , %	40
3. Западносибирская Арктика	
р. Енисей, г. Дудинка	87
р. Обь, г. Салехард; р. Седэ-Яха, г. Новый Уренгой	60-64
р. Правая Хетта, пгт. Пангоды; р. Таз, пгт. Тазовский; р. Советская Речка, п. Советская Речка; р. Полуй, г. Салехард	50-53
р. Таз, г. Красноселькуп; р. Ныда, п. Ныда	38-40
р. Турухан, факт. Станов Яр; р. Пур, п. Самбург	29
Среднее для региона W _к , %	50
4. Среднесибирская Арктика	
р. Хантайка, г. Снежнегорск	92
р. Норилка, устье	73
р. Лена, с. Кюсюр; р. Оленек, п. ст. Тюмети	46
р. Амбарная, устье; р. Анабар, с. Саскылах	38-40
р. Копчик-Юрэгэ, п. Полярка; р. Щучья, г. Норильск	20
Среднее для региона W _к , %	47
5. Северо-Восточносибирская Арктика	
р. Бытантай, с.Асар	64
р. Сартанг, с. Бала	55
р. Яна, п. Батагай	46
р. Яна, п. ст.Юбилейная; р.Индигирка, п.Чокурдах	33-38
р. Индигирка, п. Индигирский; р. Лена, п. ст. Хабарова; р. Алазея, п. Ан- дрюшкино	8-15
р. Колыма, п.Черский	0
Среднее для региона W _к , %	31

Можно предполагать, что чем большее число химических ингредиентов колеблется в устойчивых границах концентраций в течение длительного промежутка времени, тем с большей вероятностью можно говорить о достижении исследуемой экосистемой устойчивого динамического равновесия компонентного состава. И наоборот, чем меньшее число стабильных ингредиентов характерно для водного объекта, тем больше вероятность его пребывания в переходном неравновесном состоянии.

В пределах одного арктического сектора водные объекты демонстрируют большую или меньшую стабильность колебаний концентраций гидрохимических показателей, включенных в исследование (таблица 2)

Общую картину характерных для каждого арктического сектора спектров стабильных гидрохимических показателей можно получить, если подсчитать долю рек в процентах (W_r , %), имеющих устойчивые границы колебаний этого химического компонента:

$$W_r = \frac{N_{r, \text{стабильных}}}{N_{r, \text{всего}}} * 100\%$$

где $N_{r, \text{стабильных}}$ – количество рек, в водной среде которых колебания концентраций данного компонента стабильны с 1985 года,

$N_{r, \text{всего}}$ – общее количество рек, включенных в исследование в данном арктическом регионе.

Примем условно, что если доля рек, имеющих стабильные с 1985 года колебания концентраций по какому-либо ингредиенту, составляет 75 % и более, то это говорит о его высоком уровне стабильности в данном регионе; если доля таких рек составляет от 0 до 24% - о высокой изменчивости данного компонента в регионе.

В таком случае к компонентам водной среды арктических рек с высоким уровнем стабильности можно отнести:

- в западной части Восточно-Европейской Арктики - фенолы и нефтепродукты; в восточной части – химическое потребление кислорода, азот нитритный, фенолы, соединения цинка и марганца;

- в Западносибирской Арктике – соединения никеля; в Среднесибирской - хлориды и соединения марганца, а в Северо-Восточносибирской Арктике таких гидрохимических показателей нет.

К компонентам водной среды арктических рек с высоким уровнем изменчивости можно отнести:

- в западной части Восточно-Европейской Арктики – сульфаты, азот нитритный, соединения марганца; в восточной части – ЛООВ по БПК₅, азот аммонийный, азот нитратный, соединения железа и меди;

- в Западносибирской Арктике – хлориды и сульфаты; в Северо-Восточносибирской – сульфаты, ЛООВ по БПК₅, азот аммонийный, цинк и нефтепродукты; в Среднесибирской Арктике таких компонентов нет;

Таблица 2 - Доля водных объектов (W_r , %), имеющих стабильные концентрации исследуемых компонентов

Компонент водной среды	W_r , % БЕА (запад)	W_r , % БЕА (восток)	W_r , % ЗСА	W_r , % ССА	W_r , % СВСА
Растворенный в воде O_2	57	56	73	38	29
Хлориды	47	56	18	75	33
Сульфаты	20	67	18	50	11
ХПК	40	78	64	25	44
ЛООВ по БПК ₅	40	11	38	50	14
Азот аммонийный	67	11	64	63	11
Азот нитритный	15	78	73	50	50
Азот нитратный	33	11	73	50	33
Соединения железа	53	22	55	50	56
Соединения меди	53	17	45	38	33
Соединения цинка	71	100	27	29	0
Соединения никеля	27	0	86	0	н.д.*
Соединения марганца	21	100	38	75	н.д.
Фенолы	80	100	64	63	56
Нефтепродукты	86	0	27	38	11
* н.д. – нет данных					

Таким образом, водные объекты материковой части Арктики характеризуются качественными и количественными различиями стабильного компонентного состава их водной среды. Тем не менее, для некоторых регионов Арктики можно выделить гидрохимические показатели как с высоким уровнем временного постоянства колебания концентраций, так и те, которые в каждом регионе отличаются высокой вариабельностью.

Список литературы

1. Коньшев В. Н., Сергунин А. А. Арктика в международной политике: сотрудничество или соперничество? - М.: РИСИ, 2011. – 194с.
2. Проблемы физико-географического районирования полярных стран. Труды ААНИИ. Л.: Гидрометеиздат, 1971, т.34, с.18-36.
3. Указ Президента Российской Федерации № 296 от 2 мая 2014 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации».
4. Тушинский С.Г. Изучение динамики вод суши применительно к вопросам формирования качества воды, распространению загрязнений и охране водных ресурсов. Итоги науки и техники. – В кН.: Гидрология суши, т. 3. М.: ВИНТИ, 1978, с. 14-63.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПРИБРЕЖНЫХ НАНОСОВ И ОБРАСТАНИЙ НА ПРИМЕРЕ БУХТЫ ТРОИЦКАЯ (СЕВАСТОПОЛЬ, ЧЁРНОЕ МОРЕ)

Дорошенко Ю.В.

ФГБУН "Институт морских биологических исследований имени А.О. Ковалевского РАН", Севастополь, Россия, julia_doroshenko@mail.ru

Микроорганизмы наиболее быстро реагируют на изменения, происходящие в морской воде. Их развитие и активность находятся в прямой связи с составом органических и неорганических веществ в среде, так как микроорганизмы способны разрушать природные и антропогенные соединения. Микробиологический мониторинг не только морской воды, а также контактных зон (прибрежных наносов) и обрастаний может служить для оперативного контроля состояния прибрежных акваторий.

Выполненный анализ включает определение общего количества гетеротрофных бактерий - как показателя фоновой характеристики морской среды и численности нефтеокисляющих бактерий – показателя загрязнения нефтяными углеводородами.

Бухта Троицкая является одной из мелких бухт, входящих в систему Севастопольской бухты, которая относится к акваториям активного хозяйственного использования (рисунок 1). Основная часть Севастопольской бухты занята причальными стенками общей протяжённостью 11 км и служит гаванью для военных и гражданских судов, которые являются одним из источников загрязнения нефтепродуктами. Гидродинамической особенностью бухты является наличие антициклонической динамической структуры с конвергенцией в центре и подъёмом изоповерхностей на периферии. Это приводит к формированию квазистационарной области в центре бухты, которая оказывает влияние на динамику и распределение современных донных осадков [1].



Рисунок 1 – Схема расположения станции отбора проб
(б. Троицкая, Чёрное море)

Материалом для работы послужили пробы прибрежных наносов и обрастаний, отобранных в районе пассажирского причала в бухте Троицкая, возле которого в летний период функционирует "стихийный" пляж.

Отбор материала для микробиологических анализов производили в 2014-2015 гг. ежемесячно (). Количество микроорганизмов в пробе определяли методом предельных разведений на соответствующие питательные среды. Наиболее вероятное число микроорганизмов в единице объема рассчитывали по таблице Мак-Креди, основанной на методе вариационной статистики [2].

Численность гетеротрофных бактерий (ГТ) в обрастаниях причальной стенки составляла от $7,5 \times 10^5$ кл./г до $7,5 \times 10^6$ кл./г (рисунок 2). Численность ГТ в прибрежных наносах варьировала в более широком диапазоне значений и составляла $4,5 \times 10^4$ – $9,5 \times 10^6$ кл./г. При этом следует отметить, что в 80 % проб численность ГТ в прибрежных наносах была на порядок ниже по сравнению с обрастаниями.

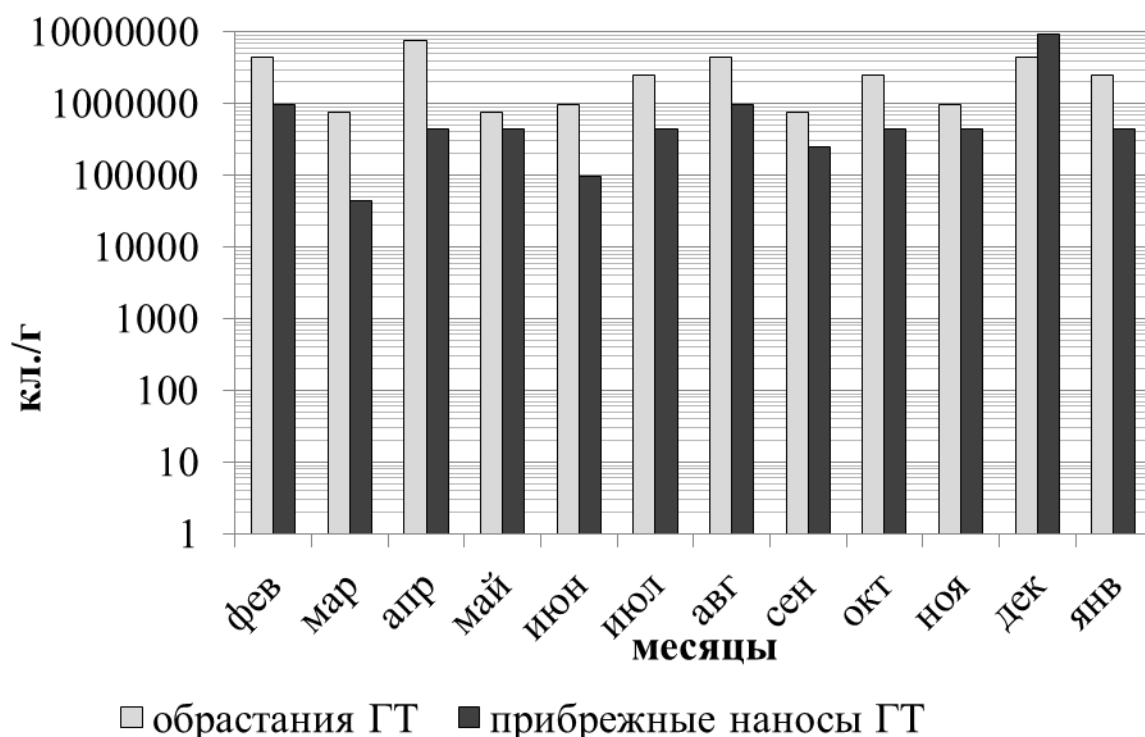


Рисунок 2 – Динамика численности гетеротрофных бактерий в обрастаниях и прибрежных наносах

Нефтеокисляющие бактерии (НО) были определены в 100 % проб (рисунок 3). Численность НО за весь период исследования значительно изменялась, как в прибрежных наносах, так и в обрастаниях. Изменения составляли от единичных клеток до тысяч.

Для прибрежных наносов диапазон численности составил $1 - 2,5 \times 10^4$ кл./г, а для обрастаний – $45 - 2,5 \times 10^4$ кл./г.

Следует отметить, что начиная с августа 2014 г, происходило постепенное увеличение численности НО в прибрежных наносах, что не было замечено ранее [3, 4]. Кроме того, максимальные значения приходились на зимние месяцы, причем они были всего на порядок ниже численности ГТ в прибрежных наносах. Также при визуальных наблюдениях за состоянием прибрежной полосы в период отбора проб отмечали радужные нефтяные плёнки.

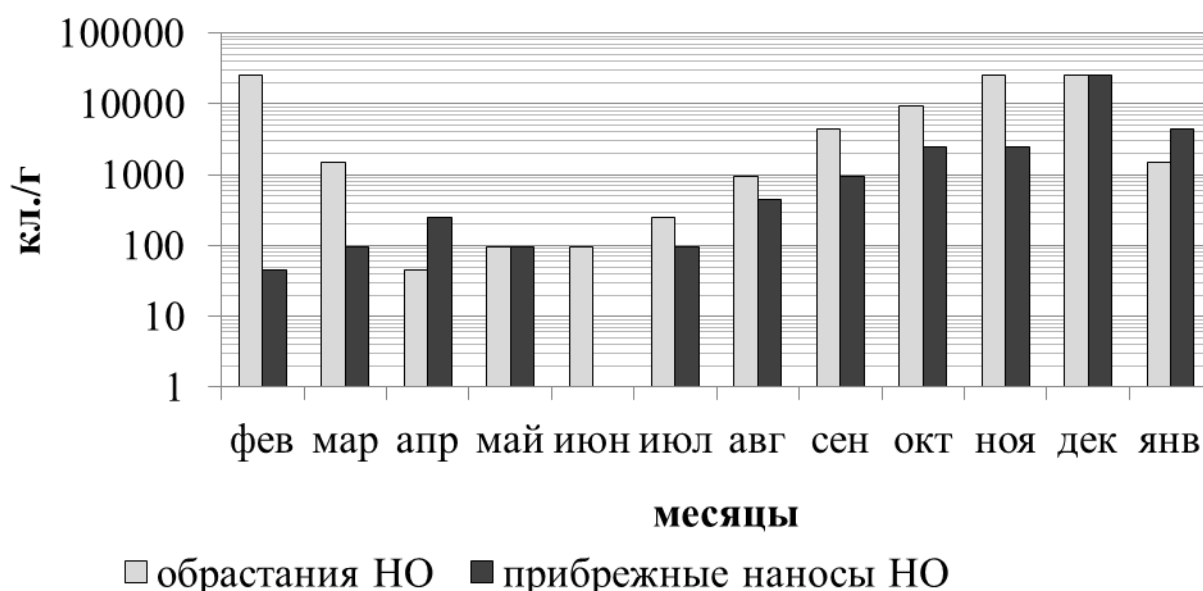


Рисунок 3 – Динамика численности нефтеокисляющих бактерий в обрастаниях и прибрежных наносах

Подобное явление может свидетельствовать о возрастающем нефтяном загрязнении в исследуемом регионе Севастопольской бухты.

Список литературы

1. Овсяный Е. И., Романов А. С., Игнатьева О. Г. Распределение тяжёлых металлов в поверхностном слое донных осадках Севастопольской бухты (Чёрное море) // Морск. гидрофиз. журн. – 2003. – № 2. – С. 85–93.
2. Практикум по микробиологии / Под ред. А.И. Нетрусова. – М.: Издательский центр "Академия", 2005. – 608 с.
3. Рубцова С. И., Тихонова Е. А., Бурдиян Н. В., Дорошенко Ю. В. Оценка экологического состояния севастопольских бухт Чёрного моря по основным химическим и микробиологическим критериям // МЭЖ. – т. XII, № 2. – 2013. – С. 38–50.
4. Санитарно-биологические исследования в прибрежной акватории региона Севастополя / Под общ. ред. О.Г. Миронова. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. – 192 с.

ОЦЕНКА ТЕНДЕНЦИЙ МНОГОЛЕТНЕЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДЫ Р. ЧУСОВАЯ

Емельянова В.П., Листопадова Н.Н.

Гидрохимический институт, Новочеркасск, ghi@novoch.ru

Река Чусовая – одна из интереснейших рек Урала. Она соединяет наиболее развитую восточную полосу Среднего Урала с бассейном р. Кама.

Протекает р. Чусовая по территории промышленно развитых Челябинской, Свердловской областей и Пермского края. В формировании антропогенной составляющей химического состава воды реки проявляется влияние поступающих в р. Чусовая и её притоки промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод муниципальных образований городов Полевской, Дегтярск, Ревда, Первоуральск, р.п. Староуткинск, а в низовьях реки – гг. Чусовой, Лысьва. При этом г. Полевской – один из старейших горнозаводских центров Урала, г. Дегтярск – центр меднорудной промышленности. Ещё в 70-е годы в бассейне р. Кама по характеру и степени воздействия на поверхностные воды промышленных сточных вод как один из основных очагов загрязнения, приводящих к образованию гидрохимических аномалий, выделялся Косвинско-Чусовской.

Химический состав воды р. Чусовая достаточно хорошо изучен. Стационарные наблюдения проводились в составе государственной сети Уральским УГМС с начала 60-х годов двадцатого столетия в 5 створах.

В верхнем течении р. Чусовая изучается в пункте 0,4 км выше с. Косой Брод. При анализе данных за 1991-2014 гг. выявлена устойчивая, загрязненность воды верхнего течения р. Чусовая соединениями меди, железа, цинка с повторяемостью случаев превышения ПДК 100 %. Изменение среднегодовых концентраций (x_{cp}) в воде р. Чусовая загрязняющих веществ в многолетнем плане показана на рисунке 1.

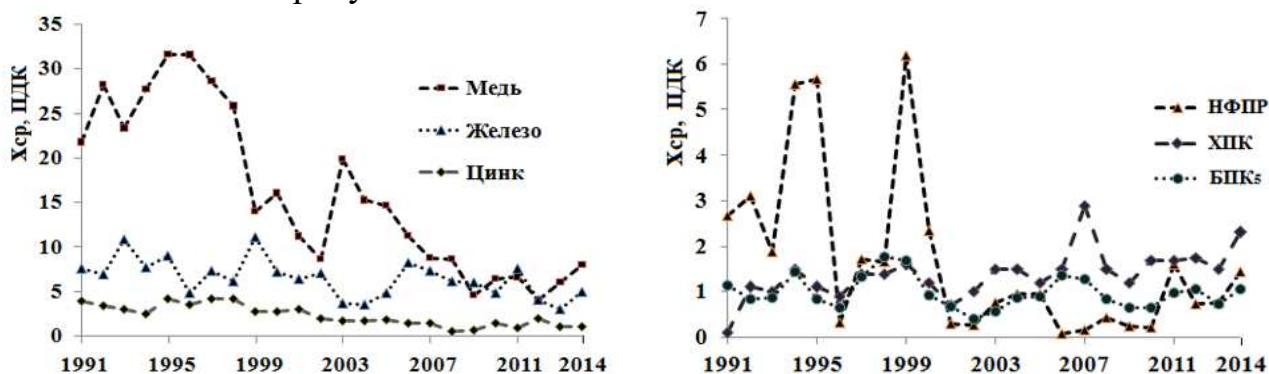


Рисунок 1 – Динамика загрязненности воды р. Чусовая у с. Косой Брод

Интенсивно изменялись на этом участке внутригодовые диапазоны концентраций в воде соединений меди: минимальных от 0,017-0,020 мг/л в 1991-1995 гг. до 0,003-0,006 мг/л в 2006-2014 гг.; максимальных от 0,026-0,053 мг/л в 1991-1997 гг. до 0,006-0,009 мг/л в 2009-2014 гг.

Достаточно четко в верхнем течении реки прослеживалось незначительное уменьшение концентраций в воде соединений цинка. Более хаотично, но с со-

хранением тенденции снижения, изменялась в течение более чем двадцатилетнего периода загрязненность воды р. Чусовая соединениями железа. Отмечалась пиковость межгодовых изменений концентраций соединений железа в зависимости от водности лет, что в определенной мере свидетельствует о превалировании природной составляющей в их формировании.

В отдельные годы в р. Чусовая у д. Косой Брод отмечалась невысокая, неустойчивая загрязненность воды аммонийным и нитритным азотом. В 1991-2000 гг. в 50-100 % проб воды фиксировали загрязненность воды нефтепродуктами не выше 3-13 ПДК. Начиная с 2001 г. превышение ПДК по нефтепродуктам не более, чем в 2-4 раза отмечали лишь в единичных пробах.

Химический состав и тенденция изменения во времени загрязненности воды во 2-м створе наблюдений, расположенном на Волчихинском водохранилище южнее с. Новоалексеевское, отличались от вышерасположенного участка незначительно. Как и у д. Косой Брод здесь четко проявлялась тенденция снижения загрязненности воды соединениями меди, более резко уменьшались во временном аспекте концентрации в воде соединений железа при сохранении высокой устойчивости загрязненности вплоть до 2004 г. и последующего снижения повторяемости превышений ПДК до 14 % в 2010-2014 гг.

Отличительной чертой Волчихинского водохранилища был более высокий уровень загрязненности воды соединениями меди. В 1991-1996 гг. диапазон концентраций в воде соединений меди достигал у с. Новоалексеевское 0,022-0,066 мг/л при среднегодовых и медианных значениях в пределах 0,034-0,058 мг/л. С 1997 г. фиксировалась четко выраженная тенденция уменьшения загрязненности воды Волчихинского водохранилища соединениями меди. В 2005-2014 гг. концентрации соединений меди в воде Волчихинского водохранилища не выходили за пределы 0,006-0,018 мг/л (в 2006 г. максимум достигал 0,028 мг/л) при среднегодовых значениях 0,005-0,009 мг/л.

Несколько меньше, чем выше по течению, в среднем 0,05-0,33 мг/л, в течение всего анализируемого периода оставалось содержание в воде Волчихинского водохранилища соединений железа. Исключение составляли 1991-1993 и 1999 гг., когда их максимальные концентрации достигали 0,58-2,35 мг/л, среднегодовые 0,39-0,77 мг/л. Значительно снизилась к концу рассматриваемого временного ряда устойчивость загрязненности воды соединениями железа, превышение ПДК по которым обнаруживали в 1991-2004 гг. и в 2006 г. в каждой пробе, в 2005-2014 гг. лишь в единичных пробах.

Существенной антропогенной нагрузке подвергалась р. Чусовая в районе г. Первоуральск. Формируясь в зоне Первоуральско-Ревдинского промузла участок р. Чусовая ниже г. Первоуральск не одно десятилетие относился к наиболее антропогенно измененным. Особенно сильно это проявлялось в створе 1,7 км ниже города, где химический состав воды реки характеризуется значительной широтой спектра присутствующих в воде химических веществ, высокой комплексностью загрязненности воды. Высокая комплексность загрязненности воды любого водного объекта характеризует, степень влияния на формирование качества воды антропогенного фактора. Ниже г. Первоуральск в течение 1991-2014 гг. фиксировалась загрязненность воды р. Чусовая по 13-15 из 17 оцениваемых ве-

ществ, в том числе соединениями железа, шестивалентного хрома, меди, цинка, марганца, аммонийным и нитритным азотом, фосфатами и другими химическими веществами. Постоянно наблюдаемые во времени колебания уровней концентраций различных присутствующих в воде реки веществ обуславливали в отдельные годы изменчивость перечней загрязняющих воду веществ, но комплексность загрязненности воды р. Чусовая на участке ниже г. Первоуральск оставалась из года в год очень высокой (рисунок 2).

Практически ежегодно значения коэффициента комплексности загрязненности воды р. Чусовая на участке 1,7-17 км ниже г. Первоуральск почти вдвое превышали среднегодовые значения коэффициентов по бассейну р. Кама в целом. В 2014 г. максимальное значение коэффициента комплексности загрязненности воды в створе 1,7 км ниже г. Первоуральск достигало 77 %, в среднем за год составляя 59 %.

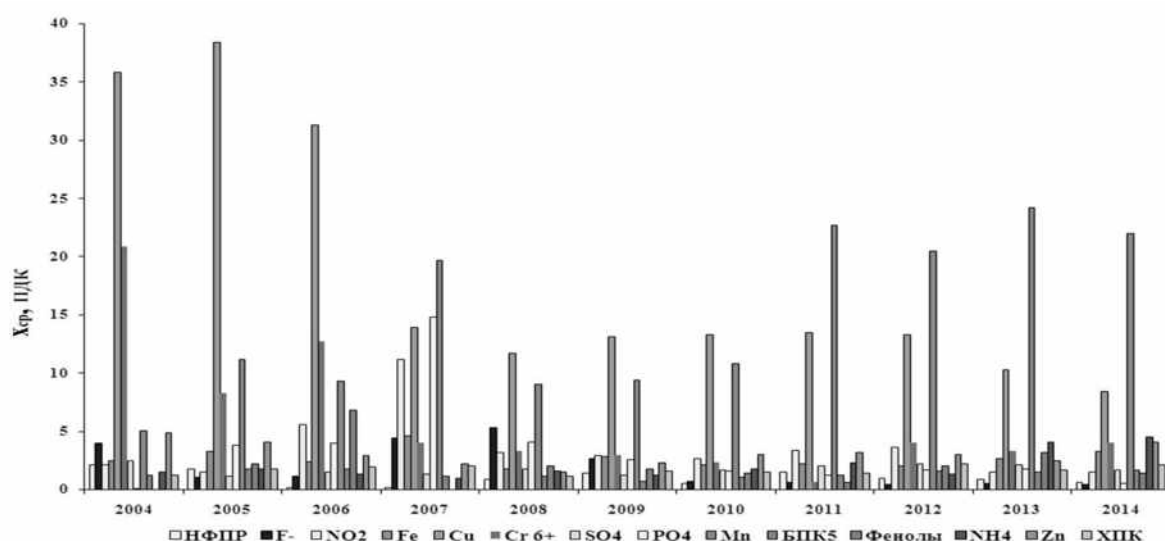


Рисунок 2 – Состав наиболее характерных загрязняющих веществ в воде р. Чусовая, 1,7 км ниже г. Первоуральск и его изменчивость в многолетнем плане

Устойчивость загрязненности воды р. Чусовая по большинству загрязняющих веществ оставалась вплоть до конца рассматриваемого временного ряда высокой. Повторяемость случаев превышения ПДК по соединениям железа, меди, цинка, шестивалентного хрома в створе 1,7 км ниже г. Первоуральск преобладающую часть лет составляла 100 % и лишь с 2005-2008 гг. периодически снижалась до 60 % – 90 %.

Динамика уровней концентраций отдельных загрязняющих веществ при этом свидетельствует о наличии тенденции некоторого их снижения (рисунок 3). Для участка р. Чусовая ниже г. Первоуральск в 90-е годы прошлого столетия было характерным обнаружение случаев высокого (ВЗ) и экстремально высокого (ЭВЗ) загрязнения воды отдельными химическими веществами. В р. Чусовая фиксировались случаи ВЗ и ЭВЗ соединениями: меди в 1991-2008 гг., цинка с 1991 по 1999 гг., шестивалентного хрома в 1991-2006 гг. В течение всего периода наблюдались единичные случаи ВЗ и ЭВЗ соединениями марганца, в 2004, 2007-2008 гг. фторидами, периодически нитритным азотом.

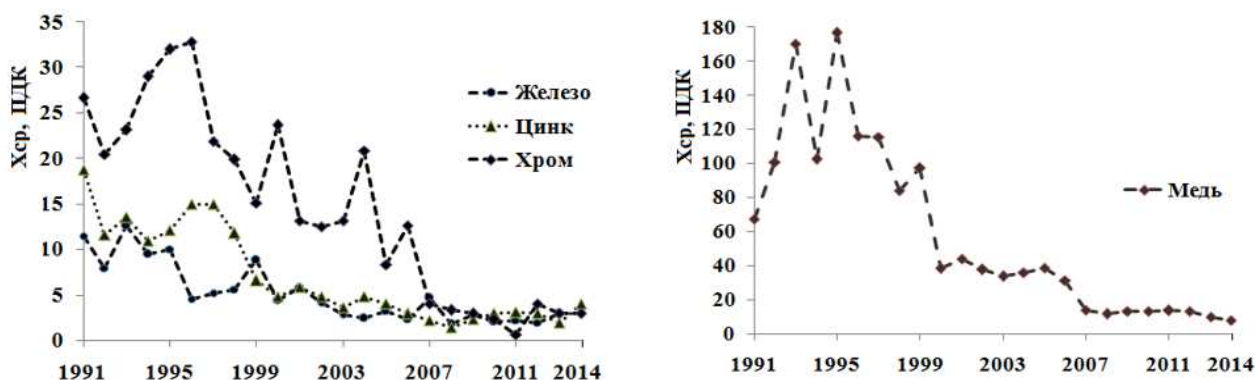


Рисунок 3 – Динамика загрязненности воды р. Чусовая, 1,7 км ниже г. Первоуральск

Вниз по течению реки, прослеживался транзит загрязнения воды р. Чусовая от г. Первоуральск до р.п. Староуткинск, в отдельные годы до с. Усть-Утка соединениями меди, цинка, шестивалентного хрома.

Устьевой участок р. Чусовая в районе г. Чусовой не испытывал в течение 1991-2014 гг. высокой антропогенной нагрузки. Для нижнего течения реки в наибольшей степени характерна загрязненность воды соединениями железа, меди, цинка, нефтепродуктами. Многолетняя изменчивость среднего уровня содержания в устьевой части р. Чусовая репрезентативных загрязняющих веществ показана на рисунке 4.

В створе 6,9 км ниже г. Чусовой отмечалось снижение загрязненности соединениями железа, в меньшей степени меди. По большинству загрязняющих веществ наблюдались в многолетнем плане незначительные колебания в среднем в пределах до 3-4 ПДК.

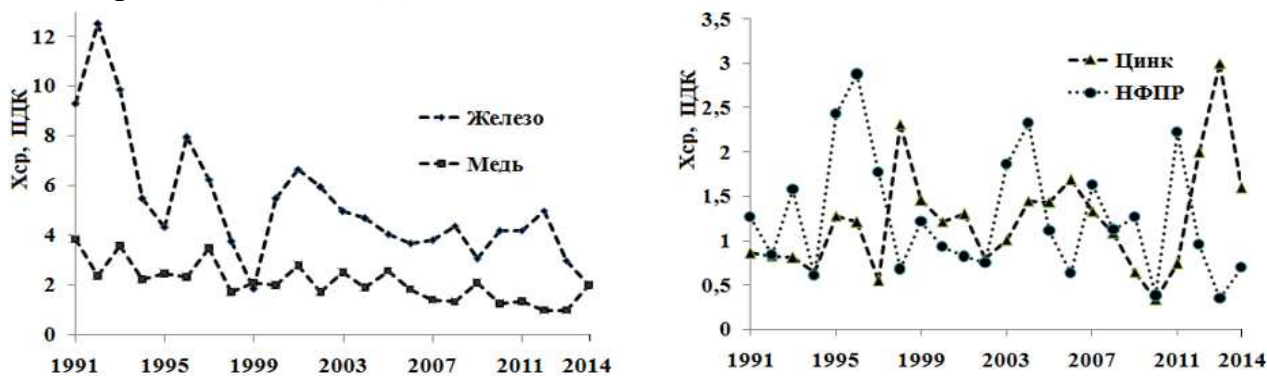


Рисунок 4 – Динамика загрязненности воды р. Чусовая ниже г. Чусовой

Сложный химический состав воды реки, обусловленный сочетанием некоторых природных особенностей формирования, различием масштабов и интенсивности антропогенного воздействия на разных участках р. Чусовая, обуславливают существенные отличия степени загрязненности воды р. Чусовая по течению и во времени.

На рисунке 5 представлена карта-схема, наглядно отображающая эту изменчивость. Показана динамика загрязненности воды р. Чусовая комплексом присутствующих в ней веществ в контрольных створах в виде одинаково ори-

ентированных столбчатых диаграмм, построенных за двадцатилетний период с 1991 по 2011 гг. Высота каждого столбика соответствует значению удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ), насыщенность окраски - классу качества и сопровождающей его качественной характеристике степени загрязненности воды. Расчет показателей комплексной оценки производился по 17 репрезентативным для р. Чусовая в целом загрязняющим веществам. Первичная информация обрабатывалась в соответствии с методикой комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям [1].

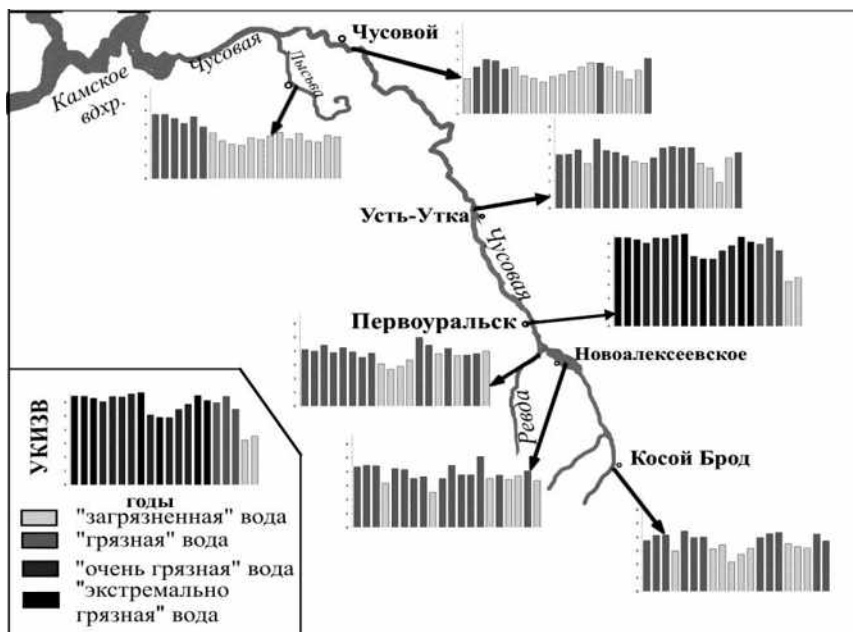


Рисунок 5 – Комплексная оценка загрязненности воды р. Чусовая за 1991-2011 гг.

Анализ картографируемых данных, их пространственное и временное распределение подтверждают результаты предшествующей дифференцированной оценки и свидетельствуют о том, что характер, степень и динамика загрязненности воды р. Чусовая различны для разных её участков. Тенденция снижения степени загрязненности комплексом загрязняющих веществ воды р. Чусовая наиболее выражена на участке реки ниже г. Первоуральск. Однако, по данным 2013-2014 гг. вода вновь переходит в створах 1,7 км ниже г. Первоуральск в 5 класс «экстремально грязных», 17 км ниже города оценивается как «очень грязная» (разряды «в» и «г» 4-го класса).

Список литературы

1. РД 52.24.643-2002 Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2003г. – 49 с.

О РАЗВИТИИ СИСТЕМЫ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДЫ ВОДОТОКОВ В ТРАНСГРАНИЧНЫХ ПУНКТАХ НАБЛЮДЕНИЙ

Емельянова В.П., Лобченко Е.Е., Минина Л.И.
Гидрохимический институт, Новочеркасск, ghi@novoch.ru

В рамках государственной системы мониторинга состояния поверхностных вод суши, осуществляемого сетью Росгидромета, функционирует как специальный вид наблюдений подсистема мониторинга трансграничных водных объектов. Непосредственно на границе или вблизи нее в составе действующей службы наблюдений имеются пункты наблюдений, формирующие, как правило, длительные ряды гидрологических и относительно длительные с различной степенью дискретности гидрохимических данных, необходимых для выявления отрицательных трансграничных воздействий.

Важнейшим инструментом в технологии обнаружения последних и оценки допустимости состояния водного объекта, являются используемые способы и методы обработки первичных данных, критерии и технологии оценки качества воды трансграничных водных объектов.

В настоящее время пространственные, временные и покомпонентные характеристики качества поверхностных вод, получаемые в трансграничных пунктах наблюдений, позволяют оценивать качество воды в трансграничных пунктах как по отдельным параметрам химического состава, так и по комплексным оценкам [5, 6]. Однако, в практике водохозяйственной эксплуатации трансграничных водных объектов ощущается потребность использования комплексного подхода не только к изучению разнообразия одновременно присутствующих в воде химических веществ, но и отражения в оценках различий как внутри-, так и межгодовых колебаний расходов воды, поскольку на водных объектах с различными типами водного режима колебания водного стока могут на порядок и более превышать внутригодовую и многолетнюю изменчивость содержания химических веществ в воде (рисунок 1).

Развитие отдельных аспектов гидрохимических исследований, тесно связанных с учетом водного режима, сталкивается, как правило, с реально существующими трудностями. Например, на многих трансграничных водных объектах имеет место несоответствие расположения пунктов гидрохимических наблюдений и гидрологических постов; гидрологическая информация отстает по времени поступления от гидрохимической; сроки отбора проб воды для химического анализ не всегда точно отражают фазы водного режима; ряды гидрохимических данных часто оказываются недостаточными для подобного рода исследований, поскольку большинство трансграничных пунктов является пунктами 4-й категории с минимальной периодичностью наблюдений [6].

Традиционно в оценочных гидрохимических исследованиях, проводимых с учетом гидрологической составляющей, практикуется небольшое количество методических подходов. К основным из них могут быть отнесены: проведение оценки качества воды по фазам водного режима; пересчет концентраций химических веществ с учетом расходов воды заданной степени обеспеченности; ис-

пользование достоверных статистических связей между значениями концентраций загрязняющих веществ и расходами воды; получение формализованных, т.е. относительных оценочных характеристик, связанных тем или иным образом с водным режимом, например, расчет ионного стока, сток микроэлементов, оценка переноса загрязняющих веществ и др. [1, 2, 4 и др.].

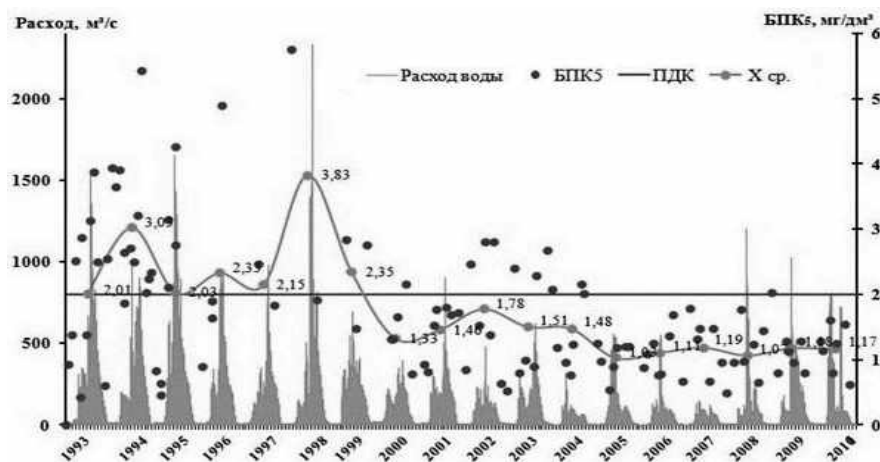


Рисунок 1 – Водный режим и содержание легкоокисляемых органических веществ (по БПК₅) в воде р.Онон, с.Верхний Ульхун

Применительно к трансграничным водным объектам периодически разными авторами реализуются в той или иной степени каждый из этих подходов. В развитие последнего в Гидрохимическом институте проводятся работы по совершенствованию методического обеспечения учета в технологии оценивания качества воды в трансграничных пунктах наблюдений гидрологической составляющей. Суть этой работы заключается в поиске подходов к осуществлению смысловой интеграции гидрологических и гидрохимических оценочных показателей для логически обоснованного обогащения, дополнения действующей системы комплексной гидрохимической оценки данными о внутригодовых изменениях расходов воды [5].

Анализ научных публикаций в этой области показал, что среди разработок, которые могут быть направлены на усовершенствование оценки качества воды в трансграничных речных пунктах, выделяются отдельные интегральные показатели из системы оценки загрязненности природных водных объектов, разработанные в Государственном Гидрологическом институте [3 и др.]. Эти показатели использовались для совершенствования способов обобщения исходной информации в трансграничных пунктах наблюдений. Разработана технология включения в широко практикуемый метод на основе УКИЗВ [5] гидрологической составляющей в виде некоторых расчетных гидролого-гидродинамических показателей.

С учетом одновременно гидрохимических и гидрологических характеристик разрабатывается методика оценивания загрязненности воды в трансграничных пунктах наблюдений, позволяющая характеризовать загрязненность трансграничных вод в виде набора соизмеримых относительных гидрохимических и гидрологических параметров. При этом из набора гидролого-

гидродинамических показателей, предложенных ГГИ в 80-е годы [2, 3] для введения в систему гидрохимических оценок были выбраны коэффициенты продолжительности загрязненного и чистого стока по отдельным загрязняющим веществам ($\tau_{\text{загр } ij}$ и $\tau_{\text{ч } ij}$; $V_{\text{загр } ij}$ и $V_{\text{ч } ij}$).

Из системы гидрохимических оценок использовались частные оценочные баллы по уровню и устойчивости загрязненности воды отдельными химическими веществами; обобщенные оценочные баллы; значение удельного комбинаторного индекса загрязненности, относительно характеризующего в количественной форме степень загрязненности воды комплексом веществ; класс качества воды.

Используя критические показатели загрязненности воды, частные оценочные баллы по уровню и устойчивости загрязненности воды отдельными веществами, значения обобщенных оценочных баллов по каждому загрязняющему веществу, оценивающие загрязняющий эффект, вносимый конкретным веществом в общую степень загрязненности воды, можно оценить в количественной форме репрезентативность загрязняющих веществ.

Сформированная структурная основа технологии оценивания загрязненности воды водных объектов в трансграничных пунктах наблюдений, представлена на рисунке 2.

Главные структурные звенья предлагаемой технологии включают процедуру выделения на количественной основе наиболее представительных, репрезентативных для створа с точки зрения загрязненности воды химических веществ.

По четко алгоритмизированным схемам в соответствии с [5] предлагается определять вклад каждого из контролируемых в воде водного объекта химических веществ в общую загрязненность с учетом возможности существования в водной массе на трансграничном сечении водотока различных комбинаций уровней и устойчивости загрязненности воды. Этот вклад характеризуется значениями обобщенных оценочных баллов, по которым устанавливается ранжированная по степени загрязненности последовательность изучаемых компонентов химического состава воды в трансграничном створе за определенный промежуток времени. Вещества, вносящие наибольший вклад в УКИЗВ, выделяются как репрезентативные параметры загрязненности воды (РПЗ), для которых рассчитываются показатели продолжительности и объемов загрязненного, а также незагрязненного стока.

В методике предусматривается возможность использования двух вариантов понятий «загрязненность воды» по отношению к отдельному конкретному веществу:

- когда его концентрация в воде не превышает (или превышает) установленные нормы (ПДК), т.е. это оценка качества воды для водопотребителей по степени ее загрязненности отдельным компонентом;
- когда его концентрация не превышает (или превышает) фоновое (природное) содержание, т.е. это оценка загрязненности воды под влиянием антропогенного воздействия.

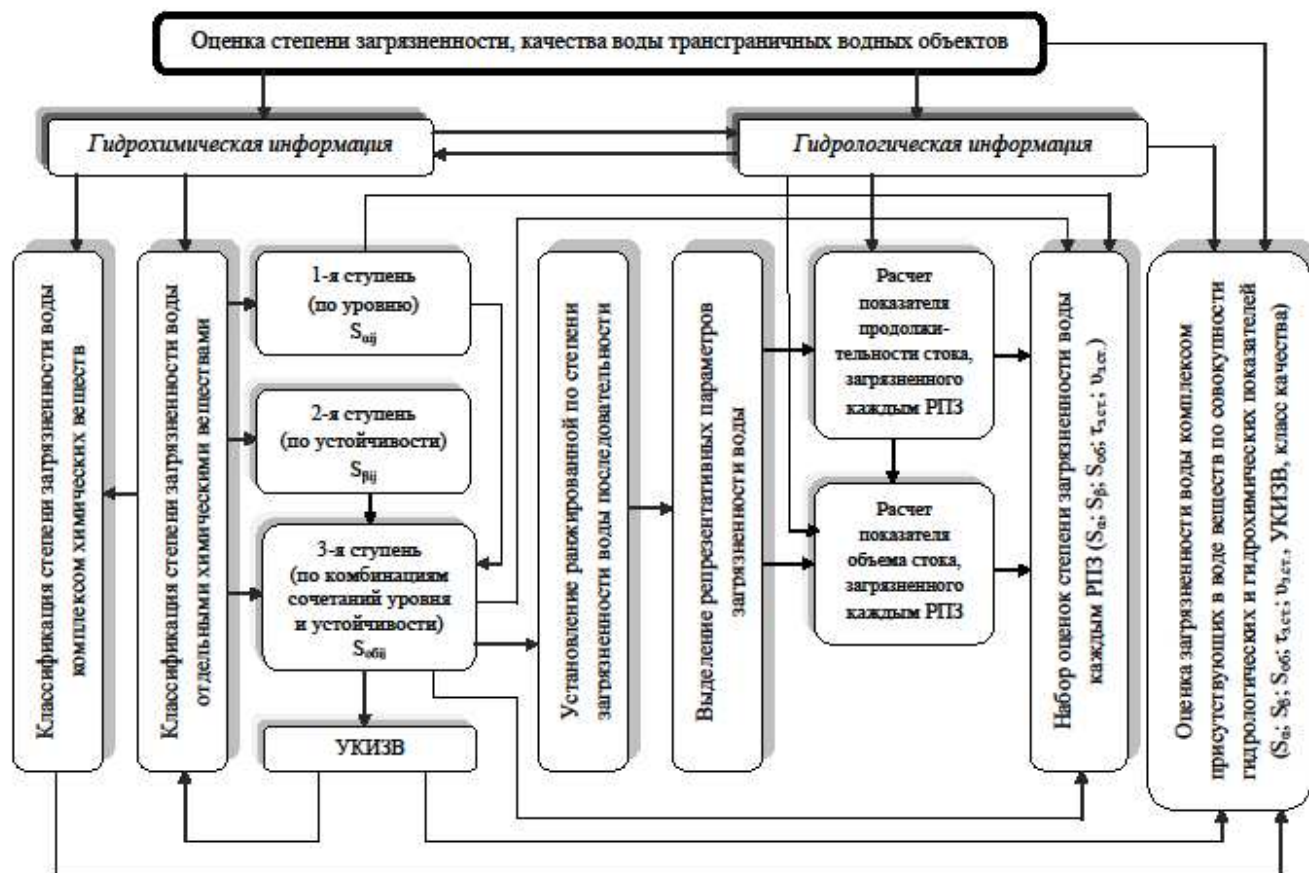


Рисунок 2 – Структурная основа технологии оценивания загрязненности воды трансграничных водных объектов

Апробация методики на участках границы РФ с Республикой Беларусь, Китаем и Монголией показала наличие положительных результатов по перспективе её использования в трансграничных пунктах наблюдений. Все коэффициенты легко интерпретируются и дают информацию, учитывающую изменчивость гидрохимических и гидрологических параметров (рисунок 3).

В то же время необходимо отметить, что при малых объемах гидрохимических данных, либо недостаточной совместимости времени отбора проб с фазами водного режима погрешность использования показателей продолжительности и объема загрязненного отдельным веществом стока существенно возрастает. Так, при наличии 8 и менее проб в год значения показателя продолжительности загрязненного стока практически совпадают со значениями широко используемой оценки «повторяемость случаев загрязненности воды», трудозатраты и объем необходимых для расчета которых данных несоизмеримо меньше. Это делает использование показателя «повторяемость случаев загрязненности воды» [5] в условиях недостаточности количества проб более целесообразным.

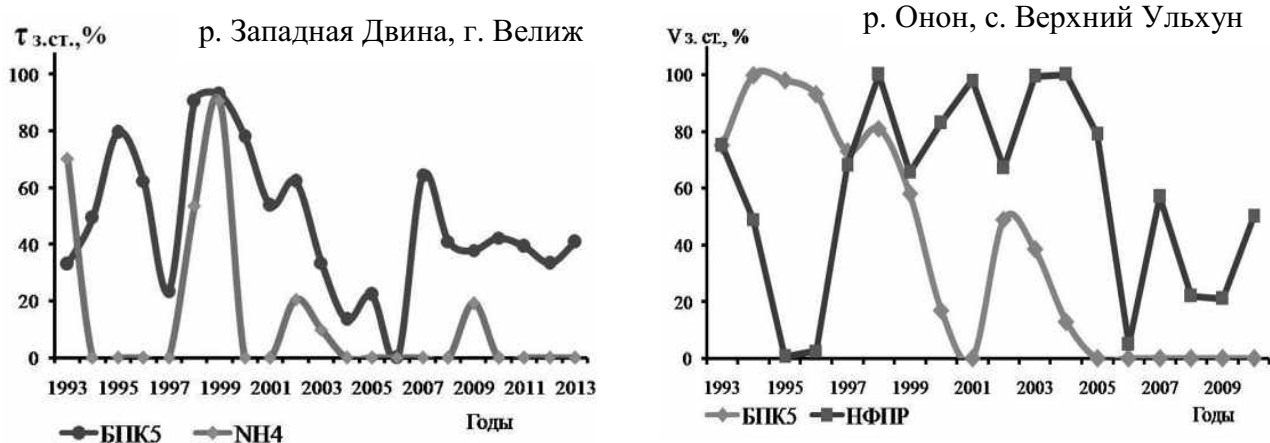


Рисунок 3 – Изменчивость показателей продолжительности (τ) и объемов водного стока (V), загрязненного легкоокисляемыми органическими веществами (по БПК₅), аммонийным азотом и нефтепродуктами

В целом, подход к оценке загрязненности воды в трансграничных речных пунктах, предусматривающий регламентированное введение в технологию практикуемой на сети ГСН гидрохимической оценки гидрологических показателей может способствовать повышению адекватности информационных материалов, подготавливаемых с использованием усовершенствованной технологии, включающей показатели водного режима.

Список литературы

1. Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. – М.: Наука, 1964. – 143 с.
2. Данилова Г.Н., Емельянова В.П., Шварцман А.Я., Скакальский Б.Г. О некотором усовершенствовании метода комплексных оценок загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям // Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши / Тез. докл. XXIX Всес. г/х совещ., 28-30 окт. 1987 г., г. Ростов-на-Дону. Т.1. Ростов-на-Дону, 1987. – с. 387-389.
3. Караушев А.В., Скакальский Б.Г., Шварцман А.Я., Фаустова Л.И.. Оценка загрязненности водных объектов по интегральным показателям // Мат. V Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. IV секция, ч. I, Таллин, 1975. – с. 97-107.
4. Клименко О.А., Емельянова В.П., Геков В.Ф. Усовершенствованная модификация методики расчета комплексной оценки качества поверхностных вод // Мат. XXX юбилейного г/х совещания. 19-21 сент. 2005 г. Ростов-на-Дону/г. Новочеркасск, ЮРГТУ, 2007. – с. 200-209.
5. РД 52.24.643-2002 Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. – 32 с.
6. РД 52.24.309-2011 Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши. г. Ростов-на-Дону, 2011. –103 с.

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ (РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА)

Законнов В.В.

*Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН
пос. Борок Ярославской обл. zak@ibiw.yaroslavl.ru*

В мире эксплуатируется более 45 тыс. крупных водохранилищ, объем каждого из них превышает 3 млн. м³ [7]. Выполняя основные функции – накопление пресной воды и регулирование стока, водохранилища задерживают транспортировку терригенного материала в моря и океаны, внося существенный дисбаланс в глобальный круговорот вещества и энергии. Исследование седиментогенеза в водохранилищах следует рассматривать как самостоятельный раздел изучения осадочного вещества в верхнем слое литосферы Земли [6]. Режим эксплуатации гидроузлов обуславливает присущие только водохранилищам гидроэкологические особенности, которые определяют специфику формирования, распределения, накопления и качественного состава седиментов.

Донные отложения – это многокомпонентные природные объекты, отражающие в своей структуре и свойствах все разнообразие внутриводоемных, бассейновых и планетарных гидрофизических и биогеохимических процессов, непосредственно влияющих на функционирование пресноводных экосистем через взаимодействие между водой, седиментами и биотой [2].

В работе систематизированы и обобщены результаты мониторинговых исследований осадкообразования в водохранилищах Волги, выполненных с 1955 по 1975 гг. [1], а с 1975 гг. по настоящее время автором [2]. За время их существования проведено от 4 до 6 плановых через 5-10-15-20 лет и специальных грунтовых съемок. Применение единых методик, прямых (*in situ*) определений толщины кернов, а также трехмерных (кг · м⁻² · год⁻¹) расчетов интенсивности седиментации является одним из важных приоритетов в изучении трансформации взвешенных веществ в каскаде водохранилищ и открывает широкие возможности в количественной экологии и ГИС-технологиях (базы данных, электронные карты). По сути – это моделирование седиментационных потоков в естественных условиях, что облегчает прогнозирование состояния и структуры донного яруса экосистемы.

Ложе водохранилищ состоит из широкого разнообразия типов грунтов и донных осадков: «первичных» – реликтовых или (остаточных) пород и аллювиальных наносов Палеоволги (скальные, валунные, галечниковые, песчаные, глинистые, торфянистые); трансформированных почв – разбухших и размывших, в т. ч. гидроморфных – болотно-луговых; и наконец – «вторичных», собственно донных осадков – гетеродисперсных минерально-органических крупнозернистых наносов и тонкодисперсных отложений.

Главными источниками поступления осадкообразующего материала являются продукты абразии берегов, размыва ложа и сплавин (51 % - 87 %), речные взвеси и наносы (10 % - 48 %), сточные воды, атмосферные осадки и продукция гидробионтов не превышают 7%. Основная масса наносов, поступаю-

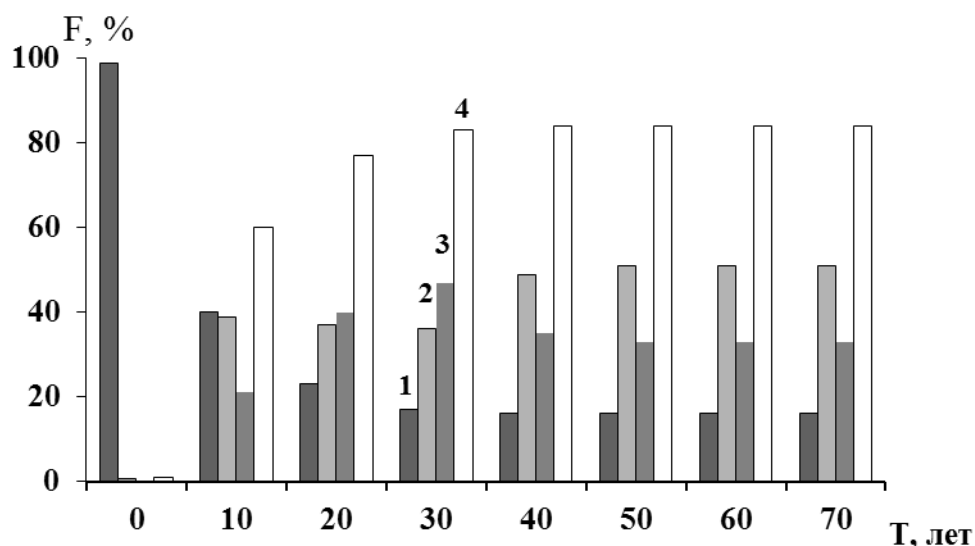
щих из аллохтонных и автохтонных источников, оседает в водоемах (62-96%), через плотины сбрасывается от 4 до 38%. Их доли определены в результате расчета приходных и расходных балансовых статей [3]. Основой для составления седиментационных балансов являются водные балансы. Были оценены ошибки балансовых составляющих. Так, средняя ошибка стока взвесей, поступающих в водохранилище с реками, и в каскаде равна около 20 %, определения веса донных осадков – 10 % - 20 %, а величины размыва ложа и берегов, рассчитанные как ошибки суммы членов балансового уравнения – 20 % [1]. Несмотря на ряд условностей и ориентировочный характер балансовых расчетов, они достаточно верно отражают ход абиотических и биотических процессов в рассматриваемых водоемах.

До зарегулирования р. Волги ее русло в пределах верхневолжского региона характеризовалось каменистым и крупно-песчанистым дном. На Средней и Нижней Волге оно становилось песчаным, а в глубоких местах (ямах), затонах, старицах, протоках (воложах, ильменях) накапливались илистые отложения.

Формирование донных отложений водохранилищ начинается с момента их заполнения и продолжается длительное время. От съемки к съемке идет процесс трансформации грунтового комплекса. Распределение площадей основных типов грунтов каскада волжских водохранилищ, характеризующее их изменение во времени, имеет следующую последовательность:

- сокращение площадей, занятых почвами, переход их в категорию трансформированных грунтов и новообразованных почв;
- увеличение площадей крупнозернистых наносов;
- увеличение площадей тонкодисперсных отложений, а затем их сокращение (рисунок 1).

Диаграмма суммарной величины вторичных осадков демонстрирует постепенное увеличение, а затем стабилизацию площадей. Однако это не означает, что формирование грунтового комплекса будет идентичным для всех водохранилищ. Тем не менее, общие закономерности все же проявляются. На стрежневых участках в верховьях водохранилищ (зонах переменного подпора) и в устьях рек преобладают пески различной крупности. В местах перехода речных участков в водохранилищные происходит накопление песчано-илистых отложений. В озерных и приплотинных плесах, заливах аккумулируются илисто-глинистые отложения. Гранулометрический состав различных типов осадков по мере увеличения глубины водоема, уменьшения скорости стоковых и ветровых течений изменяется от песчаных к алевроито-пелитовым. Средние и экстремальные значения статистических показателей гранулометрического состава донных осадков водохранилищ Волги близки. Так, в ряду крупный, средний, мелкий, илистый песок, песчанистый, глинистый, торфянистый ил коэффициент сортировки увеличивается от 1,5 до 3,5, а медиана (средний диаметр) и коэффициент асимметрии уменьшаются от 0,70 до 0,04 мм и от 1,1 до 0,15, соответственно, [5].



1– трансформированные грунты, 2 – крупнозернистые наносы,
3 – тонкодисперсные отложения, 4 – вторичные осадки

Рисунок 1 – Распределение площадей основных типов грунтов
и донных отложений водохранилищ Волги

Материалы зондирования толщи осадков использовались для определения темпов осадконакопления. Расчеты показали, что максимум отложений (по абсолютной величине) отмечается в литорали, т.к. основное поступление грунтообразующего материала происходит за счет эрозионно-абразионных процессов. На мелководьях накапливается 45 % - 60% поступающих в водоем крупнозернистых наносов, что хорошо согласуется с независимыми геоморфологическими исследованиями по переработке берегов [2, 3].

Таблица 1 – Интенсивность осадкообразования в водохранилищах Волги, (год⁻¹)

Водохранилище	Занесение		Осадконакопление		Илонакопление	
	мм	кг · м ⁻²	мм	кг · м ⁻²	мм	кг · м ⁻²
Иваньковское	1,9	1,6	2,1	1,8	3,3	1,8
Угличское	1,9	1,4	2,5	1,9	5,6	1,9
Рыбинское	2,3	1,4	2,9	1,8	6,7	2,0
Горьковское	2,2	1,7	2,8	2,1	4,5	2,3
Чебоксарское	1,8	2,2	2,3	2,7	3,6	2,6
Куйбышевское	3,8	2,5	4,4	2,9	7,0	3,8
Саратовское	2,7	3,1	3,7	4,3	9,1	6,0
Волгоградское	4,6	4,0	5,4	4,7	8,0	5,3
R^2	0,59	0,84	0,70	0,85	0,50	0,81
Примечание - R^2 – коэффициент детерминации						

По результатам мониторинга установлено, что в каждом отдельно взятом водохранилище происходит увеличение толщины слоя осадков, но среднегодовое накопление уменьшается. Вытянутость каскада водохранилищ в меридиональном направлении и пересечение нескольких природно-климатических зон определило географическую зональность осадкообразования, выраженную в

увеличении темпов седиментации не только в среднем по водохранилищам, но и по участкам с хорошо выраженным линейным трендом (см. таблицу 1) [4]. Наиболее четко она проявляется в изменении интенсивности осадконакопления – суммарного процесса осаждения крупнозернистых наносов и тонкодисперсных отложений и менее четко по другим видам осадкообразования – занесению и заилению, которые в большей степени зависят от азональных факторов, связанных с особенностями режима эксплуатации, морфометрией, проточностью, уровнем воды и антропогенным воздействием.

При исследовании осадкообразования следует выделять следующие виды седиментации:

- занесение – аккумуляцию всех типов наносов в расчете на площадь водохранилища при НПУ;

- осадконакопление – аккумуляцию всех типов наносов (крупнозернистых и тонкодисперсных) на площадь их распространения, без площадей размыва и гидроморфного новопочвообразования;

- илонакопление – аккумуляцию тонкодисперсных отложений (алевритовой и пелитовой фракций) на площадь их распределения.

Таким образом, разделение седиментации по видам важно, ибо в первом случае дается характеристика наносодержания, необходимая для расчета времени эксплуатации водоема, а в других – выясняются гидроэкологические аспекты, связанные с особенностями накопления осадков, биопродуктивностью дна, депонированием загрязняющих веществ, оценкой риска вторичного загрязнения воды. эвтрофированием водоема, эксплуатацией, реконструкцией, реабилитацией.

Полученные результаты по седиментации, структуре и физико-химическим свойствам осадков были использованы для интерпретации исследований в озерах, водохранилищах и реках. Они осуществлены в следующих научных направлениях, обеспечивающих геоэкологический подход (водосбор – водные массы – донные осадки – биота) в изучении функционирования водных экосистем:

1. *Гидролого-геоморфологическом* – для оценки роли главных источников поступления осадкообразующего материала в результате переработки берегов, ложа, сплавин, эрозионных процессов на водосборе, а также взвешенных и влекомых наносов с речным стоком.

2. *Седиментологическом* – для расчетов темпов осадконакопления, пространственно-временного изменения структуры и стратификации горизонтов донных наносов с использованием математических, картографических и палеомагнитных методов.

3. *Гидрохимическом* – для выяснения локализации, распределения и накопления органического вещества, биогенных элементов, тяжелых металлов, полихлорированных бифенилов с учетом их взаимодействия по трофическим цепям и возможностью утилизации и выведения из круговорота веществ, посредством естественных природных процессов.

4. *Гидробиологическом* – для выявления количественных связей абиотических и биотических факторов среды.

Водохранилища занимают особое место среди водных объектов. Их специфика заключается в том, что они являются техногенными образованиями, режим работы которых регулируется и контролируется человеком. В процессе формирования и становления водоемов замедленного водообмена главным считается изменение в строении котловины, включающее переработку берегов и ложа, распределение и накопление донных осадков, затем аккумуляция органических и загрязняющих веществ на дне и выделение их в водную толщу. Эти процессы оказывают влияние на продуктивность и функционирование пресноводных экосистем и качество воды.

Материалы исследования послужили основой для разработки практических рекомендаций по снижению негативного влияния на экосистему водоемов дноуглубительных работ, спрямления русла и подводной добычи строительных материалов, прокладки по дну газовых и нефтяных транспортных магистралей, линий кабельных электропередач, связи, автомобильных и железнодорожных мостов и проведению мероприятий по восстановлению нарушенных местообитаний гидробионтов (рекультивация отработанных карьеров, создание обвалованных водоемов – нерестово-выростных хозяйств), а также могут быть учтены в проектах будущих водохранилищ, при выборе мест водозаборов и рекреации.

Список литературы

1. Буторин Н.В., Зиминова Н.А., Курдин В.П. Донные отложения верхне-волжских водохранилищ. Л.: Наука, 1975. 160 с.
2. Законнов В.В. Осадкообразование в водохранилищах Волжского каскада // Автореф. дис. ... док. геогр. наук. Москва, 2007. 39 с.
3. В.В. Законнов, А.В. Законнова. Балансы взвешенных веществ водохранилищ Волги и их трансформация // Инженерная геология, гидрогеология и геодинамика прибрежных территорий и ложа водохранилищ. Матер. Межд. научн.-практ. конф. Пермь, 2008. С. 93–99.
4. Законнов В.В., Законнова А.В. Географическая зональность осадконакопления в системе водохранилищ Волги // Известия РАН. Сер. географ. 2008. № 2. С. 105–111.
5. Законнов В.В., Поддубный С.А., Законнова А.В., Касьянова В.В. Осадкообразование в зонах переменного подпора водохранилищ Волжского каскада // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 4. С. 425–433.
6. Лисицын А.П. Потоки вещества и энергии во внешних и внутренних сферах Земли // Глобальные изменения природной среды-2001. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2001. С.163–248.
7. Dams and Development. A new Framework for Decision-Making. The Report of the World Commission on Dams. 2000. 600 p.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Клименко О.А., Геков В.Ф.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi@aanet.ru

Прогнозирование загрязненности водных объектов по гидрохимическим показателям – это процесс формирования прогнозов изменения их состояния во времени и пространстве на основе анализа тенденций и особенностей изменений концентраций загрязняющих веществ (ЗВ) в этих объектах. По специфике методических подходов к прогнозированию загрязненности водных объектов целесообразно выделять два направления:

- прогноз изменения качества воды водного объекта во времени в точке отбора проб воды, створе или по водному объекту в целом по результатам систематических гидрохимических наблюдений;

- прогноз изменения качества воды по длине водотока или выделяемой акватории водоема.

Для реализации первого направления в основном используются различные методы экстраполяции изменения концентраций ЗВ во времени с анализом возможных причин таких изменений.

При осуществлении второго направления преимущественно практикуются балансовые расчеты формирования химического состава воды по длине водного объекта с использованием имитационных математических моделей различной сложности.

Для прогнозирования изменения качества воды водного объекта во времени по признаку заблаговременности целесообразно выделять оперативные (обычно в пределах от 1 суток до одного или нескольких сезонов), среднесрочные (в пределах 1-5 лет) и долгосрочные (более 5 лет) прогнозы.

В качестве математического аппарата для анализа временных рядов данных чаще всего привлекаются следующие методы:

- метод наименьших квадратов (МНК);
- экспоненциальное сглаживание;
- адаптивное сглаживания [4];
- метод группового учета аргументов (МГУА) [1, 2, 3]
- балансовый метод расчета ожидаемого в перспективе влияния на качество воды водного объекта поступления ЗВ от различных источников;

На основе обобщения и анализа возможностей совместного использования для прогнозирования качества воды в водотоках и водоемах таких методов как МНК, экспоненциальное и адаптивное сглаживание для сетевых подразделений Росгидромета в ФГБУ «Гидрохимический институт» были разработаны рекомендации Р 52.24.755-2011 «Методы прогнозирования изменения содержания загрязняющих веществ в водных объектах во времени по результатам систематических гидрохимических наблюдений» с соответствующим программным обеспечением (программа «ГХМ-прогноз»).

Данные рекомендации позволяют не только составлять прогнозы изменения содержания ЗВ в водных объектах во времени, исходя из степени подробности проводимых наблюдений, но и давать объективную оценку представительности проводимых наблюдений и предлагать внесение необходимых корректив как в систему наблюдений, так и в используемые методы обработки информации для оценок состояния водных объектов, включая восстановление пропусков в исходных рядах данных. К сожалению, пока приходится констатировать, что введение каких-либо изменений в действующую систему режимных наблюдений, не говоря уже об организации специальных или рекогносцировочных наблюдений, представляет большие сложности в связи с ограниченными финансовыми и транспортными возможностями сетевых подразделений Росгидромета.

Существенные погрешности результатов прогнозирования изменения содержания ЗВ во времени чаще всего могут быть связаны со следующими особенностями исходной гидрохимической информации.

Короткие ряды данных, получаемые по ЗВ в пределах годовых циклов, во многих случаях не позволяют выделять сезонную составляющую изменения содержания этих веществ в воде водных объектов. Так, например, для выделения сезонной составляющей в режиме тяжелых металлов, биогенных и органических веществ в большинстве рек России необходим отбор проб воды не реже, чем один раз в декаду.

При относительно редком отборе проб воды остается также за кадром возможность оценки и учета такого явления как лизинг, который вуалирует действительные сезонные и годовые колебания концентраций ЗВ. Можно выделить две основные причины такого явления: а) отбор проб воды в большинстве случаев выполняется без учета естественных суточных колебаний содержания в воде растворенного кислорода, биогенных веществ, фенолов и других ЗВ (эти колебания могут превосходить сезонные и годовые колебания); б) отбор проб воды в зоне неполного смешения речных и сточных вод осуществляется без учета местоположения максимально загрязненной струи (в пределах годового цикла местоположение этой струи в зависимости от соотношения скоростей течения воды в реке и на выпуске сточных вод может широко мигрировать по сечению реки; не учет этого явления нередко приводит к ложным результатам отсутствия влияния сточных вод качество речной воды ниже населенных пунктов или даже улучшение состояния водного объекта).

МГУА и балансовый метод ориентированы на использование для долгосрочного прогноза изменения качества воды в водных объектах. Для выполнения прогноза содержания в воде водного объекта ЗВ с помощью метода МГУА требуется наличие информации как можно по большему количеству равнозначных измеренных значений прямых и косвенных относительно регулярно имеющих место и сравнительно легко прогнозируемых факторов-аргументов (в том числе по различным природным средам и параметрам антропогенного воздействия), от которых может зависеть изменчивость во времени загрязненность воды по интересующему показателю. К сожалению, данный казался бы перспективный способ прогнозирования пока не нашел широкого распростране-

ния в связи с наличием относительно коротких равноточных временных рядов комплексных наблюдений за качеством воды по гидрохимическим, гидрологическим, гидробиологическим, метеорологическим и другим видам наблюдений, а также в связи с относительно часто кардинально меняющимися основными процессами, влияющими на формирование химического состава воды на водных объектах.

Балансовый метод для прогнозирования изменения качества воды в водном объекте во времени чаще всего привлекают для проектируемых водохранилищ и каналов. Наиболее данный метод был востребован в период прогнозирования изменения качества воды водных объектов-доноров и -реципиентов при планировании переброски части стока речных вод, а также в рамках оценки антропогенного воздействия на водные объекты по планируемым в СССР пятилеткам и долгосрочным планам развития промышленности и сельского хозяйства. В «Справочнике по гидрохимии» [6] рассмотрены методы долгосрочного прогнозирования изменения химического состава воды в водных объектах с учетом поступления ЗВ от различных отраслей народного хозяйства. Результаты прогноза по данному методу дают возможность получить ориентировочные средние за расчетный период концентрации ЗВ в максимально загрязненной струе в заданном замыкающем створе водного объекта или в целом по водному объекту. К сожалению, для широкой реализации балансового метода в настоящее время практически отсутствуют рекогносцировочные, и тем более регулярные наблюдения за склоновым стоком с загрязняемых прибрежных территорий. Отсутствуют также конкретные долгосрочные региональные планы развития промышленности и сельского хозяйства на территории бассейнов рек.

В части прогнозирования изменения качества воды по длине водотока или выделяемой акватории водоема целесообразно выделять две разновидности методов моделирования формирования химического состава воды:

- методы моделирования, используемые при различных чрезвычайных ситуациях (ЧС) для составления оперативных прогнозов перемещения образующихся высокозагрязненных зон по речной сети;
- методы моделирования изменения концентраций ЗВ по длине водных объектов с учетом имеющихся источников ЗВ.

При необходимости указанные методы моделирования могут использоваться как продолжение частных прогнозов изменения качества воды во времени в отдельных створах систематических гидрохимических наблюдений.

Сброс ЗВ при чрезвычайных ситуациях (порывы на трубопроводах, коллекторах сточных вод различных предприятий; аварии на прудах-накопителях и шламоотвалах; технологические аварии на химических, военных и других заводах; смывы ядохимикатов и удобрений и других опасных веществ с мест ненадлежащего их хранения или захоронения) отличается относительной непродолжительностью и значительными массами ЗВ. В основу данного вида прогнозирования должны быть положены математические модели, обязательно учитывающие существенную нестационарность поступления ЗВ в водный объект.

Для решения задач прогнозирования распространения высокозагрязненных вод при различных ЧС для сетевых подразделений Государственной сети наблюдений в ФГБУ «Гидрохимический институт» были разработаны рекомендации Р 52.24.627-2007 «Усовершенствованные методы прогностических расчетов распространения по речной сети зон высокозагрязненных вод с учетом форм миграции наиболее опасных загрязняющих веществ» с соответствующим программным обеспечением (программа «Зона ВЗ-2»). Использование данных рекомендаций позволяет оперативно выполнять прогностические расчеты распространения по речной сети отдельных ЗВ, мигрирующих ниже аварийного сброса в валовой форме, растворенном виде, сорбированном на взвеси состоянии и в пленке

В относительно стационарных условиях поступления ЗВ в водный объект с целью оценки загрязненности воды ниже сброса сточных вод используются математические модели смешения и разбавления сточных вод. Главная задача создания таких моделей состояла в установлении допустимого сброса сточных вод в водный объект от конкретных предприятий. Исходя из этой задачи, для практического использования был разработан целый ряд в той или иной мере упрощенных гидродинамических моделей [5]. Возможные неточности расчетов по этим моделям должны были обеспечивать (и обеспечивают) гарантированный (часто довольно значительный) санитарный запас по устанавливаемому нормативному качеству воды. Для расчетов изменения качества речных вод на большом протяжении такие модели, как правило, не предназначались.

С целью решения прогностических задач по моделированию изменения концентраций ЗВ по всей длине контролируемых водотоков в ФГБУ «ГХИ» были разработаны рекомендации Р 52.24.811–2014 «Усовершенствованная система режимных и специальных наблюдений за трансформацией загрязняющих веществ по длине водотоков с использованием математического моделирования происходящих процессов» с соответствующим программным обеспечением для осуществления математического моделирования (программа «ГХМ-трансформЗВ»). В рекомендациях рассмотрена возможность усовершенствования действующей системы гидрохимических наблюдений на основе использования принципа обратной связи «моделирование - корректировка организации наблюдений – моделирование». На первом этапе моделирование позволяет выделить основные источники загрязнения воды по длине водотока, предварительно оценить зоны загрязнения воды вдоль водотока при различных сценариях водного режима в реке и режима стационарных и нестационарных сбросов ЗВ, выявить существенные пробелы в получаемой информации о загрязненности водных объектов. На следующем этапе, используя фактические результаты наблюдений в контрольных створах водного объекта, проводится оценка и анализ невязок между фактическими и расчетными данными. На основе результатов моделирования и характера изменения невязок проводят корректировку организации режимных и специальных наблюдений и вводят необходимые поправочные коэффициенты для верификации модели. На последующих этапах становится возможным официальное усовершенствование

наблюдений и моделирования изменений концентраций ЗВ по длине реки с представлением результатов заинтересованным организациям.

Для моделирования изменения содержания ЗВ по длине русловых нешироких водохранилищ сезонного регулирования в виде исключения можно использовать математические модели, рекомендованные для водотоков. Что касается действующих крупных водохранилищ многолетнего регулирования, то для целей моделирования изменения содержания ЗВ по акватории водного объекта в связи со спецификой и неповторимостью происходящих в них процессов формирования качества воды требуются специально организуемые дополнительные режимные и рекогносцировочные гидрологические и гидрохимические наблюдения. На уровне действующих систем наблюдений для моделирования изменения качества воды по акватории водоемов остается весьма проблематичной возможность необходимой формализации процессов транзитных, ветровых, циркуляционных и компенсационных течений и соответственно установление для акватории водоема значений массопереноса ЗВ хотя бы в рамках среднесезонных характеристик. Отсутствуют также наблюдения за такими важными для больших водоемов процессами как седиментация, соосаждение тяжелых металлов и пестицидов со взвесями, диффузия ЗВ из донных отложений толщу воды и т.д. В связи с перечисленным для прогнозирования изменения качества воды в больших водохранилищах остается пока только проведение анализа многолетних сезонных и годовых трендов изменения концентраций ЗВ во входных и выходных створах с учетом изменения поступления во времени ЗВ от различных источников.

Список литературы

1. Боценюк К.Л., Павелко В.Л.. Особенности использования метода группового учета аргументов при построении моделей гидрохимических процессов. // Гидрохимические материалы. Т. 86. 1983. С. 38-44.
2. Ивахненко А.Г. Долгосрочное прогнозирование и управление сложными системами. Киев, Техника, 1975. С. 171-303.
3. Ивахненко А.Г. Построение модели озера Байкал на принципах самоорганизации. Использование математических моделей для оптимизации управления качеством воды. // Труды советско-американского симпозиума. Том II. Часть 2. Л.: Гидрометеиздат, 1979. С. 5-47.
4. Лукашин Ю.П. Адаптивные методы краткосрочного прогнозирования. — М.: Статистика, 1979. 254 с.
5. Методические основы оценки и регламентирование антропогенного влияния на качество поверхностных вод. / Под ред. А.В.Караушева. Л.: Гидрометеиздат, 1987. — 285 с.
6. Справочник по гидрохимии. / Под ред. А.М.Никанорова. Л.: Гидрометеиздат, 1989. С. 395-310.

ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ В РАЙОНЕ ПОС. КАЦИВЕЛИ

Козловская О.Н.*, Вареник А.В.**

**Морской гидрофизический институт РАН, г. Севастополь,
o.n.kozlovskaya@gmail.com*

***Севастопольское Отделение ФГБУ «Государственный океанографический институт им.Н.Н. Зубова», г.Севастополь, alla_chaykina@mail.ru*

Кремний составляет большую часть почвенных аэрозолей, содержится в летучей золе, производимой тяжелой промышленностью, поставляется с метеоритными потоками, а также с вулканической деятельностью [6]. С ростом промышленности, производства продуктов питания, активного использования земель человеком источники и пути распространения биологически активных элементов, в том числе и кремния (Si) существенно изменились.

Одним из наиболее важных внешних источников биогенных веществ в морских экосистемах является атмосфера [4]. Поступление их из атмосферы осуществляется в основном с помощью двух процессов – влажного и сухого осаждения [5].

В работе [3] авторы с помощью моделирования получили оценки поступления кремния в Мировой океан с атмосферными осадками и изучили влияние этого поступления на биохимические процессы в морской среде. Несмотря на то, что поступление Si с речным стоком практически равно его атмосферному поступлению (около 5 Тмоль/год, из них 0,43 Тмоль/год - растворимого), атмосферный кремний несущественно влияет на продуктивность, а также на биогеохимические процессы морской экосистемы. По данным [3] поступление кремния из атмосферы составляет 0.21% от биогенного экспорта этого элемента из эвфотической зоны. Однако атмосферный Si является единственным источником первичного кремния на поверхности моря в отличие от речного стока, который поставляет кремний только в прибрежные районы.

Основной целью данного исследования является оценка величины поступления кремния с атмосферными осадками на поверхность Черного моря в районе пос. Кацивели (Крымское побережье), а также расчет концентрации Si в атмосферных осадках по многопараметрической модели Брандона.

Пробы атмосферных осадков отбирались в пос. Кацивели (Черноморский гидрофизический полигон). Также фиксировались и метеорологические условия, при которых выпадали атмосферные осадки. Лабораторный анализ содержания кремния в атмосферных осадках выполнялся спектрофотометрическим методом по голубому кремнемолибденовому комплексу в Морском гидрофизическом институте РАН.

Всего в период 2010-2014 гг. были отобраны 197 проб атмосферных осадков, из них 61 % были отобраны в холодное время года, 39 % – в теплое.

Минимальная концентрация кремния в атмосферных осадках наблюдалась в 2013 г. (среднегодовое значение 0,9 мкмоль/л), максимальная – в 2012 г.

(среднегодовое значение 2,5 мкмоль/л). Средняя величина за период 2010-2014 гг. составила 1,61 мкмоль/л.

Для определения влияния метеорологических условий на содержание кремния в атмосферных осадках нами проводилась статистическая обработка полученных данных. В результате были построены линии регрессии зависимости концентрации кремния в атмосферных осадках от каждого метеопараметра. При анализе вид зависимости концентрации в осадках от того или иного метеопараметра выбирался в соответствии с теми данными, которые имеются в публикациях.

Наблюдалось уменьшение содержания кремния в атмосферных осадках при увеличении количества выпавших осадков (рисунок 1а), что объясняется эффектом разбавления проб [2, 8].

Также наблюдалась обратная зависимость концентрации кремния в осадках от относительной влажности воздуха (рисунок 1в). Зависимость содержания биогенных элементов от скорости ветра описывается полиномом 3-ей степени (рисунок 1б), что согласуется с известными литературными данными [9].

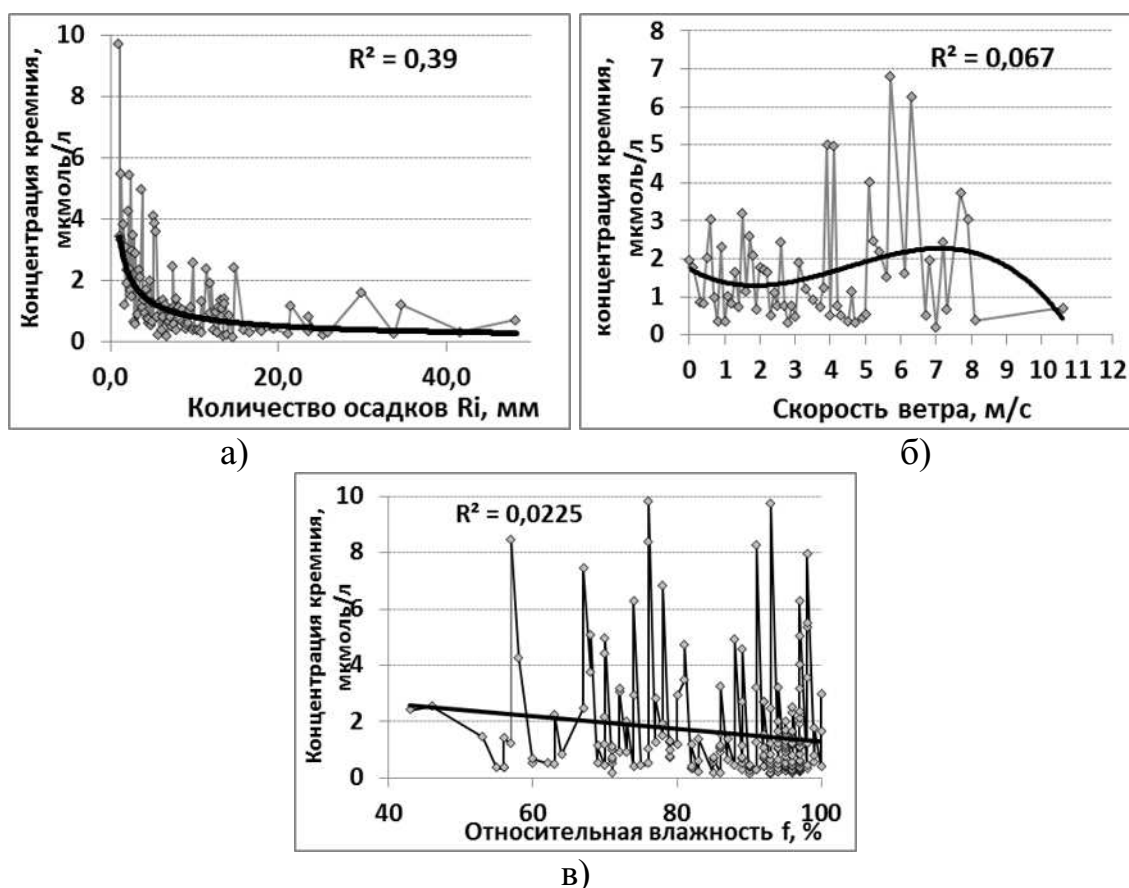


Рисунок 1 – Зависимость концентрации кремния в атмосферных осадках от их количества (а), скорости ветра (б) и относительной влажности воздуха (в)

Одним из этапов статистической обработки данных было построение уравнения множественной нелинейной регрессии зависимости концентрации кремния в атмосферных осадках от метеопараметров по методу Брандона. Метод основан на пошаговом определении вида парной регрессии между исследуемым параметром и влияющими на него признаками. При определении наибо-

лее подходящего уравнения регрессии зависимости концентрации кремния от каждого из метеопараметров использовалась значение скорректированной ошибки аппроксимации [0], рассчитываемое по формуле (1):

$$\varepsilon_{cp} = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{y_i - \tilde{y}_i}{\bar{y}_i} \right|, \quad (1)$$

где n – количество значений;

y_i – значение концентрации кремния, полученной при анализе проб;

$\tilde{y}_i$ – значение концентрации кремния, полученное по уравнению регрессии;

$\bar{y}_i$ – среднее значение концентрации кремния, измеренной в пробе.

Для определения вклада каждого метеопараметра рассчитывали, как его изменение влияет на изменение концентрации кремния в осадках. Расчеты показали, что в пос. Кацивели основной вклад в изменение концентрации кремния в осадках вносит количество осадков, вклад остальных составляющих практически одинаков для скорости, направления ветра и относительной влажности воздуха. Исходя из этого, первым для расчета множественной регрессии бралось количество осадков, затем добавлялись остальные.

Согласно [0] использование метода Брандона возможно только в случае соответствия распределения концентрации нормальному закону. При статистическом анализе данных в нашей работе было получено, что распределение измеренной концентрации кремния имеет логнормальный вид. Учитывая это, при составлении уравнения множественной нелинейной регрессии использовались десятичные логарифмы концентрации. В результате полученное уравнение множественной нелинейной регрессии, описывающее зависимость концентрации кремния в атмосферных осадках от метеопараметров, имеет вид (2):

$$\log C = (-0,259 \cdot \ln R_i + 0,4641) \cdot (0,0042 \cdot f + 2,2386) \cdot (0,0028 \cdot V_y^3 + 0,0137 \cdot V_y^2 + 0,1185 \cdot V_y + 0,8468) \cdot (-0,0006 \cdot V_x^3 - 0,0202 \cdot V_x^2 + 0,2169 \cdot V_x + 0,9871), \quad (2)$$

где R_i – количество осадков, мм;

V_x и V_y – компоненты вектора направления ветра;

f – относительная влажность воздуха, %.

Для оценки качества полученного уравнения множественной нелинейной регрессии использовалось корреляционное отношение (3), определяющее степень близости статистической зависимости к функциональной [0]:

$$\eta = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \tilde{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}}, \quad (3)$$

где y_i – значение концентрации кремния, полученной при анализе проб;

$\tilde{y}_i$ – значение концентрации, полученное по уравнению регрессии;

$\bar{y}_i$ – среднее значение концентрации, измеренной в пробе.

Корреляционное соотношение для полученного нами уравнения множественной нелинейной регрессии для логарифмов концентрации кремния составило -0,56, а при линейном сглаживании по пяти точкам – 0,80 (рисунок 2). Из рисунка 2 видно, что при расчете по уравнению регрессии наблюдается недооценивание и переоценивание измеренных концентраций.

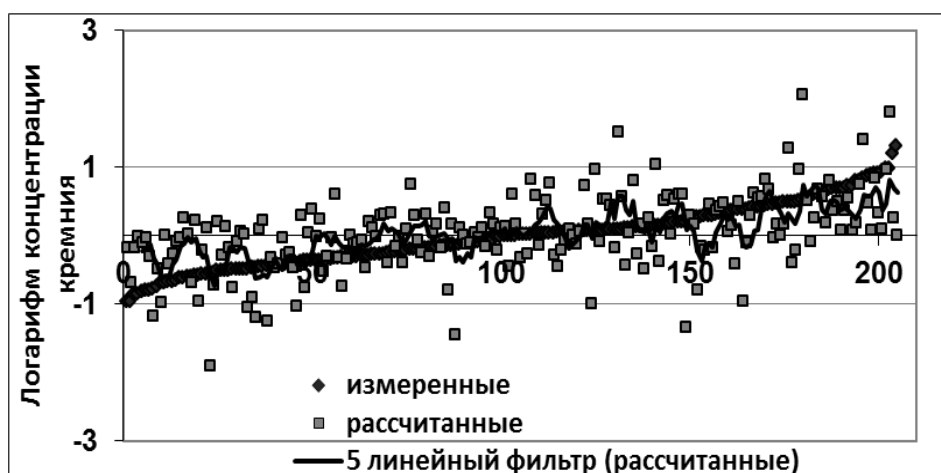


Рисунок 2 – Статистическая и функциональная зависимости логарифма концентрации кремния

На рисунке 3 показана сезонная зависимость различия между логарифмом измеренной концентрации и логарифмом концентрации, рассчитанной по уравнению множественной нелинейной регрессии (рисунок 3а) и сезонное изменение концентрации кремния в атмосферных осадках (рисунок 3б).

Из графика на рисунке 3а видно, что различие измеренных и расчетных величин для летних месяцев существенно выше, чем для зимних. В сезонном ходе именно в летние месяцы наблюдается повышение содержания кремния в атмосферных осадках. Поскольку отбор проб производится в месте, где отсутствуют локальные источники загрязнения атмосферы, повышенное поступление кремния в летний период, возможно, связано с сезонными переносами воздушных масс, в частности с усилением переноса пыли из Сахары. По всей видимости, именно это поступление не учитывается при расчете по уравнению множественной нелинейной регрессии.

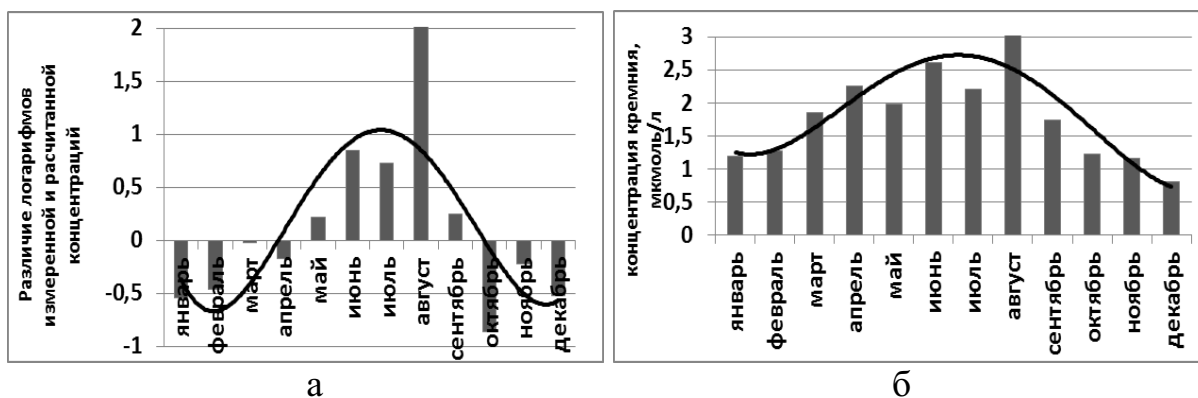


Рисунок 3 – Сезонное изменение расчетных и измеренных величин концентрации кремния (а); сезонное изменение концентрации кремния в атмосферных осадках (б)

Список литературы

1. Beverland, I. J., Crowther, J. M., Srinivas, M. S. N. (et al.). The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rain-fall in south-east England. // Atmosph. Environ. 1998. № 32(6). pp. 1039–1048.
2. Garban B., Motelay-Massei A., Blanchoud H. (et al.). A single law to describe atmospheric nitrogen bulk deposition versus rainfall amount: inputs at the Seine river water shed scale. // Water, Air, and Soil Pollution. 2004. № 155. pp. 339-354.
3. Krishnamurty A., Moore J.K. (et al.). Impacts of atmospheric nutrient inputs on marine biogeochemistry. // J. Geophys. Res. 2010. 115. G01006.
4. Robert A. Duce, James N. Galloway, Peter S. Liss. The impacts of atmospheric deposition to the ocean on marine ecosystems and climate // World Meteorological Organization (WMO) Bulletin 58 (1), pp. 61-66.
5. Spokes Lucinda, J. Jickells Tim D. Is the atmosphere really an important source of reactive nitrogen to coastal waters? // Continental Shelf Research. 2005. № 25. pp. 2022–2035.
6. Tegen I., and K. E. Kohfeld. The Silicon Cycle: Human Perturbations and Impacts on Aquatic Systems. / edited by V. Ittekkot, D. Unger, C. Humbog, and N. Tac An. Washington, D. C.: Island Press, 2006. pp. 81–91.
7. Безуглая Э.Ю., Сонькин Л.Р. Влияние метеорологических условий на загрязнение воздуха в городах Советского Союза // Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы: Сб. ст. Л., 1997. С. 241-252.
8. Салуквадзе М. Исследование влияния метеорологических, антропогенных и терригенных факторов на химический состав атмосферных осадков Восточной Грузии. [Электронный ресурс] / Автореферат диссертации, 2006.
9. Сонькин Л.Р. Синоптико-статистический анализ и прогноз загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 224 с.
10. Холоднов В.А., Дьяконов В.П., Иванова Е.Н., Кирьянова Л.С. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: Практическое руководство. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. 480 с.

МНОГОЛЕТНЯЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕЧНЫХ ВОД И СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ НА ТЕРРИТОРИИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Кондакова М.Ю.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi6@aanet.ru

Западная Сибирь является уникальным по многим показателям природно-ресурсным и промышленным регионом Российской Федерации.

Территория Западной Сибири составляет около 15 % (2.4 млн. км²) от территории России. Природные условия на такой огромной площади чрезвычайно разнообразны, и большинству из них свойственна широтная зональность [2].

Наиболее развитыми отраслями промышленности на территории Западной Сибири являются топливная, металлургическая (черная металлургия) и машиностроительная. Топливная промышленность Западной Сибири имеет общероссийское и мировое значение благодаря добыче, транспортировке и переработке уникальных нефтегазовых и угольных ресурсов.

В настоящее время Западная Сибирь дает свыше 70% общероссийской добычи нефти и природного газа, около 30% - каменного угля, около 20% заготавливаемой в стране древесины [1].

Изъятие природных ресурсов в регионе, наращивание объемов по добыче нефти, газа, каменного угля, других полезных ископаемых и их переработка не способствуют сохранению, восстановлению и охране окружающей природной среды.

Поэтому оценка качества вод и состояния водных объектов на территории Западной Сибири в настоящее время является весьма актуальной.

Для оценки пространственно-временной изменчивости степени загрязненности вод и состояния речных экосистем исследуемого региона использована многолетняя (за период с 1980 по 2012 год) режимная гидрохимическая информация государственной службы наблюдений (ГСН).

Оценка степени загрязненности водных объектов [4] проводилась в 81 пункте наблюдений на 47 реках, расположенных в различных широтных зонах Западной Сибири (6 пунктов – для зон тундры и лесотундры, 55 – зоны тайги, 20 – зон лесостепей и степей).

Результаты анализа показали, что степень загрязненности водной среды исследуемых рек или их участков на территории Западной Сибири в целом оценивалась как стабильно «грязная» и «очень грязная» (47,5 %), переходная от «экстремально грязной» к «грязной» (37,5 %) и лишь около 15 % речных экосистем имели степень загрязненности переходную от «грязной» к «очень загрязненной».

При рассмотрении пространственной изменчивости степени загрязненности вод рек Западной Сибири, установлено, что на территории зон тундры и лесотундры они преимущественно «очень грязные», а в зонах тайги, лесостепей и

степей – стабильно «грязные» и переходные от «экстремально грязной» к «очень грязной» и «грязной» (рисунок 1).

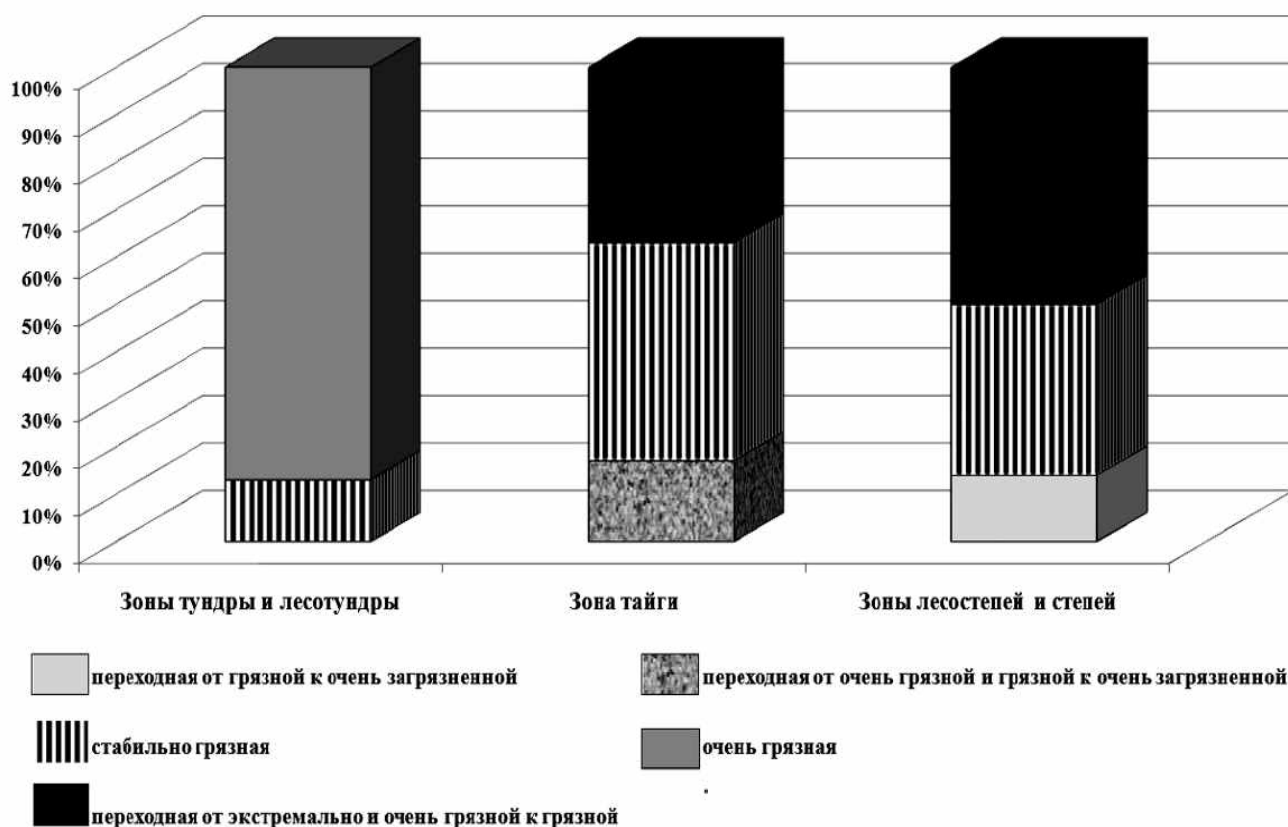


Рисунок 1 – Пространственная изменчивость степени загрязненности рек Западной Сибири

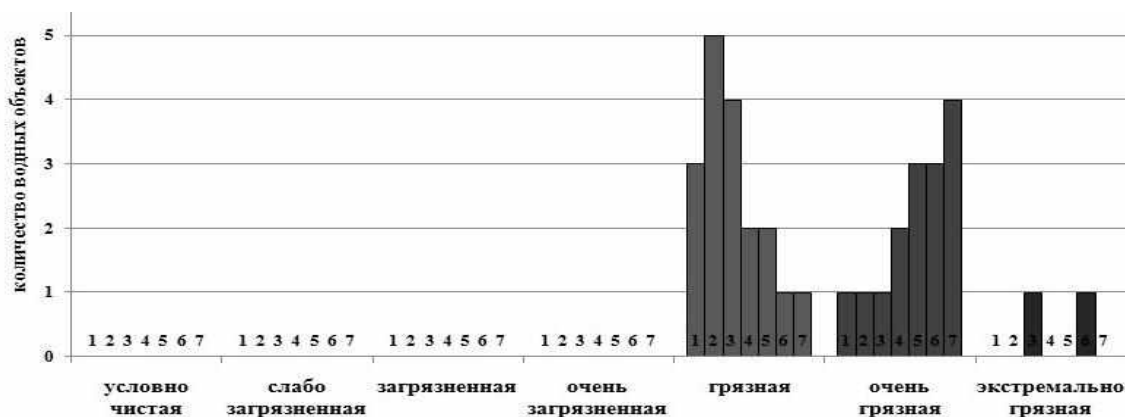
Для ряда водных объектов или их участков, начиная с 2000 года, отмечено улучшение качества воды. Так, для участков рек Обь, Вах, Аган, Томь, Иртыш, Тобол, Кия, Енисей, Ишим степень загрязненности вод изменилась от «очень грязной» и «грязной» к «очень загрязненной».

Результаты распределения речных экосистем или их участков с различной степенью загрязненности воды по широтным зонам (с разбивкой по пятилетиям в течение всего исследуемого периода) показали, что (рисунок 2):

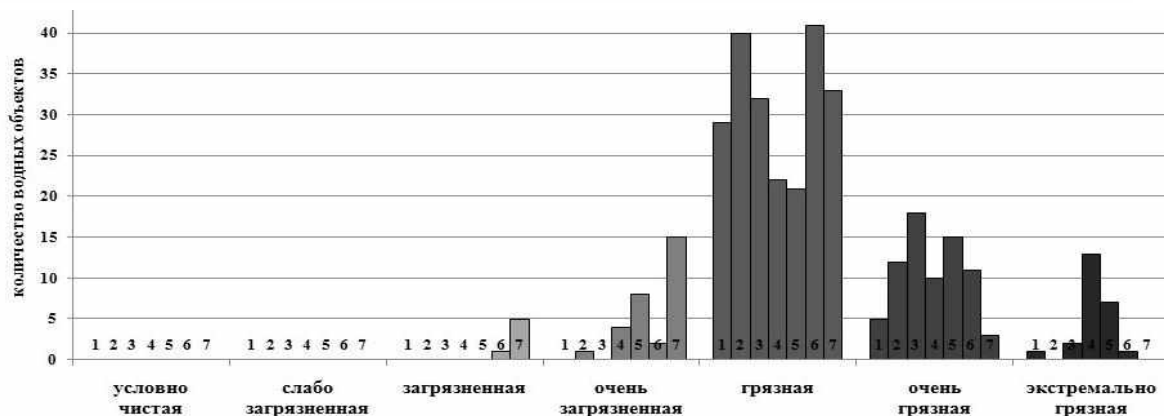
- в зонах тундры и лесотундры большую часть исследуемого периода степень загрязненности водных объектов оценивалась «грязная» и «очень грязная». Водных объектов или их участков со степенью загрязненности «экстремально грязная» отмечено не было. Помимо этого, в последние годы наметились тенденции улучшения качества вод;

- в зоне тайги также отмечены тенденции улучшения качества вод. В последнее десятилетие увеличилось число водных объектов, вода которых характеризуется как «загрязненная» или «очень загрязненная» и уменьшилось – со степенью загрязненности «экстремально грязная» и «очень грязная». Однако вода большинства водных объектов за весь исследуемый период оценивалась как «грязная».

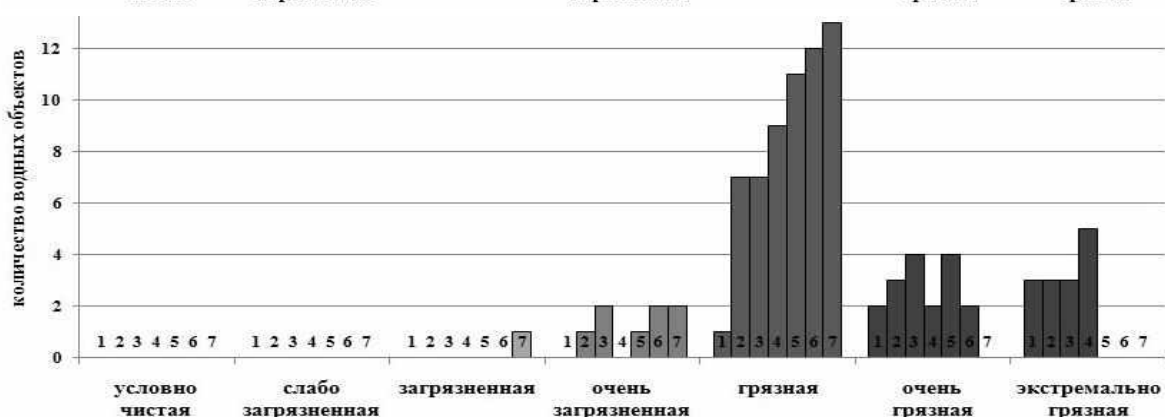
Аналогичные тенденции наблюдаются на водных объектах лесостепной и степной зон Западной Сибири.



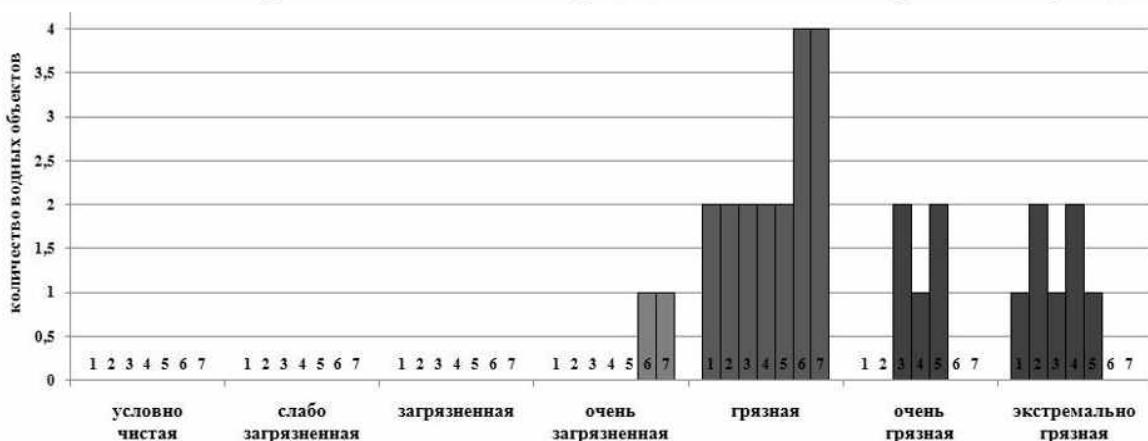
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2 - Временная изменчивость степени загрязненности водотоков Западной Сибири в различных широтных зонах (а – тундры и лесотундры, б – тайги, в – лесостепей, г - степей; 1 – 1980-1984; 2 – 1985-1989; 3 – 1990-1994; 4 – 1995-1999; 5 – 2000-2004; 6 – 2005-2009; 7 – 2010-2011).

Оценка состояния речных экосистем или их участков по таким гидрохимическим показателям, как легкоокисляемые органические вещества, определяемые по БПК₅ и азот аммонийный проводилась в соответствии с Р 52.24.661-2004 [3]. Все речные экосистемы сгруппированы по их состоянию от «естественного» и «равновесного» до переходного из «естественного» или «равновесного» в «кризисное» или «критическое».

Установлено, что большинство из исследованных речных экосистем Западной Сибири находится в состоянии переходном из «естественного» и (или) «равновесного» в кризисное» (65 %).

Анализ изменчивости состояния речных экосистем Западной Сибири по различным широтным зонам показал увеличение доли рек или их участков в состоянии «переходном из естественного и равновесного в критическое», и уменьшение доли – в состоянии «переходном из естественного и равновесного в кризисное» в направлении с севера на юг (рисунок 3). Четких тенденций в изменчивости доли рек или их участков, находящихся в «естественном и/или равновесном состоянии» в различных широтных зонах, не наблюдается.

К числу рек, состояние которых оценивается как «естественное» и (или) «равновесное» следует отнести в зонах:

- тундры и лесотундры – р. Енисей (г. Дудинка);
- тайги – рр. Енисей (г. Игарка), Обь (г. Колпашево, п. Сургут), Кеть (д. Волково), Пышма (г. Камышлов);
- лесостепей и степей – рр. Чумыш (г. Заринск), Енисей (г. Дивногорск, г. Красноярск), Уй (с. Уйское).

К числу рек, состояние которых оценивается как переходное из «естественного» и(или) «равновесного» в «критическое», следует отнести в зонах:

- тайги – рр. Сыня (п. Овгорт), Назым (п. Кышык), Пышма (с. Богандинское, г. Талица), Демьянка (с. Демьянское), Тура (с. Салаирка);

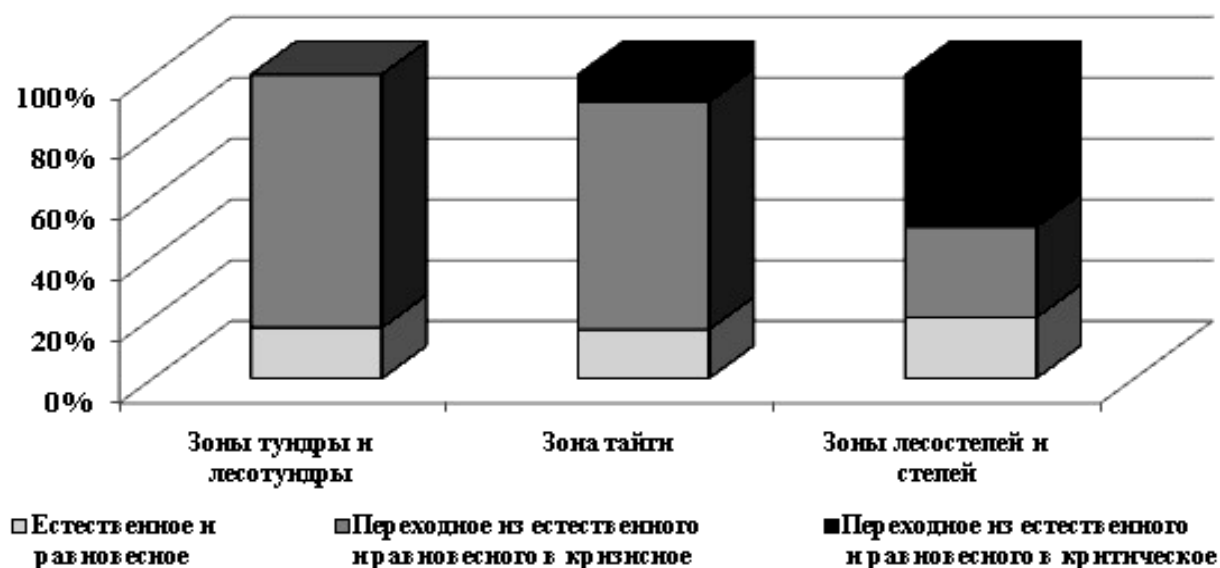


Рисунок 3 – Распределение водных экосистем, находящихся в разных состояниях, по широтным зонам Западной Сибири

- лесостепей и степей – рр. Обь (г. Новосибирск), Барнаул (г. Барнаул), Кулунда (с. Баево), Омь, (гг. Куйбышев, Калачинск, Омск), Исеть (с. Исетское, г. Шадринск), Теча (с. Першинское), Картат (с. Здвинск).

Остальные водные объекты или их участки находятся в состоянии переходном из «естественного» и (или) «равновесного» в «кризисное».

Таким образом, можно заключить, что:

- наибольшее количество водных объектов в Западной Сибири характеризуются степенью загрязненности воды «грязная» и «очень грязная», но в последние годы наблюдается тенденция улучшения качества воды;

- при движении с севера на юг – возрастает доля водных объектов со степенью загрязненности воды стабильно «грязная»;

- на территории Западной Сибири в основном преобладают речные экосистемы в состоянии, «переходном из естественного или равновесного в кризисное», однако в направлении с севера на юг отмечается увеличение доли рек или их участков в состоянии, «переходном из естественного и/или равновесного в критическое».

Список литературы

1. Винокуров А.А., Глушкова В.Г., Макаров С.В., Плисецкий Е.Л., Симагин Ю.А. Введение в экономическую географию и региональную экономику России. Часть 2. – М.: «Владос-Пресс», 2004. 352 с.

2. Пирожник И.И. Физическая география СНГ. Минск, 2006. 211 с.

3. Р 52.24.661-2004. Рекомендации. Оценка риска антропогенного воздействия приоритетных загрязняющих веществ на поверхностные воды суши. М.: Изд-во Метеоагентства Росгидромета. 2006. 26 с.

4. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат. 2003. 49 с.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ПОСТУПЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ-7 (^7Be) НА ПОВЕРХНОСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ

Кременчуцкий Д.А.*, Коновалов С.К., Батраков Г.Ф., Станичный С.В.
ФГБУН Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь,
**d.kremenchutsky@gmail.com*

Бериллий-7 (^7Be) – это радионуклид космогенного происхождения, образующийся в атмосфере и выводящийся из нее преимущественно с влажными атмосферными выпадениями [2]. В верхнем 5 метровом слое вод образуется менее 0,5% от величины общего содержания изотопа в нем [5]. Таким образом, для открытых регионов моря, поток бериллия с влажными атмосферными выпадениями является его основным источником поступления. Бериллий-7 может быть использован в качестве трассера для исследования процессов, влияющих на его распределение и перераспределение на синоптическом масштабе времени. Так, ^7Be находит применение при исследовании процессов субдукции поверхностных вод и истории перемешивания слоев водных масс [4], при проведении оценок резидентного времени для взвешенных веществ и тяжелых металлов в морской среде [2], при оценке потоков ряда веществ на подстилающую поверхность [7,10] и т.д.

Согласно [2] влажный поток ^7Be на подстилающую поверхность зависит от типа, количества и частоты выпадающих осадков, а также от концентрации бериллия в атмосфере. Концентрация ^7Be в атмосфере зависит от интенсивности обмена между стратосферой и тропосферой, от количества, продолжительности и частоты выпадения осадков, а также от широты расположения исследуемого региона и солнечной активности.

Исследованиям временной изменчивости потока ^7Be на подстилающую поверхность уделяется большое внимание в мире, в то же время, в Черноморском регионе такие исследования ранее не проводились.

Целью данной работы являлись разработка одномерной модели, позволяющей провести оценку величины потока ^7Be на поверхность Черного моря, и исследование пространственно-временной изменчивости ^7Be в Черноморском регионе.

Материалы и методы. Пробы атмосферных аэрозолей отбирались каждый сутки с высоты 5 м относительно уровня подстилающей поверхности на фильтр ФПП-15-1,5 (эффективность 99% для частиц размером 0,2 мкм) используя фильтрационную установку производительностью 8,6 м³/мин. За период с 2011 по 2013 гг. было отобрано и обработано 530 проб. По результатам измерений концентрация ^7Be в приземной атмосфере Севастопольского региона варьировалась в интервале от 0,2 до 11,6 мБк/м³, среднее 5.0 ± 0.50 мБк/м³.

Пробы атмосферных осадков отбирались с использованием эмалированной кюветы с площадью поверхности 0,64 м², соединенной с пластиковой емкостью объемом 50 л. Кювета располагалась на крыше здания МГИ на высоте 1,3 м относительно уровня подстилающей поверхности. За период с 2011 по 2013 гг.

было отобрано и обработано 112 проб. Концентрация ^7Be в осадках варьировалась в интервале от 0,7 до 15 Бк/л, средняя величина 5.9 ± 0.9 Бк/л.

Измерения активности проб проводились на гамма-спектрометре с сцинтилляционным детектором NaI(Tl) ($\varnothing 63 \times 63$ мм, разрешение 7 % для пика ^{137}Cs). Более подробно методики отбора и обработки проб изложены в [13].

Также, в работе были использованы результаты измерений потока ^7Be , проводимые на ряде станций и описанные в литературе [1, 4, 6, 8, 11, 12]. Суточные суммы осадков для выбранных станций были взяты из National climatic data center (<http://www.ncdc.noaa.gov>) и European climate assessment and dataset (<http://eca.knmi.nl>).

Данные солнечной активности были взяты из Marshall space flight center (<http://solarscience.msfc.nasa.gov>).

Данные осадков на поверхность Черного моря за период с января по декабрь 2012 г. были получены по модели SKIRON (<http://forecast.uoa.gr>).

Параметризация потока ^7Be . В общем случае, для того чтобы оценить поток вещества с атмосферными осадками необходима информация о содержании этого вещества в атмосфере, о количестве выпавших осадков и о их эффективности вымывания.

В доступной литературе представлены три параметризации, позволяющие оценить коэффициент вымывания ^7Be осадками. Используя данные натурных наблюдений (концентрация ^7Be в атмосфере накануне выпадения осадков, поток ^7Be с осадками и количество выпавших осадков) в Севастопольском регионе была проведена валидация исследуемых параметризаций. Было показано, что они эффективны в узком интервале суточных сумм осадков (рисунки 1а, 1б, 1в). В результате исследований была предложена новая параметризация и проведена ее валидация (рисунок 1г). С использованием кси-квадрат теста было показано, что оценки, полученные по этой новой параметризации, были ближе к данным натурных наблюдений.

Также, в работе была предложена параметризация концентрации ^7Be атмосфере. Параметризации концентрации ^7Be в атмосфере и его коэффициента вымывания осадками были объединены в одномерную модель. Валидация этой модели была проведена с использованием натурных данных с ряда станций, расположенных в средних широтах Северного полушария [1, 4, 6, 8, 11, 12]. В результате был сформирован массив из 172 эксперимента точек. Следует отметить, что рассматриваемые станции полностью перекрывают диапазон широт, в котором расположено Черное море. Было показано, что предложенная в работе одномерная модель позволяет корректно воспроизводить динамику поступления радионуклида и для 83% данных отклонение рассчитанных величин от измеренных не превышала величину доверительного интервала, обусловленную погрешностью определения констант в модели и погрешностью измерения активности проб. В качестве примера, на рисунке 2 представлены результаты расчета для станции, расположенной в Бостоне, штат Массачусетс, США.

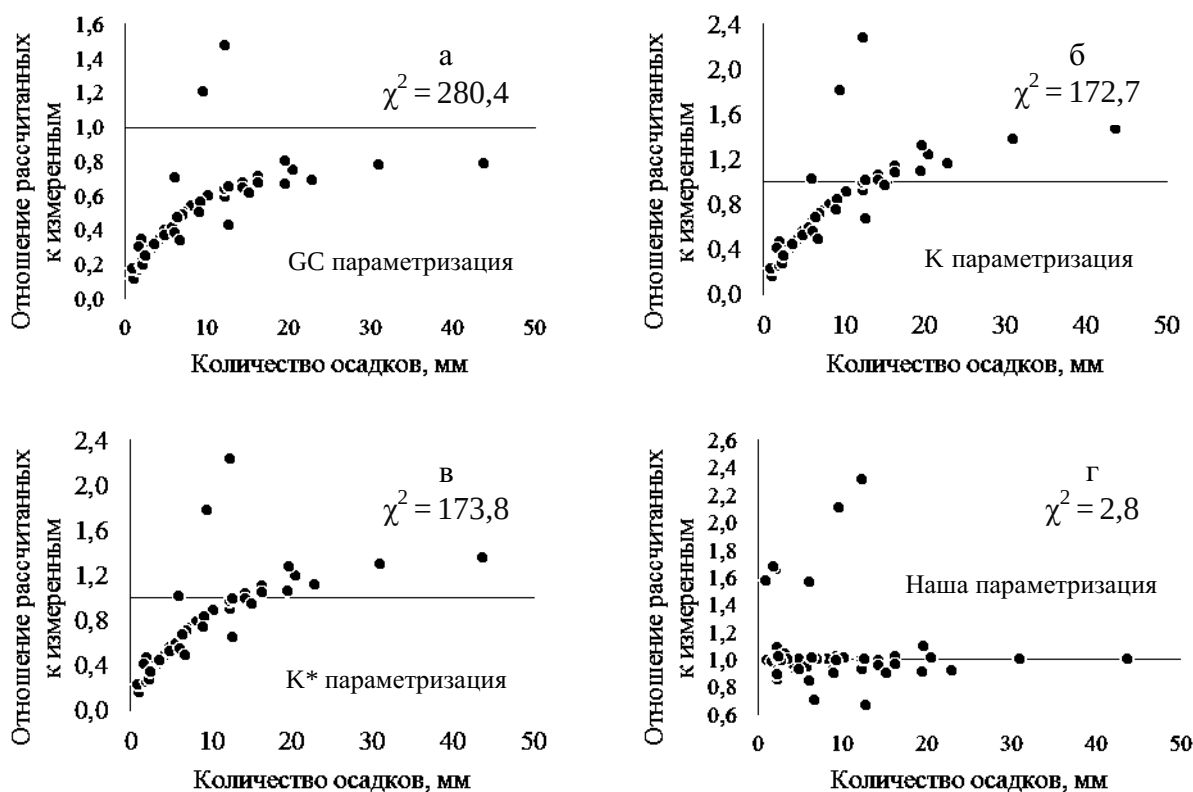


Рисунок 1 – Зависимость величины отношения рассчитанных величин потока ^7Be к измеренным от количества осадков.
Обозначения параметризаций согласно [9]

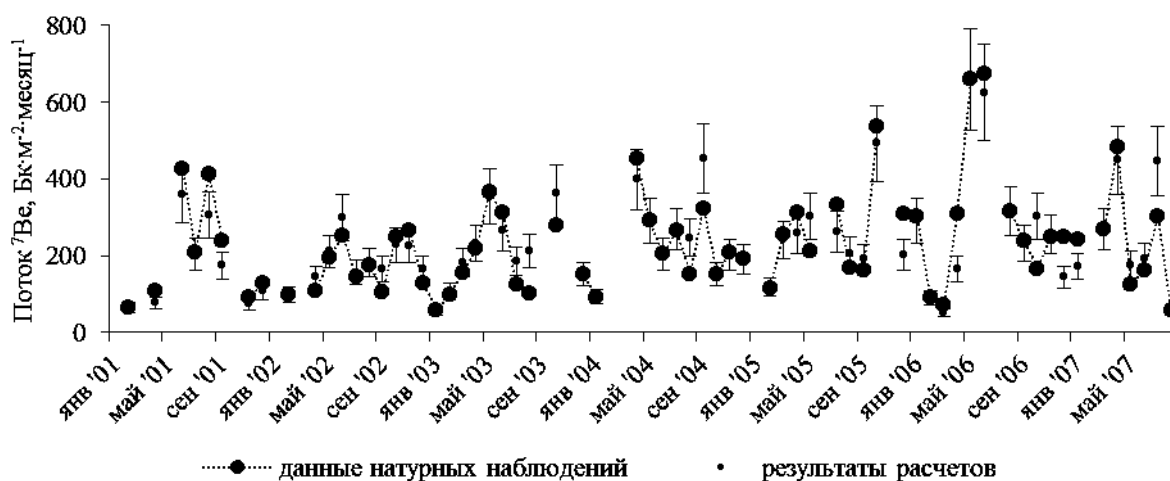


Рисунок 2 – Временная изменчивость потока ^7Be

Оценка потока ^7Be на поверхность Черного моря. Используя предложенную в данной работе модель, а также суточные суммы осадков, полученные по модели SKIRON (рисунок 3), были выполнены оценки влажного потока ^7Be на поверхность моря за 2012 г. Согласно полученным результатам величина потока бериллия по пространству варьировалась в интервале от 640 до 2250 Бк/м²год (рисунок 4). Полученные оценки согласуются с данными натурных наблюдений со станций, расположенных в средних широтах. Максимальные величины потока наблюдаются в зимний сезон в южном и юго-восточном регионе моря, а мини-

мальные – в летний сезон в северном и северо-западном регионе. В большей мере, это связано с неравномерностью распределения осадков в течение года: максимальное количество осадков над морем наблюдается в зимний период, а минимальное – в летний. Такое внутригодовое распределение осадков является типичным для регионов со средиземноморским типом климата.

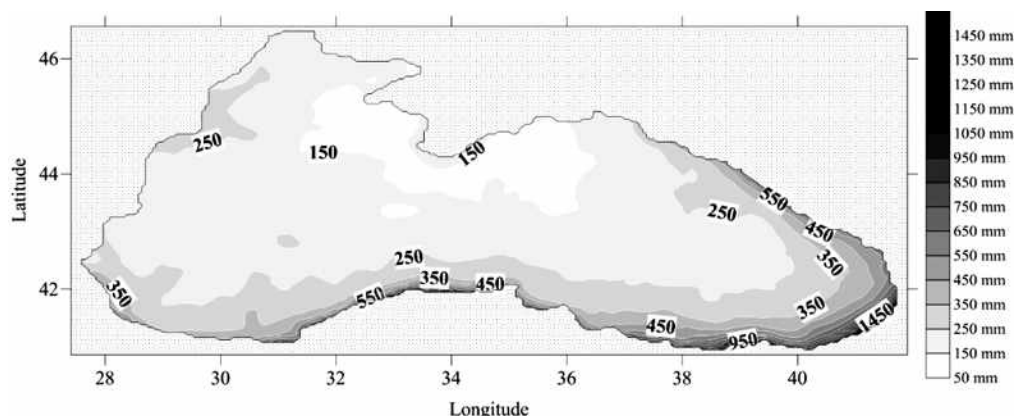


Рисунок 3 – Распределение годовых сумм осадков за 2012 г. над Черным морем

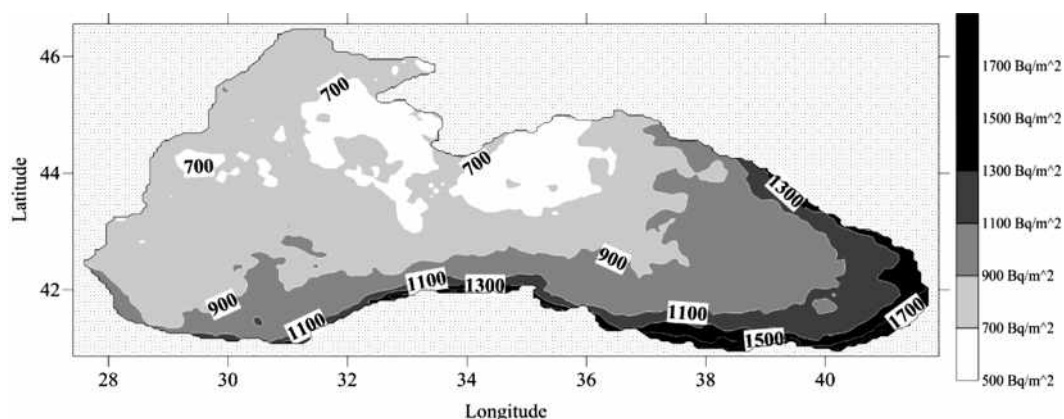


Рисунок 4 – Распределение суммарной за год величины потока ^7Be с влажными атмосферными выпадениями за 2012 г.

Выводы. В работе представлены результаты мониторинга концентрации ^7Be в приземной атмосфере и в дождевых осадках. Выделены доминирующие процессы, ответственные за временную изменчивость величины влажного потока изотопа. Предложена одномерная модель, объединяющая две параметризации: параметризацию коэффициента вымывания ^7Be осадками и параметризацию концентрации ^7Be в атмосфере. Проведена валидация параметризации коэффициента вымывания и используя кси-квадрат тест было показано, что оценки, полученные по этой параметризации были ближе к данным натурных наблюдений, чем те, которые были получены по аналогичным трем параметризациям, описанным в доступной литературе. Проведена валидация одномерной модели и показано, что она позволяет описать до 83% экспериментальных данных и корректно воспроизводить динамику поступления ^7Be на подстилающую поверхность. Выполнены оценки поступления ^7Be на поверхность Черного моря. Показано, что максимальные величины потока наблюдаются в зимний сезон в южном и юго-восточном регионе моря, минимальные – в летний сезон в северном и северо-западном регионе.

Список литературы

1. Dueñas C., Fernández M.C., Gordo E., Cañete S., Pérez M. Gross alpha, gross beta activities and gamma emitting radionuclides composition of rainwater samples and deposition to ground // *Atmospheric Environment*, 2011. Vol. 45. P. 1015 – 1024.
2. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Series: Advances in Isotope Geochemistry. Baskaran, Mark (Ed.). – Springer. 2011. – 951 pp.
3. Kadko D. and Olson D. Beryllium-7 as a tracer of surface water subduction and mixed-layer history // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1996. Vol. 43. No 2. P. 89 – 116.
4. Kadko, D. and Prospero J. Deposition of ^7Be to Bermuda and the regional ocean: Environmental factors affecting estimates of atmospheric flux to the ocean // *Journal of Geophysical Research*, 2011, Vol. 116, C02013.
5. Lee T., Barg E., Lal D. Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ^{32}P and ^7Be // *Limnol. Oceanogr.* 1991. Vol. 36. No. 5. P. 1044 – 1053.
6. Lujanienė G. Study of removal processes of ^7Be and ^{137}Cs from the atmosphere // *Czechoslovak Journal of Physics*, 2003. Vol.53. P. 57 – 65.
7. Mann M., Beer J., Steinhilber F., Abreu J.A., Christl M., Kubik P.W. Variations in the depositional fluxes of cosmogenic beryllium on short time scales // *Atmospheric Environment*, 2001. Vol. 45. P. 2836 – 2841.
8. Renfro A.A., Cochran J.K., Colle B.A. Atmospheric fluxes of ^7Be and ^{210}Pb on monthly time-scales and during rainfall events at Stony Brook, New York (USA) // *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013. Vol. 116. P. 114 – 123.
9. Sakashita T., Nakamura Y., DOI M. Test of wet scavenging parameterization schemes by simulation of monthly depositions of ^7Be using normally available data on environmental monitoring and local meteorology // *Journal of nuclear science and technology*, 2002. Vol. 39. No. 2. P. 180 – 186.
10. Tanaka N. and Turekian K.K. Determination of the dry deposition flux of SO_2 using cosmogenic ^{35}S and ^7Be measurements // *Journal of Geophysical Research*, 1995. Vol. 100, Issue D2. P. 2841 – 2848.
11. Vogler S., Jung M., Mangini A. Scavenging of ^{234}Th and ^7Be in Lake Constance // *Limnol. Oceanogr.* 1996, Vol. 41. No.7. P. 1384 – 1393.
12. Zhu J. and Olsen C.R. Beryllium-7 atmospheric deposition and sediment inventories in the Neponset River estuary, Massachusetts, USA // *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009. Vol. 100. P. 192 – 197.
13. Батраков Г.Ф. Семенов В.В. Комплекс аппаратуры для измерений концентрации радиоактивных изотопов в приземной атмосфере // *Системы контроля окружающей среды*. – Севастополь: МГИ НАНУ, – 2006. С. 345 – 350.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ И ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И НОРМИРОВАНИЕ ДОПУСТИМОЙ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА НИХ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Лозовик П.А.

Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия,

lozovik@nwpi.krc.karelia.ru

Разработка методов оценки состояния и загрязнения водных объектов представляет собой актуальную задачу современной гидрохимии. В этой связи имеется много методических подходов, но в них практически не учитываются особенности поверхностных вод различных климатических зон, и ориентированы они в основном на сравнение наблюдаемых концентраций с ПДК или геохимическим фоном элементов.

Весьма важным является также оценка допустимой антропогенной нагрузки на водные объекты для предотвращения их загрязнения и истощения. Поэтому целью данного сообщения является показать возможности оценки состояния и загрязнения вод, а также предложить методику нормирования допустимой антропогенной нагрузки на водные объекты с учетом их региональной специфики и процессов, протекающих в водной среде.

В настоящее время разработано много классификаций вод суши. В основном они носят экспертный характер, т.е. градация вод по тем или иным параметрам осуществляется по усмотрению автора. Нами же разработана классификация поверхностных вод гумидной зоны, основанная на их кислотно-основном равновесии, и она строго обоснована с научной точки зрения, а не является экспертной. В природных водах гумидной зоны имеются две системы кислотно-основного равновесия: гумусная и карбонатная [1], с учетом которых удастся классифицировать воды по гумусности и щелочности [2].

Градирюя шкалу рН с шагом 0.6 ед., можно установить коэффициенты перехода от одного класса гумусности (2.5) или щелочности (5) к другому. Кроме гумусности и щелочности воды, учитывается трофический статус водных объектов, устанавливаемый по содержанию $P_{\text{общ}}$ с учетом гумусности.

Проведенная геохимическая классификация поверхностных вод Карелии (более чем 800 водных объектов) показала, что по щелочности и рН преобладают среднещелочностные циркумнейтральные воды (около 60 %), по гумусности – мезогумусные (40 %) и мезополигумусные (33 %), а по трофии доминируют мезотрофные (43 %) и низкотрофные (31 %) водные объекты. Велика доля высокотрофных водоемов и водотоков (17 %). В регионе существуют также ацидотрофные водные объекты, уровень трофии которых детерминирован рН воды.

На основании полученных классов устанавливаются баллы, соответствующие высокому, хорошему, удовлетворительному и низкому качеству воды. Загрязненные объекты относятся в отдельную группу, и по ним указывается региональный индекс загрязнения воды ($ИЗВ_{\text{рег}}$), который рассчитывается по региональным предельно допустимым концентрациям (РПДК):

$ИЗВ_{рег} = \sum_{i=1}^n C_i / РПДК_i$. В качестве РПДК для веществ, у которых фоновая концентрация ($C_{фон}$) много меньше ПДК, $РПДК = \sqrt{C_{фон} \cdot ПДК}$, а если $C_{фон} \approx ПДК$, то $РПДК = C_{фон} + ПДК$ [8]. В поверхностных водах Карелии к первой группе соединений можно отнести NH_4^+ , NO_3^- , Pb, Cd, Ni, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , а ко второй – Zn, Cu, нефтепродукты, фенолы. В расчетах $ИЗВ_{рег}$ не принимаются во внимание вещества, когда для них $C_{фон} > ПДК$. Для поверхностных вод гумидной зоны это относится к Fe и Mn.

В водных экосистемах особую роль играет органическое вещество (ОВ). Для его характеристики в основном используются косвенные показатели содержания ОВ. В этой связи особый интерес представляет оценка содержания в воде автохтонного и аллохтонного ОВ. Для этих целей нами разработаны два метода расчета их доли: эмпирический по цветности, ПО и ХПК $\rho_{авт} = 0.62 \frac{ХПК}{Нит} - 0.35$ [6] и физико-химический, основанный на адсорбции аллохтонного ОВ на ДЭАЭ-целлюлозе в динамическом режиме [7]. Оба метода хорошо согласуются между собой. Исследования, проведенные на 25 водных объектах Карелии в 2012-2014 гг., показали, что содержание автохтонного ОВ является близким во всех объектах независимо от их трофии и гумусности воды (среднее содержание по ХПК 3.1 ± 0.8 мгС/л). И только при цветении воды в эвтрофных водоемах наблюдается резкое увеличение взвешенного и растворенного автохтонного ОВ. Основное отличие водных объектов заключается в разном содержании аллохтонного ОВ.

Существенную роль в образовании автохтонного ОВ в водных объектах могут играть продукционно-деструкционные процессы. Для характеристики продукции и деструкции в водных объектах разработан принципиально новый метод, основанный на кинетике БПК и на показателях автохтонного ОВ ($\rho_{авт}$, $k_{авт}$) [4]:

$$\begin{aligned} P &= \rho_{авт} ХПК_{исх} \cdot (e^{k_{авт}} - 1) \\ D_{общ} &= БПК_{полн} (1 - e^{-K}) \\ D_{авт} &= \rho_{авт} ХПК_{исх} \cdot (1 - e^{-k_{авт}}), \end{aligned}$$

где P – продукция, $D_{общ}$ – общая деструкция, $D_{авт}$ – деструкция автохтонного ОВ, $\rho_{авт}$ – доля автохтонного ОВ, $k_{авт}$ – константа скорости окисления автохтонного ОВ, K – константа скорости потребления кислорода.

Разность продукции и деструкции автохтонного ОВ отражает новообразование ОВ и выделение O_2 в водную среду:

$$P - D_{авт} = (ОВ)_{новообр} + O_2 = \rho_{авт} ХПК_{исх} \cdot (e^{k_{авт}} + e^{-k_{авт}} - 2)$$

Зависимость БПК_t от времени описывается классическим уравнением Стритера-Фелпса:

$$БПК_t = БПК_{полн} (1 - e^{-Kt}).$$

Путем компьютерной обработки данных по кинетике БПК удастся установить БПК_{полн} и K , а вычислить $k_{авт}$ можно по уравнению [4]:

$$k_{авт} = \frac{\rho K - k_{алл}}{\rho_{авт}} + k_{алл},$$

где $\rho = БПК_{полн} / ХПК_{исх}$, $k_{авт}$ – константа скорости окисления аллохтонного ОВ (0.0007 сутки⁻¹ в зимний период, 0.0013 сутки⁻¹ – в период открытой воды при

$t=20^{\circ}\text{C}$). Опыты по кинетике БПК проводятся в течение четырех месяцев при двух температурах: 20°C и 10°C , что позволяет установить температурный коэффициент скорости реакции. Далее, используя этот коэффициент, с учетом среднесезонной температуры воды в водных объектах, удастся получить продукцию и деструкцию ОВ *in situ*. Интегрирование сезонной продукции и деструкции позволяет установить их годовые величины. Новый метод дает возможность более надежно определить эти характеристики для водных объектов, чем метод Винберга.

Проведенные экспериментальные работы в 2012-2014 гг. на 25 водных объектах Карелии, включая Онежское, Ладожское озера и Белое море, позволили установить в них сезонную и годовую продукцию, общую продукцию и деструкцию автохтонного и аллохтонного ОВ.

Годовая продукция в олиготрофных водоемах составила 6-14 $\text{мгO}_2/\text{л}$ в год, в мезотрофных – 14-22, в эвтрофных – 30-94 $\text{мгO}_2/\text{л}$ в год. Отношение продукции к общей деструкции достигало 64-99 %. Деструкция автохтонного ОВ была всегда ниже продукции. Отличие продукции, получаемой по кинетической модели, от продукции по Винбергу достигало пятикратного значения.

Касаясь вопросов нормирования допустимого антропогенного воздействия на водные объекты, следует отметить, что на сегодня нет какой-либо единой методологии в этом направлении. Единственное, что можно отметить – это методика нормирования допустимого сброса (НДС) загрязняющих веществ со сточными водами согласно приказу Минприроды [9]. В этой методике нормирование касается только выпуска сточных вод, а состояние всего объекта при этом не учитывается. И даже в этом случае нормирования сброса сточных вод имеются недостатки существующей официальной методики. Фактически расчет НДС осуществляется исходя из принципа, чтобы концентрация загрязняющего вещества была на уровне ПДК в контрольном створе с учетом кратности разбавления сточных вод в этой точке. Если предприятие сбрасывает свои сточные воды в малопроточный водоток с низкой кратностью разбавления сточных вод, то НДС будет небольшой, а если в высокопроточный (в крупную реку), то НДС будет большим. В первом случае предприятие будет платить намного больше, чем во втором, хотя и сбрасывается одно и то же количество загрязняющих веществ.

Что мы предлагаем в этом случае? Прежде всего антропогенное влияние на водные объекты необходимо подразделять на евтрофирование и загрязнение. Первое приводит к повышению биопродуктивности объекта и связано с избыточным поступлением БЭ (Р, N) и ОВ. Второе – обусловлено поступлением токсичных веществ, что обуславливает загрязнение водной среды.

В первом случае для нормирования сброса БЭ и ОВ может быть использована ассимиляционная способность водного объекта в природном состоянии $((As)_{\text{прир}})$. Она определяется как произведение скорости трансформации $(C_{\text{фон}} \cdot k)$ на годовой объем водного стока из водного объекта $(V_{\text{стока}})$:

$$(As)_{\text{прир}} = C_{\text{фон}} \cdot k \cdot V_{\text{стока}} (\tau + 1),$$

где k – константа скорости трансформации ОВ, τ – период водообмена водоема.

Благодаря тому, что нам удалось найти метод определения констант скоростей трансформации лабильных веществ можно установить ассимиляционную способность водного объекта. На величину ассимиляционного потенциала в природном состоянии может быть и увеличена антропогенная нагрузка на водоем. Применительно к Онежскому и Ладожскому озерам допустимая антропогенная нагрузка по $P_{\text{общ}}$ составляет 660 и 3380 т в год соответственно. Онежское озеро достигло уровня допустимой фосфорной нагрузки, а в Ладожском озере наблюдается снижение содержания $P_{\text{общ}}$ в связи с уменьшением внешней фосфорной нагрузки.

Наряду с указанным методом нормирования фосфорной и органической нагрузки оно может быть выполнено на основе принципа сохранения геохимического класса вод [3]. Результаты по обоим методам практически одинаковые, хотя они и принципиально разные.

При загрязнении водных объектов токсичными веществами оценивается количество загрязненных вод (КЗВ), которое определяется как произведение $ИЗВ_{\text{рег}}$ на объем годового стока из водоема:

$$КЗВ = ИЗВ_{\text{рег}} \cdot V_{\text{стока}}$$

При этом не имеет принципиального значения, по какому объекту считать, результат будет одинаковым, как и в случае расчета КЗВ непосредственно для сбрасываемых сточных вод. За допустимое количество загрязненных вод (ДКЗВ) принимается такой их объем, когда $ИЗВ_{\text{рег}} = 1$. Фактически он равен объему годового стока с водного объекта. ДКЗВ будет разное для различных по стоку водных объектов, принимающих одинаковый объем сточных вод. Представленная выше методика оценки КЗВ была применена к водным объектам системы р. Кенти (Северная Карелия), подверженным влиянию техногенных вод Костомукшского ГОК'а (ОАО «Карельский окатыш»). Ежегодно в систему сбрасывается от 10 до 24 млн м^3 воды из хвостохранилища ГОК'а в зависимости от водности года. В системе реки сформировался техногенно-измененный сульфатно-калиевый тип вод с высоким содержанием K^+ , SO_4^{2-} и повышенным Li , NO_3^- , Ni по сравнению с природными водами региона [5]. Расчет $ИЗВ_{\text{рег}}$ был проведен по пяти компонентам (K^+ , SO_4^{2-} , Li , NO_3^- и Ni), содержание которых отражает специфику техногенных вод и загрязнение системы. $ИЗВ_{\text{рег}}$ и КЗВ изменяются от верхних озер к нижним в следующей последовательности: хвостохранилище (18.5 и 163 млн $\text{м}^3/\text{год}$ соответственно), оз. Окуновое (12.7 и 408), оз. Поппалиярви (8.4 и 480), оз. Койвас (3.4 и 408), оз. Кенто (2.4 и 478 млн $\text{м}^3/\text{год}$). Как видно из указанных выше данных, загрязнение реки уменьшается вниз по течению, а количество загрязненных вод остается приблизительно постоянным, независимо от водного объекта. Полученные данные позволяют констатировать, что применительно к системе р. Кенти, количество загрязненных вод в ней оценивается около 455 млн $\text{м}^3/\text{год}$, а допустимое – 55 млн $\text{м}^3/\text{год}$. За последнее значение принято ДКЗВ для оз. Поппалиярви, являющееся замыкающим створом для всех техногенных вод, сбрасываемых в систему р. Кенти. Превышение допустимого уровня достигает 400 млн $\text{м}^3/\text{год}$. Таким образом, новая методика нормирования сброса загрязняющих веществ учитывает не только объем загрязненных вод, но и уровень их загрязнения, и она дает одина-

ковые результаты расчета, как по водоприемнику сточных вод, так и по самим сточным водам.

Список литературы

1. Лозовик П.А. Кислотно-основное равновесие поверхностных вод гумидной зоны Геохимия. 2007. № 10. С. 1139-1144.
2. Лозовик П.А. Геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны на основе их кислотно-основного равновесия. Водные ресурсы. 2013. Т. 40. № 6. С. 583-588.
3. Лозовик П.А. Гидрогеохимические критерии состояния поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивости к антропогенному воздействию // Автореф. дисс. на соискание уч. ст. д.х.н. М. 2006. – 56 с.
4. Лозовик П.А. Кинетические закономерности продукционно-деструкционных процессов в поверхностных водах // Сборник научных трудов «Вода и водные ресурсы: системообразующие функции в природе и экономике». Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012. – С. 258-264.
5. Лозовик П.А., Кулакова Н.Е. Методические подходы к оценке загрязнения водных объектов в зоне действия предприятий горнодобывающей промышленности / Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 4. – С. 429.
6. Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б., Духовичева Т.А., Осипова Л.А. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии. Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 2. – С. 225-237.
7. Лозовик П.А., Мусатова М.В. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие. Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 3. – С. 63-68.
8. Лозовик П.А., Платонов А.В. Определение региональных предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ на примере Карельского гидрографического района // Геоэкология, 2005. №6. – С. 527-532.
9. Приказ №333 МПР РФ от 17.12.2007 «Об утверждении методики разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей».

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОБСКОЙ ГУБЫ В РАЙОНЕ ПРОВЕДЕНИЯ ДНОУГЛУБИТЕЛЬНЫХ РАБОТ

Макаренкова И.Ю., Уварова В.И.
ФГБНУ «Госрыбцентр», Тюмень, g-r-c@mail.ru

Обская губа является основным местом совместного обитания всех ценных представителей ихтиофауны Обь-Иртышского бассейна, обеспечивает их выживание в заморный период, а также формирование новых генераций рыб. Все это позволяет отнести Обскую губу к уникальной водной системе, требующей самого пристального внимания к охране ее экологического состояния.

В связи с работами, связанными со строительством Арктического терминала по круглогодичной отгрузке нефти у мыса Каменного, Госрыбцентром проводился мониторинг экологического состояния Обской губы в районе строительства.

Авторами проведены исследования донных отложений в районе акватории строящегося порта, подходного канала и отвала грунта, поскольку характер проводимых работ связан с дноуглубительными работами в акватории губы

Донные отложения в районе п. Сабетта исследовали на содержание токсичных металлов: цинка, марганца, меди, свинца, железа, ртути, мышьяка, а также нефтепродуктов. Исследованные грунты были представлены, в основном, глинистыми отложениями, небольшое их количество – заиленным песком и песком.

Донные отложения активно накапливают тяжелые металлы (ТМ), «Ненарушенные» донные отложения позволяют установить фоновые уровни концентраций элементов и соединений, с которыми могут сопоставляться полученные данные. При проведении дноуглубительных работ естественные слои донных отложений нарушаются; под влиянием антропогенных факторов происходят изменения в содержании тяжелых металлов. В настоящее время содержание тяжелых металлов в донных отложениях российскими нормативными документами не регламентируется. При оценке полученных результатов ориентировочно руководствовались нормативами содержания ТМ, приведенными в зарубежных исследованиях [1], так называемых «голландских листах», и использовали нормативные показатели, принятые как региональный норматив [2], допустимые концентрации (ДК).

Результаты мониторинговых исследований по загрязненности донных отложений представлены в таблице 1.

Содержание органических веществ в донных отложениях в период исследований было менее 10 %.

Полученные результаты анализа донных отложений на тяжелые металлы в Обской губе в районе пос. Сабетта свидетельствуют о том, что содержание их низкое. Ниже допустимых концентраций (ДК) находятся в грунтах такие элементы, как: ртуть, цинк, кадмий, свинец. По содержанию микроэлементов донные грунты относятся к категории чистых. В то же время содержание

мышьяка, никеля, кобальта на некоторых станциях превышает ДК в 1,2-5 раз, и по этим элементам донные отложения относятся к слабозагрязненным.

Таблица 1 – Среднее содержание тяжелых металлов в донных отложениях Обской губы в районе порта Сабетта

Место отбора проб	Концентрация (валовые формы), мг/кг								Структура грунта
	Hg	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Ni	Co	
«Ненарушенные» участки (фоновые значения)	0,016	1,95	<0,1	0,58	<1,0	1,7	7,2	3,9	Песок, ил
Район канала	0,087	6,25	0,43	0,91	<1,0	33,8	32,33	36,68	Песок
Район отвала грунта	0,073	9,57	1,22	3,41	<1,0	40,9	43,01	59,1	Песок
Район акватории порта	0,059	2,96	0,29	2,67	<1,0	10	19,6	99,5	Песок ил, глина
ДК	0,3	140	0,8	85	35	29	35	20	

Выше ДК в грунтах находится кобальт: в районе акватории порта в 4,9 раз, в районе отвала грунта в 2,9 раз, в районе канала в 1,8 раз. Повышенные значения мышьяка и никеля зафиксированы в районе отвала грунта и в районе канала: ДК превышены в 1,1 и в 1,4 раза соответственно.

Содержание нефтепродуктов в донных отложениях Обской губы составляло: в песках от 10,0 до 46,6 мг/кг, в глине от 40,0 до 100,0 мг/кг. Визуально грунты были чистыми, без нефтяного запаха. На участке морского канала содержание нефтепродуктов изменялось от 53,7 мг/кг до 100,0 мг/кг. На участке отвала грунта концентрации нефтепродуктов изменялись в пределах 46,6-93,3 мг/кг. На территории акватории порта донные отложения в основном были представлены песком. Содержание нефтепродуктов в них изменялось от 10,0 мг/кг до 46,6 мг/кг. ДК нефтепродуктов в донных отложениях в соответствии с зарубежными нормами (так называемыми голландскими листами) – 50,0 мг/кг. Превышение ДК в 1,4-2 раза.

В ходе исследований в донных отложениях контролировалось содержание бенз[а]пирена. 3-4 бенз[а]пирен высокотоксичен, обладает канцерогенной активностью. В настоящее время ПДК бенз[а]пирена для донных отложений не разработаны; в почвах ПДК составляет 0,02 мг/кг. ДК загрязнения бенз[а]пиреном донных отложений в соответствии с голландскими листами составляет – 0,025 мг/кг. Фоновые содержания бенз[а]пирена - меньше предела обнаружения и варьируют от 0,005 до 0,014 мг/кг. В районе отвалов грунта бенз[а]пирен обнаружен в количестве 0,0074 – 0,0097 мг/кг. Максимум бенз[а]пирена отмечался в районе подходного канала в акватории порта – 0,011–0,014 мг/кг.

Если сравнить фоновые концентрации с концентрациями в районе проводимых строительных работ, то можно отметить повышение содержания в грунтах всех исследуемых загрязняющих компонентов. При этом, содержание нефтепродуктов, мышьяка, никеля, кобальта на некоторых станциях превышает

ДК в 1,2–3 раза. По этим показателям донные отложения относятся к слабозагрязненным.

Параллельно гидрохимическим исследованиям, на этих же участках были проведены токсикологические исследования донных отложений методами биотестирования водных вытяжек с помощью двух тест-объектов: дафний (*Daphnia magna*) и цериодафний (*Ceriodaphnia affinis*).

Токсичность выявлена на отдельных станциях в районе акватории порта и подходного канала, а также в районе отвала грунта. Степень токсичности не одинакова. В районе морского канала участки с загрязненными грунтами отмечены почти на всем его протяжении, как вдоль оси канала, так и по его сторонам. В большей степени загрязненные участки локализованы с левой стороны от оси канала. По степени загрязнения грунты характеризуются как слабозагрязненные. Выживаемость дафний в этих пробах варьировала в пределах 55 % – 87 % по отношению к контролю. Отмечены единичные участки в районе осевых станций, которые имеют повышенную степень загрязнения с характеристикой «загрязненные». Грунты этих станций характеризуются «средней» степенью токсичности. Выживаемость рачков в этих пробах составляла 48 % - 3 %.

В районе отвала грунта большая часть станций характеризуется «слабозагрязненными» грунтами. Выживаемость дафний в этих пробах составляла 60 % – 87 % по сравнению с контролем. На нескольких станциях грунты имеют характеристику «загрязненные». Гибель рачков в опытах составляла 97 % – 100 % по сравнению с контролем, что классифицирует степень токсичности как «средняя». Лишь на двух станциях токсичность в грунтах не выявлена. Отклонения от контроля выживаемости дафний не превышали допустимых 10 %.

Результаты биотестирования донных грунтов свидетельствуют, что участки с загрязненными грунтами встречаются на всем протяжении морского канала, как вдоль оси, так и по обе его стороны. В большей степени загрязненные участки расположены с левой стороны канала (в сторону доминирующего течения) и на участке отвала грунта. По степени загрязнения грунты характеризуются как слабозагрязненные, что подтверждают результаты химического анализа. В целом загрязнение носит мозаичный характер.

Список литературы

1. Neue Niederlandische Liste. Altlasten Spektrum, 1995.
2. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга / Региональный норматив, разработанный в рамках российско-голландского сотрудничества по программе PSO 95/RF/3/1 – СПб., 1996 – 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОД ЧЕРНОРЕЧЕНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Мальченко Ю.А., Боброва С.А., Рябинин А.И.*, Данилова Е.А.**

*Севастопольское отделение ФГБУ «ГОИН», Севастополь, sogoin@mail.ru

**Институт ядерной физики АН Узбекистана, Ташкент, danilova@inp.uz

Качество вод источников централизованного питьевого водоснабжения традиционно оценивается по небольшому количеству стандартных гидрохимических показателей и содержанию некоторых тяжелых металлов. Такой подход к исследованию качества вод привел к тому, что концентрация большинства элементов в поверхностных водах указывается только величиной кларков, которые для некоторых микроэлементов не определены. Во многом создавшаяся ситуация объясняется сложностью и высокой стоимостью проведения многоэлементного анализа.

В севастопольском регионе, наиболее крупным источником питьевого водоснабжения является Чернореченское водохранилище. Этот водный объект был создан в 1956 г. в центре Байдарской долины путем перекрытия русла р. Черной. В настоящее время Чернореченское водохранилище является одним из крупнейших в Крыму и при фактической водоотдаче 45-70 тыс. м³/сут. обеспечивает около 70% потребления пресных вод в г. Севастополе. Полная, проектная водоотдача, по данным «Крымниопроект», составляет 120 тыс. м³/сут. [3], что делает регион г. Севастополя одним из наиболее привлекательных для размещения инвестиций в различные отрасли промышленности и туризм.

Размещение Чернореченского водохранилища на территории заказника «Байдарская долина» и, таким образом, отсутствие прямого техногенного влияния, во многом определяет высокие показатели качества его вод. Тем не менее, для водохранилищ, расположенных в верховьях рек характерным является наследование всех особенностей их гидрологического режима. Так, для р. Черной, как и для всех рек западного склона Ай-Петринской яйлы, характерен смешанный тип питания: дождевое и подземное, с преобладанием дождевого. Наиболее значимым в годичном цикле водохранилища является период с ноября по апрель, когда водохранилище принимает около 85% воды. При этом, происходит промывка водосборного бассейна имеющего площадь порядка 200 км³ и на территории которого находится большое количество промышленных предприятий, сельхозугодий и баз отдыха. Этим объясняется наличие единичных случаев ухудшения качества воды, отмечаемое санитарно-эпидемиологической и экологической службой.

В лаборатории химии моря Севастопольского отделения ФГБУ «ГОИН» в период 1992-2010 гг. выполнялся мониторинг качества вод источников водоснабжения Севастополя, главным из которых является Чернореченское. Предварительная подготовка проб выполнялась в Севастополе, а нейтронно-активационный анализ подготовленных проб в Институте ядерной физики НАН

Узбекистана. Применение этого метода позволило определить содержание 28 элементов: Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Au, Hg, Pb, Th и U из одной пробы воды. Дополнительно в пробе воды выполнялось определение стронция рентгенорадиометрическим методом.

Средние значения концентрации элементов представлены в таблице 1. При анализе полученных данных обращают внимание широкие границы интервала изменения концентрации большинства элементов, максимальное значение которых в 5-8 раз превышает величину среднего значения. Эта особенность объясняется наличием смешанного питания водохранилища поверхностными и подземными источниками, а также возможным поступлением некоторых элементов с прямыми аэрозольными выпадениями и промывкой водосборного бассейна, на территории которого расположены промышленные и сельскохозяйственные предприятия.

Таблица 1 – Средние, минимальные и максимальные значения концентрации микроэлементов (нМ) в водах Чернореченского водохранилища

№ п/п	Элемент	Среднее значение	Минимальное	Максимальное	№ п/п	Элемент	Среднее значение	Минимальное	Максимальное
1	Sc	0,14	0,0002	0,80	15	Sn	0,66	0,0082	2,5
2	Cr	9,4	0,19	50	16	Sb	40	3,6	218
3	Mn	56	1,3	155	17	Ba	0,19	0,0072	0,70
4	Fe	1038	143	3982	18	La	0,23	0,077	0,62
5	Co	2,5	0,51	8,5	19	Ce	0,24	0,080	0,56
6	Ni	48	0	107	20	Sm	0,27	0,092	0,60
7	Cu	20	0,79	50	21	Eu	0,28	0,016	0,63
8	Zn	142	18	443	22	Tb	0,0090	0,0029	0,026
9	As	3,5	0	12	23	Hf	0,0082	0	0,036
10	Se	0,53	0,13	2,2	24	Au	0,16	0,0050	0,35
11	Sr	10275	34	26256	25	Hg	9,2	4,3	18
12	Mo	5,8	0,10	43	26	Pb	0,018	0,0086	0,034
13	Ag	1,4	0	2,8	27	Th	0,066	0,0042	0,25
14	Cd	0,88	0,80	0,89	28	U	0,66	0,0082	2,5

Из представленных в таблице 1 элементов, только для 18 установлены нормативы ПДК, что на фоне их высокой динамичности не может не вызывать опасений. В таблице 2 представлены величины кларков и ПДК элементов в поверхностных водах по данным [2, 1]. Сравнение данных таблиц 1 и 2 позволяет сделать вывод о близости концентраций большинства элементов к величине их кларков, а также о высоком качестве вод водохранилища. Вместе с тем, значительное колебание величин концентраций элементов оставляет вопрос о качестве вод в долгосрочной перспективе открытым. Это особенно актуально в свете увеличения нагрузки на водоем, связанной с дефицитом пресной воды, являющееся проблемой, актуальной для всего Крымского полуострова.

Таблица 2 – Величины кларков элементов и ПДК

№	Элемент	Кларк, нМ	ПДК, нМ	№	Элемент	Кларк, нМ	ПДК, нМ
1	Sc	0.22		15	Sn	0.34	-
2	Cr	3.46	961	16	Sb	8.21	410.68
3	Mn	219	1821	17	Ba	146	3642
4	Fe	12007	5376	18	La	1	-
5	Co	15.28	1697	19	Ce	0.43	-
6	Ni	170	1704	20	Sm	0.20	-
7	Cu	157	15748	21	Eu	0.05	-
8	Zn	153	76453	22	Tb	0.05	-
9	As	5.3	667.6	23	Hf	-	-
10	Se	40.5	126.6	24	Au	0.01	-
11	Sr	913	79909	25	Hg	0.40	2
12	Mo	0.4	2606	26	Pb	4.8	144.8
13	Ag	1.20	463.4	27	Th	0.43	-
14	Cd	1.78	8.90	28	U	2.10	-

Выводы

1. Качество вод Чернореченского водохранилища, обеспечивающего порядка 70 % водопотребления Севастополя, оставалось достаточно высоким в период 1992-2010 гг.

2. Концентрация подавляющего большинства элементов в водах водохранилища близко к величине кларка поверхностных вод. Исключение составляет олово, молибден и стронций, концентрация которых более чем в 10 раз превышает величину кларка, а также торий, уран, селен и железо, концентрации которых, напротив, на порядок меньше величины кларка.

3. Нами впервые получены данные о содержании гафния в поверхностных водах, которые могут быть приняты в качестве кларка, т.к. большинство литературных источников либо не содержат данных по этому элементу, либо эти данные весьма противоречивы.

4. Необходимо возобновить мониторинг микроэлементного состава вод Чернореченского водохранилища в рамках региональных и федеральных целевых программ.

Список литературы

1. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Утверждены главным Государственным санитарным врачом РФ 27.04.03 г.

2. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. – Ташкент: Фан, 1987 – 236 с.

3. Комплексная программа охраны окружающей природной среды, рационального использования природных ресурсов и экологической безопасности г. Севастополя на период до 2010 г., Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2001. – 317 с.

СОВРЕМЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РЕЧНЫХ ВОД НА ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА

Никаноров А.М.^{1,2,3}, Закруткин В.Е.², Решетняк О.С.^{1,2}

¹⁾ФГБУ «Гидрохимический институт» Росгидромета, г. Ростов-на-Дону

²⁾Институт наук о Земле Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, olgare1@mail.ru

³⁾Институт водных проблем РАН, г. Москва

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-17-00376).

Оценка современного химического состава поверхностных вод Восточного Донбасса проведена в рамках исследований, выполненных в октябре 2014 г. по гранту РНФ «Интегральная оценка и прогноз состояния водных ресурсов и их качества в пределах техногенно нарушенных геосистем углепромышленных территорий на основе комплексных геохимических, геофизических и экотоксикологических исследований». Целью работы является изучение химического состава воды рек, находящихся как в зоне непосредственного влияния техногенных источников (ликвидированных шахт), так и не испытывающих прямого воздействия. Этот вопрос достаточно актуален для региона в связи с реструктуризацией угольной промышленности, активно происходящей в последние двадцать лет [1, 2].

Объекты исследования – реки бассейна Северского Донца (рр. Большая Каменка, Большая Гнилуша, Быстрая, Калитва, Кундрючья, Лихая, Малая Каменка и Северский Донец) и бассейна Тузлова (рр. Большой и Малый Несветай, Грушевка, Кадамовка, Аюта, Атюхта и Тузлов). Пробы воды отбирались выше и ниже источников загрязнения и в местах выхода шахтных вод в речную сеть, а также в устьях рек (всего исследовано 38 участков рек).

Химический состав поверхностных вод изучался по следующим гидрохимическим показателям: рН, концентрация растворенного в воде кислорода, минерализация, содержание главных ионов – хлориды (Cl^-), сульфаты (SO_4^{2-}), гидрокарбонаты (HCO_3^-), кальций (Ca^{2+}), магний (Mg^{2+}), натрий и калий ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), а также микроэлементы – Fe, Al, Be, Co, Cd, Li, Mn, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn.

Анализ данных о химическом составе воды рек Восточного Донбасса позволил выделить ряд особенностей:

- значения рН воды во всех проанализированных пробах находятся в пределах нормы (6,5-8,5);
- исследуемые речные воды достаточно обогащены кислородом: содержание его меняется в интервале от 6,8 до 14,9 мг/дм³, за исключением трех створов на реках Аюта, Малая Каменка и Кадамовка, где концентрация кислорода в воде составила 4,9; 4,5 и 3,6 мг/дм³ соответственно;
- содержание сульфатов превышает ПДК во всех пробах воды, а минерализация меняется в широких пределах – от 1,0 до 6,8 г/дм³.

Из числа макрокомпонентов загрязненность речных вод Восточного Донбасса достаточно стабильна по сульфат ионам, сумме $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ и Mg^{2+} , так как превышение ПДК наблюдалось в 100%, 84,2% и 78,9% проб соответственно. Максимальные концентрации сульфатов (3360 мг/дм^3) и суммы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (1258 мг/дм^3) были обнаружены в воде р. Атюхта, а магния (172 мг/дм^3) – в воде р. Аюта.

Средние по бассейнам значения минерализации речной воды составляют соответственно $3,83 \text{ г/дм}^3$ и $1,91 \text{ г/дм}^3$. Максимальные ее значения в бассейне Тузлова выявлены в р. Атюхта ($6,88 \text{ г/дм}^3$), в бассейне Северского Донца – в р. Большая Гнилуша ($3,23 \text{ г/дм}^3$).

Сравнительная оценка солевого состава воды исследуемых рек показала, что реки бассейна Тузлова по содержанию всех компонентов превосходят водотоки бассейна Северского Донца (таблица 1). Так, максимальные концентрации и кратность превышения среднегодовых концентраций ионов $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ и SO_4^{2-} в бассейне Тузлова превышает аналогичные показатели в водах рек бассейна Северского Донца более чем в 2 раза. Это может свидетельствовать о том, что техногенная нагрузка на реки в двух бассейнах не одинаковая.

Таблица 1 – Характеристика поверхностных вод Восточного Донбасса по содержанию макрокомпонентов (осень 2014 г.)

Показатель	Макрокомпоненты					
	$\text{Na}^+ + \text{K}^{+*}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
<i>Реки бассейна Северского Донца</i>						
диапазон концентраций, мг/дм^3	136,3-549,7	107,2-231,3	28,1-104,7	71,0-449,3	249,6-1420,8	207,5-585,8
средняя концентрация, мг/дм^3	265,3	159,0	55,2	254,5	764,5	377,3
кратность превышения ПДК**	$\frac{4,6}{2,2}$	$\frac{1,3}{0,9}$	$\frac{2,6}{1,4}$	$\frac{1,5}{0,8}$	$\frac{15,4}{7,6}$	–
<i>Реки бассейна Тузлова</i>						
диапазон концентраций, мг/дм^3	189,9-762,8	152,3-429,9	59,9-172,2	28,5-586,1	691,2-3360	146,4-738,3
средняя концентрация, мг/дм^3	498,6	254,4	112,4	280,2	1855	407,2
кратность превышения ПДК	$\frac{6,4}{4,1}$	$\frac{2,4}{1,4}$	$\frac{4,3}{2,8}$	$\frac{1,9}{0,9}$	$\frac{33,6}{18,5}$	–
Примечание – *ПДК взято по норме, установленной для Na^+ ; **в числителе – максимальная кратность превышения, в знаменателе – кратность превышения по средней концентрации.						

Выявленная неоднородность химического состава речных вод Восточного Донбасса как между исследуемыми реками, так и между бассейнами рек проявляется, как правило, на участках сконцентрированного влияния объектов угольной промышленности.

Данные, полученные осенью 2014 года, согласуются с опубликованными ранее [1, 2, 4] результатами исследования химического состава поверхностных вод Восточного Донбасса.

Присутствие микроэлементов (в том числе, тяжелых металлов) в речных водах исследуемых водотоков обусловлено как природными, так и антропогенными факторами. На территории Восточного Донбасса наиболее значимыми источниками загрязнения окружающей среды металлами являются действующие и ликвидируемые объекты угледобывающей промышленности и сопутствующая им инфраструктура.

В рамках данного исследования определялся довольно широкий перечень соединений металлов. При оценке уровня загрязнения воды соединениями металлов использованы критерии, приведенные в РД 52.24.643 [3]. Результаты обобщения данных по содержанию металлов в речных водах исследуемой территории позволили выделить среди них три группы.

Первую образуют Co, Cd, Ni, Pb, Zn, концентрации которых либо не превышают ПДК (свинец) во всех проанализированных пробах речной воды, либо превышают в единичных случаях. При этом превышение не значительно и составляет по соединениям никеля 8,3 ПДК, кобальта 2,7 ПДК, цинка от 1,7 до 6,1 ПДК, что позволяет оценить уровень загрязнения речных вод Восточного Донбасса по содержанию металлов данной группы как низкий. Превышение ПДК по содержанию кадмия зафиксировано в 2-х пробах воды на уровне 3,4 и 5,3 ПДК, что соответствует уровню высокого (ВЗ) и экстремально высокого уровня загрязнения (ЭВЗ) воды, поскольку данный микроэлемент относится к веществам 2-го класса опасности [3]. Такие превышения наблюдаются только в реке Грушевка, что может говорить о локальном загрязнении данным металлом.

Во вторую группу микроэлементов включены литий и бериллий. Концентрации этих металлов превышают ПДК в значительном количестве проб. Кратность превышения ПДК варьирует от 1,1 до 4,9 раз для лития, от 1,3 до 4,0 раз – для бериллия. Частота превышения ПДК по соединениям лития составляла 42,1 %, бериллия – 68,4 %. Загрязненность данными микроэлементами речных вод неустойчивая, а уровень загрязненности воды – средний.

В третью группу микроэлементов вошли металлы как с высокой частотой (68 % - 100 %), так и высокой кратностью превышения ПДК – Fe, Al, Mn, Cu, Sr. По соединениям стронция кратность превышения ПДК изменяется в пределах 3,4-17,9; меди – 2,0-24,0; железа – 1,1-41,2; алюминия – 1,25-45,5; марганца – 1,3-396,0.

Обобщенные характеристики содержания в речных водах бассейнов Северского Донца и Тузлова металлов «третьей группы» представлены в таблице 2.

В целом загрязненность воды соединениями Fe, Al, Mn, Cu, Sr носит устойчивый характер и нередко достигает уровней ВЗ (по соединениям Fe в р. Грушевка, Al, Mn, Sr – рр. Аюта, Большая Гнилуша, Грушевка, Кадамовка, Кундрючья и др.) и ЭВЗ (по соединениям Mn в воде рек Аюта, Кадамовка и Малая Каменка).

Если рассматривать ситуацию по бассейнам в целом, можно отметить более высокую комплексность загрязнения воды рек в бассейне Тузлова. Здесь к наиболее загрязненным металлами следует отнести реки Аюта, Кадамовка и Грушевка.

Таблица 2 – Характеристика поверхностных вод Восточного Донбасса по содержанию микрокомпонентов (осень 2014 г.)

Показатель	Fe	Al	Mn	Cu	Sr
<i>Реки бассейна Северского Донца</i>					
концентрация, мг/дм ³	<u>0,05-1,16*</u> 0,23	<u>0,02-0,88</u> 0,17	<u>0,02-0,32</u> 0,12	<u>0,001-0,008</u> 0,002	<u>1,36-4,68</u> 2,38
кратность превыше- ния ПДК	<u>11,6**</u> 2,3	<u>22,0</u> 4,52	<u>32,0</u> 12,0	<u>8,0</u> 2,0	<u>11,7</u> 6,0
<i>Реки бассейна Тузлова</i>					
концентрация, мг/дм ³	<u>0,05-4,12</u> 0,61	<u>0,03-1,82</u> 0,31	<u>0,01-0,67</u> 0,16	<u>0,001-0,024</u> 0,005	<u>0,89-7,16</u> 4,13
кратность превыше- ния ПДК	<u>41,2</u> 6,1	<u>45,5</u> 7,75	<u>67,0</u> 16,0	<u>24,0</u> 5,0	<u>17,9</u> 10,3
Примечание: *в числителе – диапазон изменения концентрации, в знаменателе – среднее значение; **в числителе – кратность превышения по максимальной концентрации, в знаменателе – по среднему значению.					

Причем последняя по данным за осенний период 2014 года функционирует в наиболее напряженной ситуации с наибольшим количеством случаев ВЗ и ЭВЗ. Наиболее загрязненными водотоками в бассейне Северского Донца можно считать р. Кундрючья и ее приток р. Большая Гнилуша. Можно также выделить участки рек, состояние которых характеризуется как наиболее благополучное: это все исследуемые участки рек Северский Донец и Быстрая, а также участки рек Большой Несветай (выше выхода шахтных вод) и Кадамовка (верховье реки) в бассейне реки Тузлов.

Обобщая в целом состояние загрязненности воды соединениями металлов исследуемых рек Восточного Донбасса в пределах техногенно нарушенных территорий, надо отметить, что наибольшую опасность для данного региона представляют соединения Mn, Sr, Al, Fe и Cu, загрязнение которыми носит устойчивый характер, а уровень загрязнения – высокий и экстремально высокий.

Таким образом, выявлены особенности химического состава речных вод в бассейнах Северского Донца и Тузлова. Минерализация воды рек изменяется в широких пределах – от 1 до 6,8 г/л, достигая наибольших значений в зонах непосредственного влияния действующих или ликвидированных шахт. Отмечается значительное превышение ПДК с высокой частотой (70-100%) по содержанию в воде ионов SO_4^{2-} , Na^+ и Mg^{2+} . Сравнительная оценка солевого состава воды рек двух бассейнов показала, что реки бассейна Тузлова по содержанию всех компонентов превосходят водотоки бассейна Северского Донца. Выявлены приоритетные микроэлементы, содержание которых в речных водах значительно превышает допустимые нормы – это Fe, Al, Mn, Cu, Sr. Именно металлы этой группы представляют наибольшую опасность для поверхностных вод Восточного Донбасса и являются приоритетными загрязнителями.

Список литературы

1. Закруткин В.Е. Оценка влияния ликвидируемых шахт Восточного Донбасса на гидрохимический состав малых рек бассейна Северского Донца / В. Е. Закруткин, В.М. Иваник, Е. В. Гибков, В.В.Скляров // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2010. № 3. С. 84-87.
2. Закруткин В.Е. Состояние загрязненности воды рек Ростовской области в районах техногенного влияния ликвидируемых шахт Восточного Донбасса (реки бассейна Тузлова) / В.Е. Закруткин, В.М. Иваник // Материалы научно-практической конференции с межд. участием «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Часть 1. Ростов-на-Дону, 2009. С. 88-91.
3. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. 29 с.
4. Reshetnyak O.S., Nikanorov A.M., Zakrutkin V.Ye., Gibkov Ye.V. The Chemical Composition of Surface Waters of Techno-genically Affected Geo-Systems in the Eastern Donbas Region // European Researcher, 2014. Vol. 86, № 11-1. P.1978-1992.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАЛОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ФИТОПЛАНКТОНУ (В УСЛОВИЯХ УРБАНИЗИРОВАННОГО ЛАНДШАФТА)

Павлова О.А.

ФГБУН Институт озераедения Российской академии наук,
Санкт-Петербург, pavlova@limno.org.ru

Водохранилище Шуваловский карьер образовано на реке Каменке, вытекающей из Нижнего озера, последнего в системе трех Суздальских озер, расположенных в северо-западной части Санкт-Петербурга. Длина реки 12 км, ширина 2-3 м, глубины 0.2-2 м, площадь водосбора от истока до впадения в Лахтинский разлив составляет 35.5 км². В 8 км от устья Каменка перегорожена плотиной с водосливом, образующей Шуваловский карьер; площадь водохранилища 326 тыс. м², длина – 1.34 км, средняя ширина – 0.25 км, средняя глубина – 1.8 м.

Отбор материалов по фитопланктону проводился один раз в сезон: в 2012 г. – в июле, в 2013-2014 гг. – в начале апреля подо льдом, в мае после вскрытия водоемов, в конце июля и сентября. Обработку проводили по стандартным методикам (Руководство по методам ..., 1983; UNESCO, 1966 и др.). Определялись основные показатели развития фитопланктона (видовой состав, численность, биомасса) и содержание растительных пигментов.

За период наблюдения в планктоне исследованного водохранилища было обнаружено 138 таксонов водорослей рангом ниже рода (без анализа диатомовых водорослей на постоянных препаратах). Наиболее разнообразными были зеленые водоросли (33 % общего числа встреченных форм), эвгленовые, диатомовые и синезеленые и (19, 14 и 12 % соответственно). Количество и соотношение таксонов типично для водоемов умеренного пояса, но значительный вклад эвгленовых, а также синезеленых водорослей, являющихся хорошими индикаторами органического загрязнения, может рассматриваться как показатель эвтрофирования при увеличении антропогенной нагрузки на водосборе. Наибольшее разнообразие сообщества фитопланктона (42-64 таксона), как правило, отмечалось в летний период.

В августе 2012 г. уровень фитопланктона в карьере достигал 7.21 мг/л, содержание хлорофилла а (Хл а) – 36.30 мкг/л. Основное значение имели синезеленые (53 % общей биомассы) – *Planktothrix (Oscillatoria) agardhii* (69 млн. кл./л) и *Microcystis aeruginosa* (4 млн. кл./л) при участии криптонад, эвгленовых и динофитовых водорослей (13-15 %). Наблюдалось значительное таксономическое разнообразие и высокая численность индикаторов органического загрязнения – видов родов *Scenedesmus*, *Coelastrum*, *Trachelomonas*, *Phacus*, *Euglena*, *Cryptomonas* и др. (рисунок 1).

Весной 2013 г. биомасса составляла 2,23 мг/л, Хл а – 16,97 мг/л. В майском планктоне доминировали типичные для этого периода диатомовые водоросли (до 60 %) – виды родов *Aulacoseira* (2 млн. кл./л) и *Fragilaria*, *Diatoma tenuis*, *Asterionella formosa*. Субдоминантами были динофлагелляты и золотистые (10-12 %), а также эвгленовые и криптонады – *Ceratium hirundinella*, *Dinobryon*

divergens (0,8 млн. кл./л), *Chrysococcus rufescens*, *Trachelomonas volvocina*, *Cryptomonas marssonii*, *Chroomonas acuta* и др. В целом, значение жгутиковых миксотрофных форм (до 35 %) – показателей органического загрязнения, в водохранилище было существенно выше, чем в верхнем течении р. Каменки.

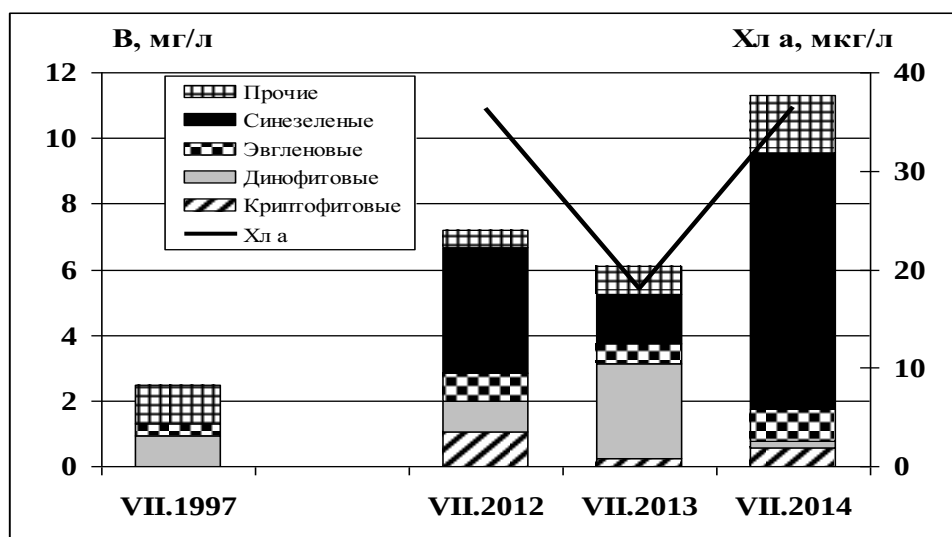


Рисунок 1 – Динамика биомассы фитопланктона (В) и содержания растительных пигментов (Хл а) в Шуваловском карьере в летний период

В летнем планктоне Нижнего озера и р. Каменка основное значение имели динофитовые водоросли (до 93 % общей биомассы). Массовое, до стадии «цветения», развитие крупноклеточной *Ceratium hirundinella* (более 1 млн. кл./л) определило очень высокий уровень – до 40 мг/л в озере и до 50 мг/л в верхнем течении реки, что является абсолютным максимумом за последние 10 лет наблюдений. Такая активная вегетация вида является хорошим показателем эвтрофирования (Трифенова, 1990). В Шуваловском карьере и нижнем течении реки численность *Ceratium* еще не достигла предельных значений. Биомасса и Хл а были существенно ниже – до 6.10 мг/л и 18.08 мкг/л, динофитовые составляли 27-47 % общего количества. Важный вклад в сложение биомассы вносили также синезеленые (24-44 % общей биомассы), в основном доминирующая в летнем планктоне на протяжении последних 15 лет нитчатая *Planktothrix agardhii* и хроококковая *Woronichinia compacta*, а также зеленые и эвгленовые водоросли (рисунок 1).

Осенью 2013 г. биомасса и содержание растительных пигментов составляли 2.66 мг/л и 21.65 мкг/л. Доминировали синезеленые (66 %) – виды рода *Aphanizomenon* (33 млн. кл./л), *Planktothrix agardhii*, субдоминантами были диатомеи, криптомонады и эвгленовые – *Cryptomonas marssonii*, *Aulacoseira ambigua*, *A. granulata* var. *angustissima*, виды рода *Trachelomonas*.

Весной 2014 г. биомасса фитопланктона в Шуваловском карьере составляла 4,90 мг/л, Хл а – 26.30 мкг/л. Доминировали диатомовые (48 %) и золотистые (40 %) водоросли – *A. ambigua* (3,7 млн. кл./л), *Diatoma tenue*, *Asterionella formosa*, *Dinobryon sociale*, *Chrysococcus rufescens* (5,9 и 5,6 млн. кл./л соотв.) при участии криптомонад *Cryptomonas reflexa* и др.

В июле разнообразие и уровень развития водорослей, а также содержание растительных пигментов были максимальными за весь период исследований. В количественных пробах обнаружили 64 таксона рангом ниже рода. Основу сообщества определяли зеленые, эвгленовые и синезеленые – 31, 25 и 19 %. Численность достигала 139 млн. кл./л, в т.ч. количество нитчатых *Cyanoophyceae* – более 120 млн. кл./л, биомасса – 11.31 мг/л, концентрация Хл а – 36.51 мкг/л (рисунок 1). Преобладали синезеленые (67 %) – виды рода *Aphanizomenon* – *A. gracile*, *A. flexuosum*, *A. issatschenkoi* (45 %) и *Planktothrix agardhii*. Комплекс субдоминантов составляли эвгленовые, диатомеи и криптомонады (5-9 %) из родов *Aulacoseira*, *Trachelomonas* и *Cryptomonas*.

В конце сентября количество фитопланктона резко сократилось за счет прекращения вегетации видов *Aphanizomenon*. Биомасса не превышала 3.54 мг/л, содержание Хл а – 14.26 мкг/л. Уровень фитопланктона определяли синезеленые и диатомовые (по 33 %) – *P. agardhii*, *A. ambigua* и др., субдоминантами были диатомеи, криптомонады и эвгленовые.

Состав и соотношение доминирующих групп и видов р. Каменка и Шуваловского карьера определяются планктоном Нижнего Суздальского озера. Ранее исследования фитопланктона водохранилища проводились нами в 1996-97 гг. В этот период по средней за сезон биомассе водорослей – 1,51 мг/л, Шуваловский карьер характеризовался как олиготрофный водоем (Трифенова, 1990). Максимальные значения (2,50 мг/л) наблюдались в августе, когда доминировали желтозеленые из рода *Tribonema* (42 %) и динофитовые *Peridiniopsis elpatiewskyi*, *Peridinium cinctum* (39 %). Среднюю за сезон биомассу определяли диатомовые (33 %) – *Aulacoseira ambigua*, виды родов *Cyclotella* и *Stephanodiscus*, и эвгленовые (20 %) из рода *Trachelomonas*. Синезеленые составляли не более 2 % среднего количества.

Эвтрофирование системы Суздальские озера – река Каменка – Шуваловский карьер в конце 1990-х – начале 2000-х гг. определялось активным и разноплановым антропогенным воздействием: увеличением площадей застройки непосредственно на берегах Суздальских озер и в верховьях р. Каменка; связанной с этим масштабной вырубкой лесов; прокладкой кольцевой автодороги и сопутствующих транспортных магистралей; усилением рекреационной нагрузки. Во второй половине 1990-х гг. было зарегистрировано постепенное увеличение содержания биогенных элементов, в первую очередь фосфора, и снижение соотношения N : P (Региональные аспекты..., 1999). Это определило резкое возрастание в Нижнем озере численности *Cyanoophyceae*, главным образом *Planktothrix agardhii*, повышение уровня биомассы фитопланктона и смену доминирующих групп и видов водорослей. Впервые цветение *Planktothrix* наблюдалось в октябре 1997 г. В дальнейшем массовое развитие вида обуславливало до 90 % общего количества фитопланктона в озере, абсолютные значения биомассы достигали 43 мг/л. При этом диатомовые водоросли составляли не более 18 % средней за сезон биомассы, синезеленые – до 50 % (Павлова, 2004). Трофический статус Нижнего Суздальского озера и верхнего течения Каменки, ранее определенный как эвтрофный по фитопланктону, содержанию хлорофилла а и биогенных элементов, в настоящее время соответствует высо-

коэвтрофной стадии (Трифенова, 1990; Vollenweider, Kerekes, 1980). По результатам съемок 2012-2014 гг. в Шуваловском карьере отмечено резкое изменение состава и количества планктонных водорослей (рисунок 1), связанное с увеличением биогенной нагрузки и усилением процесса эвтрофирования водохранилища. Соотношение общего азота к фосфору (N:P), снижение которого считается показателем эвтрофирования и при значениях ниже 15 может быть причиной доминирования синезеленых водорослей, в 1996-97 гг. составляло 43-57 (Региональные проблемы..., 1999). В настоящее время концентрация общего фосфора в карьере возросла в полтора раза; по этому показателю водоем характеризуется как эвтрофный (Vollenweider, Kerekes, 1980); N:P изменяется в пределах 8-11 (Особенности изменения..., 2014). Величину средней за сезон биомассы определяют синезеленые (46 %) и диатомовые (22 %) водоросли при участии золотистых, криптоноад и эвгленовых (7-14 %). Средний уровень развития планктонных водорослей (6,58 мг/л) и содержания растительных пигментов (25,69 мкг/л) в Шуваловском карьере по данным за 2014 г. соответствует эвтрофной стадии (Трифенова, 1990).

Автор выражает искреннюю признательность к.г.н. Н.В. Игнатъевой, заведующей Лабораторией гидрохимии ИНОЗ РАН, за предоставленные материалы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН № 11 (2012-2014 гг.).

Список литературы

1. Павлова О.А. Структура фитопланктона малых озер в условиях урбанизированного ландшафта (на примере Суздальских озер г. Санкт-Петербурга). Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. СПб. 2004. 24 с.
2. Региональные проблемы сбалансированного развития процесса природопользования: Эколого-экономические, организационные и правовые аспекты / Под ред. О.П. Литовки. СПб.: СПбГТУ, 1999. 508 с.
3. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / Под ред. В.А. Абакумова. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.
4. Трифенова И.С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона. Л.: Наука, 1990. 184 с.
5. UNESCO working group № 17. Determination of photosynthetic pigments in seawater. Paris, 1966. 69 p.
- Vollenweider R.A., Kerekes I. The loading concept as basis for controlling eutrophication philosophy and preliminary results of the OECD programme on eutrophication // Progr. Wat. Technol. 1980. Vol. 12, № 2. P. 5-38.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ УСТЬЕВЫХ ЭКОСИСТЕМ КРУПНЫХ РЕК РОССИИ ПО ИЗМЕНЧИВОСТИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ

Решетняк О.С.

ФГБУ «Гидрохимический институт» Росгидромета, г. Ростов-на-Дону Институт наук о Земле Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, olgare1@mail.ru*

Исследование проведено при частичной поддержке гранта РФФИ, проект № 12-05-00084_а.

Введение

При решении вопросов охраны окружающей среды и сохранения стабильного природного функционирования водных экосистем особенно актуальными становятся вопросы изучения изменчивости гидролого-экологического состояния водных объектов в условиях современного антропогенного воздействия. Результаты анализа многолетней режимной гидрохимической и гидробиологической информации государственной службы наблюдений (ГСН) Росгидромета показывают, что в современных условиях экстенсивного развития хозяйственной деятельности на водосборах рек происходят нарушения в функционировании речных экосистем за счет ухудшения качества их водной среды и усиления процессов антропогенного эвтрофирования и экологического регресса [1, 6, 9, 10].

Качественный и количественный состав (компонентный состав) водной среды устьевых экосистем крупных рек России формируется под влиянием различных факторов, таких как характер местного и регионального, в том числе и трансграничного, распространения загрязняющих веществ; миграция их на водосборной территории; сорбция загрязняющих веществ речным льдом из атмосферы и самой реки в течение ледостава; внутриводоемные процессы, биоаккумуляция многих загрязняющих веществ и вовлечение их в пищевые цепи биоценозов. Крупные реки собирают растворенные и взвешенные вещества с огромных водосборных территорий и транспортируют их вниз по течению реки. Поэтому наиболее сильное воздействие происходит на устьевые экосистемы рек за счет антропогенного изменения речного стока воды, наносов, растворенных химических веществ и т.д. [3-5].

Материалы исследования

При выборе объектов исследования исходили из необходимости максимально возможного охвата региональных особенностей функционирования устьевых экосистем наиболее крупных рек, находящихся в различных регионах России. Поэтому в работе рассмотрены такие реки, как Онега, Северная Двина, Печора, Обь, Пур, Таз, Енисей, Лена, Яна, Индигирка, Колыма, Волга, Дон, Кубань, Амур и Камчатка, расположенные в различных природно-климатических условиях и испытывающие различную антропогенную нагрузку.

Исследование проведено на основе анализа многолетней (1980-2012 гг.) режимной гидрохимической информации ГСН. Оценку многолетней изменчивости компонентного состава водной среды устьевых экосистем проводили на основе анализа модальных интервалов значений гидрохимических показателей.

Модальный интервал – это интервал с наибольшей частотой варьирующего признака, т.е. интервал, в который попадает наибольшее число значений концентраций. Варианты (значения концентраций), образующие модальный интервал, соответствуют наиболее частому состоянию водной экосистемы.

Основываясь на экологически обоснованном биотическом подходе (изучающем причинно-следственные связи между уровнями воздействий на биоту и ее откликом) и результатах анализа многолетней режимной информации ГСН об изменчивости состояния абиотической и биотической компонент экосистем устьевых областей рек, а также с учетом многообразия региональных особенностей их функционирования, характера и уровня антропогенного воздействия разработана классификация состояния устьевых экосистем по их устойчивости (Р 52.24.776-2012). Выделяют 5 градаций: «устойчивые» («экологически благополучные»), «относительно устойчивые» («слабо нарушенные»), «неустойчивые» («антропогенно нарушенные»), «переходные» («сильно антропогенно нарушенные») и «регрессивные» («необратимо нарушенные»). Для суждения об устойчивости экосистемы проводится анализ изменчивости модальных интервалов гидрохимических показателей, окончательный вывод делается по совокупности оценок.

Результаты и их обсуждение

Изменчивость природных факторов формирования гидрохимического режима рек и неравномерность освоения территории, то есть неоднородность антропогенной нагрузки (или воздействия), определяют значительную пространственную неоднородность в характере антропогенной изменчивости компонентного состава воды устьевых экосистем.

Анализ многолетней гидрохимической информации позволил выявить особенности изменчивости компонентного состава водной среды устьевых областей на замыкающих створах крупных рек Европейского Севера, Сибири, Дальнего Востока и Юга России. Наиболее отчетливо это проявляется в изменении модальных интервалов концентраций химических веществ. Значения концентраций внутри модальных интервалов отражают «реальное» содержание исследуемых растворенных веществ в водной среде устьевых экосистем за многолетний период. Можно сказать, что именно такие значения концентраций определяют современное состояние и функционирование устьевых экосистем крупных рек России.

Для каждой из 16 устьевых экосистем проведен расчет модальных интервалов значений концентраций наиболее характерных химических веществ (в том числе загрязняющих). Анализ рассчитанных модальных интервалов значений концентраций отдельных химических веществ позволил сгруппировать исследуемые экосистемы по ширине модального интервала. Данные модальные интервалы можно рассматривать как границы «антропогенно измененного» природного фона по отдельным гидрохимическим показателям [2].

В таблице 1 приведено распределение устьевых экосистем исследуемых рек по значениям «антропогенно измененного» природного фона. Верхняя граница модальных интервалов нередко значительно превышает ПДК для ряда по-

казателей, таких как нефтепродукты (4,6 и 12,0 раз), фенолы (4,0 и 7,0 раз), соединения железа (от 3,3 до 16,2 раз) и соединения меди (от 4,0 до 17,0 раз).

Таблица 1 – Изменчивость компонентного состава водной среды устьевых экосистем крупных рек России

Ингредиент	МИ* значений концентраций, мг/дм ³	Устьевая экосистема реки
ЛООВ**	0,17 – 1,70	Онега, Енисей, Колыма, Кубань, Амур, Камчатка
	0,16 – 2,95	Северная Двина, Печора, Обь, Пур, Лена, Яна, Индигирка
	0,42 – 3,71	Таз, Дон, Волга
Азот аммонийный	н.о. – 0,12	Печора, Онега, Северная Двина, Лена, Яна, Колыма, Волга, Дон, Камчатка
	н.о. – 0,27	Енисей, Индигирка, Кубань
	н.о. – 0,66	Амур
	н.о. – 1,36	Обь, Пур, Таз
Азот нитритный	н.о. – 0,008	Онега, Северная Двина, Печора, Таз, Енисей, Лена, Яна, Индигирка, Колыма, Камчатка
	н.о. – 0,024	Обь, Пур, Кубань, Волга Амур
	н.о. – 0,052	Дон
Нефтепродукты	н.о. – 0,08	Печора, Онега, Северная Двина, Лена, Яна, Индигирка, Колыма
	н.о. – 0,23	Волга, Дон, Кубань, Амур, Камчатка
	н.о. – 0,60	Енисей, Обь, Пур Таз,
Фенолы	н.о. – 0,004	Онега, Северная Двина, Печора, Енисей, Лена, Яна, Индигирка, Колыма, Дон, Кубань, Волга Камчатка
	н.о. – 0,007	Обь, Пур, Таз, Амур
Соединения железа	0,01 – 0,33	Енисей, Кубань, Волга
	0,01 – 0,56	Онега, Северная Двина, Лена, Колыма, Дон, Камчатка
	0,10 – 1,00	Печора, Яна, Индигирка, Амур
	0,10 – 1,62	Обь, Пур, Таз
Соединения меди	н.о. – 0,004	Онега, Печора, Лена, Индигирка, Колыма, Кубань, Камчатка
	н.о. – 0,007	Северная Двина, Обь, Таз, Енисей, Яна, Дон, Волга, Амур
	н.о. – 0,017	Пур
Соединения цинка	н.о. – 0,011	Лена, Яна, Кубань, Камчатка
	н.о. – 0,022	Онега, Северная Двина, Печора, Индигирка, Колыма, Дон, Амур
	н.о. – 0,037	Енисей, Обь, Пур, Волга
	н.о. – 0,086	Таз
Примечания – *МИ – модальный интервал, **ЛООВ – легкоокисляемые органические вещества.		

Наибольший размах модальных интервалов значений концентраций химических веществ (то есть «антропогенно измененного» природного фона) отмечен для устьевых экосистем (таблица 1):

- рр. Таз, Дон, Волга по легкоокисляемым органическим веществам;
- рр. Обь, Пур, Таз по азоту аммонийному;
- р. Дон по азоту нитритному;
- рр. Обь, Пур, Таз, Енисей по нефтепродуктам;
- рр. Печора, Яна, Индигирка, Амур, Обь, Пур, Таз по соединениям железа;
- р. Пур по соединениям меди;
- р. Таз по соединениям цинка.

Такая изменчивость компонентного состава водной среды косвенно свидетельствует о том, что исследуемые устьевые экосистемы рек функционируют в условиях повышенного содержания в водной среде нефтепродуктов, фенолов, соединений железа и меди. При этом, как было показано ранее, происходит увеличение антропогенной нагрузки на водные экосистемы [3-7], усиление процессов экологического регресса сообществ водных организмов [6, 9] и, как следствие, ухудшение экологического состояния устьевых экосистем от «естественного» и «равновесного» до «кризисного» и «критического» [1].

Представленное в таблице 1 условное разделение значений концентраций внутри модальных интервалов отдельных химических веществ позволяет классифицировать устьевые экосистемы по устойчивости компонентного состава водной среды, придав каждому диапазону ту или иную «степень устойчивости» в балльном выражении.

Первый интервал – верхняя граница значения концентрации модального интервала не превышает 1 ПДК – присваивается 1 балл, второй – не превышает 5 ПДК – 2 балла, третий – не превышает 10 ПДК – 3 балла, четвёртый – не превышает 50 ПДК – 4 балла и пятый – превышает ПДК более чем в 50 раз – 5 баллов. Относительная устойчивость компонентного состава водной среды определяется как среднеарифметическое значение условных баллов (чем ниже средний балл, тем выше устойчивость компонентного состава воды).

Соотнесение градаций состояния устьевых экосистем по их устойчивости (Р 52.24.776-2012) и среднеарифметических значений условных баллов, по которым определяется относительная устойчивость компонентного состава водной среды, представлено в таблице 2. По данной классификации проведена оценка состояния экосистемы по степени относительной устойчивости компонентного состава водной среды. Результаты приведены в таблице 3.

Таким образом, выделяются четыре устьевые экосистемы, состояние которых по изменчивости компонентного состава водной среды можно охарактеризовать как устойчивое (экологически благополучное) – это устья рек Онега, Лена, Кубань и Камчатка. Относительно устойчивыми (слабо нарушенными) могут считаться устьевые экосистемы рек Печора, Северная Двина, Енисей, Яна, Индигирка, Колыма, Волга, Дон, а неустойчивыми (антропогенно нарушенными) – устья рек Обь, Пур, Таз и Амур.

Таблица 2 – Классификация устьевых экосистем по относительной устойчивости компонентного состава водной среды

Средний балл (относительная устойчивость компонентного состава воды)	Состояние экосистемы по степени относительной устойчивости компонентного состава водной среды
От 1,0 до 1,5	устойчивое (экологически благополучное)
Свыше 1,5 до 2,0	относительно устойчивое (слабо нарушенное)
Свыше 2,0 до 3,0	неустойчивое (антропогенно нарушенное)
Свыше 3,0 до 4,0	переходное (сильно нарушенное)
Свыше 4,0 до 5,0	крайне неустойчивое (необратимо нарушенное или регрессивное)

Таблица 3 – Обобщенная оценка устойчивости состояния устьевых экосистем по изменчивости компонентного состава их водной среды

Устьевая экосистема	Показатель								Средний балл
	ЛООВ	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	НФПР	Фенолы	Fe	Cu	Zn	
Онега	1	1	1	1	2	2	2	2	1,50
Печора	2	1	1	1	1	3	2	2	1,625
Сев. Двина	2	1	1	1	2	2	2	2	1,625
Енисей	1	1	1	3	2	2	3	2	1,875
Обь	2	2	2	3	2	4	3	2	2,50
Пур	1	2	1	4	2	4	4	2	2,50
Таз	2	2	1	3	3	4	3	3	2,625
Лена	2	1	1	1	2	2	2	1	1,50
Яна	2	1	1	1	2	3	2	1	1,625
Индигирка	2	1	1	1	2	3	2	2	1,75
Колыма	1	1	1	2	2	2	2	2	1,625
Волга	2	1	1	2	2	2	3	2	1,875
Дон	2	1	2	2	2	2	3	2	2,00
Кубань	1	1	1	2	2	2	2	1	1,50
Амур	1	2	2	2	3	3	2	2	2,125
Камчатка	1	1	1	2	2	2	2	1	1,50

Заключение

На основе анализа многолетней гидрохимической информации проведена оценка изменчивости компонентного состава водной среды устьевых областей крупных рек Европейского Севера, Сибири, Дальнего Востока и Юга России. Большинство исследуемых устьевых экосистем крупных рек функционируют в условиях повышенного содержания в водной среде нефтепродуктов, фенолов, соединений железа и меди. При этом изменчивость компонентного состава водной среды влияет на состояние устьевых экосистем, которое меняется от «устойчивого» («экологически благополучного») для устьев рек Онега, Лена, Кубань и Камчатка, до «неустойчивого» («антропогенно нарушенного») – устьев рек Обь, Пур, Таз и Амур.

Использование предлагаемого подхода позволит проводить оценку изменчивости гидролого-экологического состояния устьевых экосистем при недостатке или отсутствии гидробиологической информации, будет способствовать повышению информативности оценочных данных о состоянии экосистем, необходимых при охране водных ресурсов, и экологической обоснованности природоохранных мероприятий как в бассейнах рек, так и на их устьевых участках.

Список литературы

1. Брызгало В.А., Никаноров А.М., Решетняк О.С. Изменчивость экологического состояния речных зон устьевых экосистем крупных рек России // Вода: химия и экология, № 12. 2013. С.15-21.

2. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Черногаева Г.М. Антропогенно-измененный природный фон и его формирование в пресноводных экосистемах России // Метеорология и гидрология, 2007, №11. С 62-79.
3. Никаноров А.М., Брызгалов В.А. Реки России. Часть II. Реки Европейского Севера и Сибири. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2010. 296 с.
4. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Роль химического речного стока в антропогенной изменчивости состояния водной среды Енисейской устьевой области // Водные ресурсы, № 4. 2010. С. 434-444.
5. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Кондакова М.Ю., Решетняк О.С. Роль речного притока растворенных химических веществ в антропогенной изменчивости состояния водной среды устьевой области р. Волга // Вода: химия и экология, № 7. 2010, С. 6-12.
6. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Устьевая область р. Колыма в современных условиях антропогенного воздействия // Метеорология и гидрология, № 8. 2011. С. 74-88.
7. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Кондакова М.Ю., Решетняк О.С. Антропогенная нагрузка на устьевую область р. Дон в современных условиях техногенного воздействия // Вода: химия и экология, № 1. 2011, С. 4-10.
8. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Антропогенная трансформация компонентного состава водной среды устьевой области р. Лены // Водные ресурсы, 2011. Том 38 , № 2. С. 181-192.
9. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Антропогенная трансформация структурной организации гидробиоценоза устьевой области р. Лены // Водные ресурсы, 2011. Том 38 , № 3. С. 306-314.
10. Решетняк О.С., Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С. Антропогенная трансформация водной экосистемы Нижней Волги // Водные ресурсы, 2013. Том 40, № 6. С. 623-632.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КАЧЕСТВА ВОДЫ р. ОКА

Решетняк О.С.^{1,2}, Лямперт Н.А.¹, Гришанова Ю.С.²

¹)ФГБУ «Гидрохимический институт» Росгидромета, г. Ростов-на-Дону

²)Институт наук о Земле Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, olgare1@mail.ru

Введение

Россия обладает уникальным водно-ресурсным потенциалом, который распределен неравномерно по территории страны. Реки являются основой водного фонда и большинство из них подвержены антропогенному воздействию. При этом основную нагрузку на водоемы и водотоки создают промышленные предприятия, объекты топливно-энергетического комплекса, предприятия муниципального хозяйства и агропромышленного сектора. Проблема качественного и количественного истощения водных ресурсов вследствие интенсивного использования, загрязнения и изменения их качества стала особенно актуальной в последние десятилетия. Сброс сточных вод различных промышленных предприятий ухудшает не только качество воды, но и приводит к трансформации экологического состояния водных объектов [3, 5, 7, 12]. Достаточно остро эта проблема стоит для высоко урбанизированных и густонаселенных территорий, к которым относится бассейн реки Ока.

Река Ока (правый приток р. Волга) имеет длину 1500 км, площадь водосбора 245 тыс. км² [9]. Это одна из крупных рек Европейской территории России, важная водная артерия центрального региона, на ее берегах проживает около 10 % населения России. Протекает р. Ока по территории Орловской, Тульской, Калужской, Московской, Рязанской, Владимирской и Нижегородской областей, испытывая при этом высокую антропогенную нагрузку за счет хозяйственно-бытовых стоков городов и промышленных предприятий [2, 13].

Цель исследования – оценить пространственную изменчивость химического состава и качества воды р. Ока, выявить характерные загрязняющие вещества, обуславливающие высокий уровень загрязненности воды на различных участках реки.

Материалы исследования

Исследование проведено на основе многолетней (2000-2013 гг.) режимной гидрохимической информации Государственной системы наблюдения (ГСН) Росгидромета. Для рассмотрения изменчивости химического состава и качества воды в верхнем, среднем и нижнем течениях реки выбраны пункты наблюдений в гг. Орёл, Коломна и Дзержинск.

Результаты и их обсуждение

Химический состав воды Оки формируется в условиях умеренно-континентального климата с холодной зимой и умеренно-теплым летом. Почти вся территория бассейна реки относится к зоне влажного климата, и только крайний юго-восток находится в зоне недостаточного увлажнения. По гидроло-

го-гидрохимическому режиму река относится к водотокам восточно-европейского типа с хорошо выраженным весенним половодьем, довольно устойчивой летней и зимней меженью, а также летне-осенними паводками. Геологическое строение водосборной территории представлено известняками, доломитами, мергелями с прослоями ангидрита и гипса. По химическому составу вода реки в течение всего года гидрокарбонатно-кальциевая [9].

Кроме природных факторов значительное влияние на химический состав и качество воды оказывает хозяйственная деятельность на водосборе, интенсивное водопотребление и загрязнение речных вод за счет поступления широкого комплекса органических и неорганических веществ. Последствием этого является антропогенная трансформация компонентного состава водной среды многих рек России [1-3, 5, 7, 12], ухудшение качества воды и деградация водной биоты [4, 6, 10, 11].

Анализ многолетней гидрохимической информации позволил оценить изменчивость химического состава и качества воды р. Ока. Выявлена изменчивость в кратности и повторяемости случаев превышения ПДК отдельных химических веществ на различных участках реки. Так, максимальные концентрации загрязняющих веществ меняются в широких пределах и кратность превышения ПДК достигает по содержанию (таблица 1):

- органических веществ 3,0-5,0 раз;
- биогенных соединений 2,9-16,9 раза;
- нефтепродуктов и фенолов соответственно 3,0-9,0 и 3,0-30,0 раз;
- соединений железа и меди соответственно 3,7-8,1 и 14,0-29,0 раз (по общему диапазону концентраций).

Более равномерное изменение содержания загрязняющих веществ наблюдается по наиболее часто встречаемым значениям концентраций (по модальным интервалам). Верхние границы модальных интервалов концентрации органических и биогенных веществ, нефтепродуктов и соединений железа не превышают уровня 1-2 ПДК. Наибольшая кратность превышения ПДК загрязняющих веществ с высокой повторяемостью отмечается в среднем течении реки, где концентрация фенолов и соединений меди соответствует уровню 5 ПДК. Это свидетельствует о том, что именно эти загрязняющие вещества являются приоритетными для экосистемы реки в пункте наблюдения г. Коломна.

Результаты оценки качества воды и степени загрязненности водной среды (РД 52.24.643-2002) показали, что участки реки, выбранные для исследований, характеризуются различными классами качества воды. Наименее загрязненным является верхнее течение реки. Так, за многолетний период, в пункте наблюдений г. Орёл происходит изменение качества воды от 2-го класса («слабо загрязненная») до 3-го разряд «б» («очень загрязненная»); характерными загрязняющими веществами (частота превышения ПДК которых составляет более 50 % случаев) являются соединения меди, азот нитритный, легко- и трудно-окисляемые органические вещества (условно оцениваемые по показателям БПК₅ и ХПК) (таблица 2).

Таблица 1 – Химический состав воды на различных участках реки Ока (2000-2013 гг.)

Ингредиенты и показатели качества воды (ПДК, мг/дм ³)	Верхнее течение – г. Орёл (12 км ниже города)	Среднее течение – г. Коломна (8,2 ниже сброса очистных сооружений)	Нижнее течение – г. Дзержинск (15,4 км ниже города)
БПК ₅ (O ₂) (2,0)	<u>0,63 – 5,90*</u> 2,60 – 3,57 (35)**	<u>0,62 – 9,72</u> 2,30 – 3,72 (43)	<u>0,64 – 7,20</u> 2,40 – 3,84 (36)
ХПК (O) (15,0)	<u>5,83 – 41,1</u> 12,7 – 19,2 (43)	<u>8,50 – 79,1</u> 17,4 – 35,0 (69)	<u>17,1 – 58,9</u> 28,0 – 32,8 (45)
Азот нитритный (0,02)	<u>0,010 – 0,136</u> 0,010-0,037 (66)	<u>0,008 – 0,339</u> 0,008-0,068 (70)	<u>н.о. – 0,144</u> н.о. – 0,019 (67)
Азот аммонийный (0,39)	<u>0,10 – 1,90</u> 0,10 – 0,42 (58)	<u>н.о. – 6,20</u> н.о. – 0,60 (53)	<u>н.о. – 3,82</u> н.о. – 0,26 (69)
Фенолы (0,001)	<u>н.о. – 0,005</u> н.о. – 0,001 (67)	<u>0,001 – 0,030</u> 0,001 – 0,005 (67)	<u>н.о. – 0,003</u> н.о. (64)
Нефтепродукты (0,05)	<u>н.о. – 0,16</u> 0,03 – 0,05 (52)	<u>0,01 – 0,47</u> 0,01 – 0,08 (57)	<u>н.о. – 0,32</u> н.о. – 0,04 (76)
Соединения железа (0,10)	<u>0,005 – 0,37</u> 0,005 – 0,06 (56)	<u>0,01 – 0,81</u> 0,01 – 0,18 (59)	<u>0,02 – 0,63</u> 0,02 – 0,15 (74)
Соединения меди (0,001)	<u>н.о. – 0,029</u> н.о. – 0,002 (44)	<u>0,001 – 0,027</u> 0,001 – 0,005 (62)	<u>0,001 – 0,014</u> 0,004 – 0,006 (53)
Примечания – *в числителе – общий диапазон концентрации, в знаменателе – модальный интервал (мг/дм ³); **в скобках – частота встречаемости значений, %.			

Таблица 2 – Характеристика качества воды на различных участках реки Ока (2003-2013 гг.)

Показатели качества воды	Верхнее течение – г. Орёл	Среднее течение – г. Коломна	Нижнее течение – г. Дзержинск
Класс качества воды	Меняется от 2-го («слабо загрязненная») к 3 «б» («очень загрязненная»)	Стабильно 4 «а» и «б» («грязная»)	Стабильно 4 «б» («грязная»)
Характерные ЗВ и показатели качества воды	Cu, NO ₂ ⁻ , БПК ₅ , ХПК	Cu, Fe, NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , фенолы, БПК ₅ , ХПК	Cu, NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , БПК ₅ , ХПК

Далее по течению реки качество воды ухудшается и в пункте наблюдения у г. Коломна характеризуется 4-ым классом разряд «а, б» («грязная»). При этом происходит увеличение количества характерных загрязняющих веществ за счет фенолов, трудноокисляемых органических веществ и соединений железа (таблица 2). Это наиболее загрязненный участок реки, поскольку в среднем течении река Ока протекает по Московской области и испытывает при этом высокую антропогенную нагрузку (демографическую и техногенную).

В нижнем течении реки в пункте наблюдения у г. Дзержинск вода также характеризуется 4-ым классом разряд «а» («грязная»), характерными загрязняющими веществами являются соединения меди, азот нитритный и аммонийный, трудно- и легкоокисляемые органические вещества.

Проведенные ранее исследования [1, 2] и ежегодные данные, публикуемые в приложении к «Ежегоднику качества поверхностных вод РФ» [8] показывают, что участок реки Ока в среднем течении (особенно в пределах Московской области) входит в перечень наиболее загрязненных водных объектов Российской Федерации.

С учётом вышесказанного можно заключить, что качество воды незначительно ухудшается по длине р. Ока, при этом степень загрязненности воды меняется от «загрязненной» до «грязной». Характерными загрязняющими веществами на всех исследуемых участках реки являются соединения меди, азот нитритный, легко- и трудноокисляемые органические вещества.

Важно отметить, что экологические и экономические последствия загрязнения воды реки могут быть достаточно серьёзными вследствие вредных воздействий на человека (ухудшение здоровье населения) и биоту (деградация гидробиоценозов и снижение продуктивности водных ресурсов). Полученные результаты имеют большую практическую значимость, поскольку могут быть использованы при разработке мероприятий по улучшению экологического состояния и качества воды реки, а также для решения других задач в области рационального природопользования и охраны водных ресурсов.

Список литературы

1. Гришанова Ю.С., Решетняк О.С. Пространственно-временная изменчивость качества воды р. Ока // Миссия молодежи в науке. Сборник материалов научно-практической конференции: в 2 т. Том 1. Ростов-на-Дону: Издательство ЮФУ, 2015. С.308-312.
2. Гришанова Ю.С., Решетняк О.С. Оценка влияния крупного города на качество воды реки Ока (на примере г. Дзержинск) // Актуальные проблемы наук о Земле. Сборник трудов научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием; ЮФУ. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2015. С. 335-337.
3. Никаноров А.М., Брызгалов В.А. Пресноводные экосистемы в импактных районах России. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2006. 275 с.
4. Никаноров А.М., Соколова Л.П., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Оценка состояния гидробиоценоза на участках водных объектов Кольского Севера с высокой степенью загрязненности воды соединениями меди и никеля // Метеорология и гидрология, № 11. 2009. С. 69-80.
5. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Антропогенная трансформация компонентного состава водной среды устьевой области р. Лены // Водные ресурсы, 2011. Том 38, № 2. С. 181-192.
6. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Решетняк О.С. Антропогенная трансформация структурной организации гидробиоценоза устьевой области р. Лены // Водные ресурсы, 2011. Том 38, № 3. С. 306-314.
7. Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Решетняк О.С. Реки России в условиях чрезвычайных экологических ситуаций. – Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2012. 308 с.

8. Никаноров А.М., Минина Л.И. и др. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Информация о наиболее загрязненных водных объектах Российской Федерации (приложение к Ежегоднику за 2013 г.). Ростов-на-Дону: ФГБУ «ГХИ», 2014. 148 с.

9. Ресурсы поверхностных вод СССР. Том 10. Верхне-Волжский бассейн / Под ред. Ю.Е. Яблокова. Москва: Московское отделение Гидрометеоиздата, 1973. 475 с.

10. Решетняк О.С. Оценка состояния бактериопланктона водных объектов Европейского Севера // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, № 12. 2009. С. 343-345.

11. Решетняк О.С. Экологические последствия химического загрязнения речных экосистем Европейской территории России // Чистая вода России-2015: сборник материалов XIII международного симпозиума и выставки «Чистая вода России». Екатеринбург: ФГУП РосНИИВХ, 2015. С. 276-281.

12. Reshetnyak O.S. The anthropogenic transformation of the water bodies of the European north of Russia // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Т.80. № 13. С. 2738-2753.

13. www.ru.wikipedia.org/

БЕЗЭКСТРАКТНЫЕ СПЕКТРЫ ПОКАЗАТЕЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ФИТОПЛАНКТОНА ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е.

Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону, Институт водных проблем РАН, Южный отдел, bls-phys@yandex.ru

Мониторинг водных объектов в настоящее время развивается в направлении поиска и внедрения современных технологий получения информации и перехода от понятия качества воды к понятиям состояния водной экосистемы. Дистанционное наблюдение за водными объектами, как современный аппаратный способ получения оперативной информации о физических свойствах различных природных объектов с больших территорий, приобретают все больший вес. Развиваются методы как спутниковых наблюдений (совершенствуется в первую очередь аппаратура наблюдения), так и интерпретации результатов этих наблюдений. В этой связи методы дистанционной спектрометрии, в случае получения информации с высоты от метров до десятков метров могут рассматриваться как прообраз для развития спутникового мониторинга водных объектов. Эти способы наблюдения, имеющие определенные преимущества по сравнению со спутниковыми, могут иметь также самостоятельное значение, учитывая появление на рынке технических средств разнообразных беспилотных летательных аппаратов, на которых возможно устанавливать современную портативную спектрометрическую аппаратуру.

Развитие методов интерпретации спектрометрических измерений невозможно без изучения различных (химических, физических, биологических) свойств водных экосистем, которые необходимы как для составления целостного представления об этом объекте, так и для развития базы опорных данных, необходимых для содержательной интерпретации спектрометрической информации различных уровней.

В настоящее время известно минимум два подхода, отличающихся по содержательной интерпретации спектрометрической информации. Первый заключается в построении биооптических моделей, связывающих концентрации видимых компонентов, таких как хлорофилл *a* фитопланктона, минеральные взвешенные и растворенные окрашенные органические вещества с интенсивностью восходящего от воды излучения, измеренной в двух или трех диапазонах видимого излучения. Второй – в построении пространства оптических образов (ПОО), где каждый спектр коэффициента яркости видимого диапазона представляется в виде точки, и изменение положения этих точек образует траекторию, показывающую изменение оптического образа в ПОО. Используя результаты теории светорассеяния и алгоритмы расчета спектров КЯ [1,2,3], это пространство возможно проградировать изоплетами связывающими концентрации хлорофилла *a* фитопланктона или фитопланктона и минеральных взвешенных веществ S_{chl} , $S_{взв}$, или $S_{фп}$, $S_{взв}$, построенными по модельным спектрам КЯ. Траектории изменения оптического образа при таком подходе возможно

интерпретировать как изменение состояния водной экосистемы и, соответственно, ее трофности.

Однако для расчета модельных спектров КЯ восходящего от воды излучения, необходимых для построения ПОО, необходимо в разумных пределах варьировать входящие в модель исходные данные. В настоящей работе представлен метод *экспериментального измерения спектров показателей поглощения проб воды*, отобранных синхронно с проведением дистанционной спектрометрической съемки. Варьируя этот показатель в теоретической модели расчета спектров КЯ, существенно расширяется модельный базис спектров КЯ и появляется возможность выделить в ПОО области соответствующие различной таксономической структуре фитопланктона.

Метод измерения этих показателей отобранных проб воды условно делится на несколько этапов:

1. регистрация спектра ослабления эталона (под эталоном подразумеваем увлажненный чистый мембранный или стекловолоконный фильтр, предварительно обработанный гипохлоридом натрия в течение 30-60 сек);

2. фильтрация пробы воды через мембранные или стекловолоконные фильтры;

3. измерение спектров ослабления на увлажненных фильтрах осажденной пробы воды (ПВ);

4. регистрация спектра ослабления с неживой взвесью (НВ) (под неживой взвесью – понимают обесцвеченный гипохлоридом натрия увлажненный фильтр с осажденной пробой. На осажденную поверхность пробы с помощью пипетки наносят 3-4 капли гипохлорида натрия и через 30 – 60 секунд, когда взвесь на фильтре обесцветилась, регистрируют спектр неживой взвеси);

5. расчет спектра ослабления пробы воды, (СО ПВ);

6. расчет спектра ослабления неживой взвеси, (СО НВ);

7. расчет спектра поглощения фитопланктона в пробе (СПфит);

8. коррекция спектра поглощения пробы фитопланктона на ноль (СПфит₀).

Пробу воды осаждают на стекловолоконные фильтры (GF/F) (Whatman) диаметром 37 мм при вакууме не более 0,2 атм. или на мембранные фильтры (Владипор) 0,45 мкм, диаметром 37 мм, таким образом, чтобы на фильтре не осталось воды, но он оставался влажным. Объём пробы воды определяется экспериментально, всё зависит от типа водоема, главное требование – чтобы фильтр не был перегружен, то есть, оптическая плотность осадка не была слишком велика: свет от источника освещения должен свободно проходить, но влияние осажденной пробы должно быть заметным.

В качестве источника света используют либо солнечный свет, что особенно удобно при проведении измерений в полевых условиях в безоблачную погоду, либо осветитель типа ОИ-19 от биологического микроскопа с лампой РН8-20-1 (20 Вт). Требование к источнику освещения определяется спектральной чувствительностью используемого для измерений спектрометра. Все представленные в настоящем сообщении результаты получены на портативном многоканальном спектрометре S41, выпускаемым фирмой LAZERls, Беларусь. (Ди-

станционные спектрометрические измерения водных объектов на нижнем уровне выполняют этим же спектрометром).

На рисунке 1 представлены первичные измерения спектров показателя ослабления с использованием осветителя типа ОИ-19 в качестве источника.

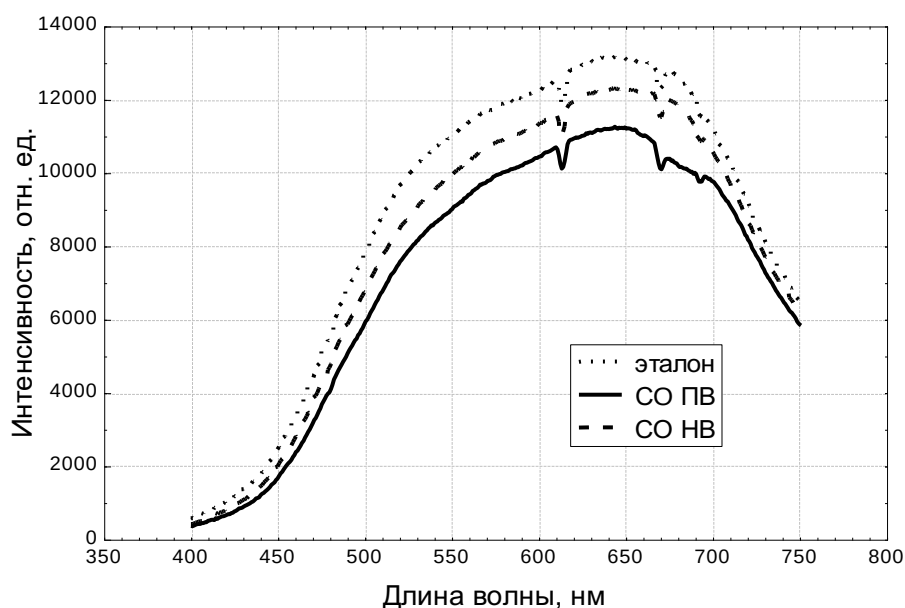


Рисунок 1 – Спектры ослабления р. Дон за 13.04.15, полученные в соответствии с пп.3 и 4.

Дальнейшие расчеты спектров показателя поглощения проводят по ниже изложенной схеме.

Спектр ослабления (экстинкции, оптической плотности) пробы воды вычисляют по формуле: $СП\text{ ПВ} = -\log (ПР/Эталон)$

Спектр ослабления неживой взвеси вычисляют по формуле: $СП\text{ НВ} = -\log (НВ/Эталон)$;

Спектр поглощения пробы фитопланктона, получают как разность спектра ослабления пробы и спектра рассеяния неживой взвеси: $СП\text{ фит} = СО\text{ ПР} - СО\text{ НВ}$;

Для коррекции спектра поглощения пробы фитопланктона, находят среднее значение оптической плотности при 750 нм, которое вычитают из спектра поглощения пробы фитопланктона:

$СП\text{ фит}_0 = СП\text{ фит} - \text{ср. зн. при } 750\text{ нм}$.

Результаты расчетов представлены на рисунке 2.

Наличие таких экспериментально измеренных безэкстрактных спектров поглощения проб воды, отобранной синхронно с проведением дистанционной спектрометрической съемки незаменимо при расчетах модельных спектров коэффициентов яркости и последующей интерпретации результатов спектрометрических съемок.

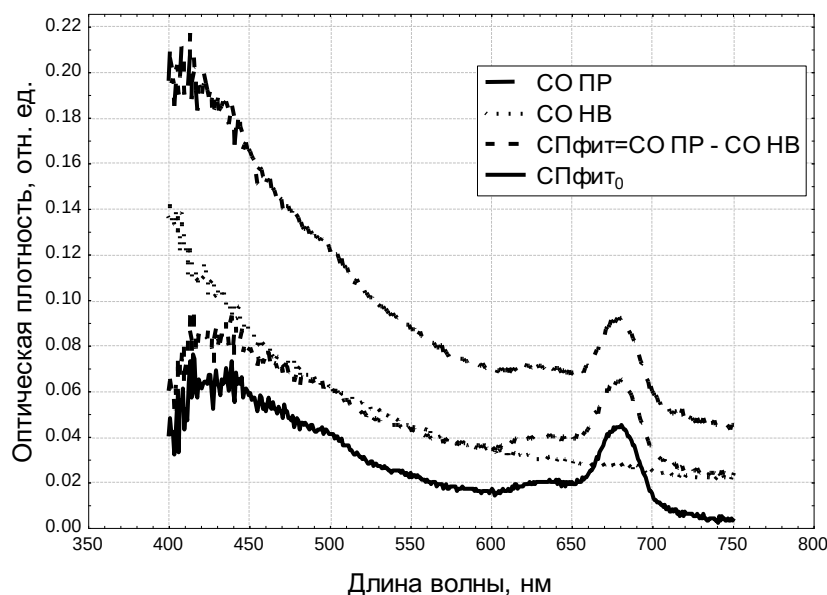
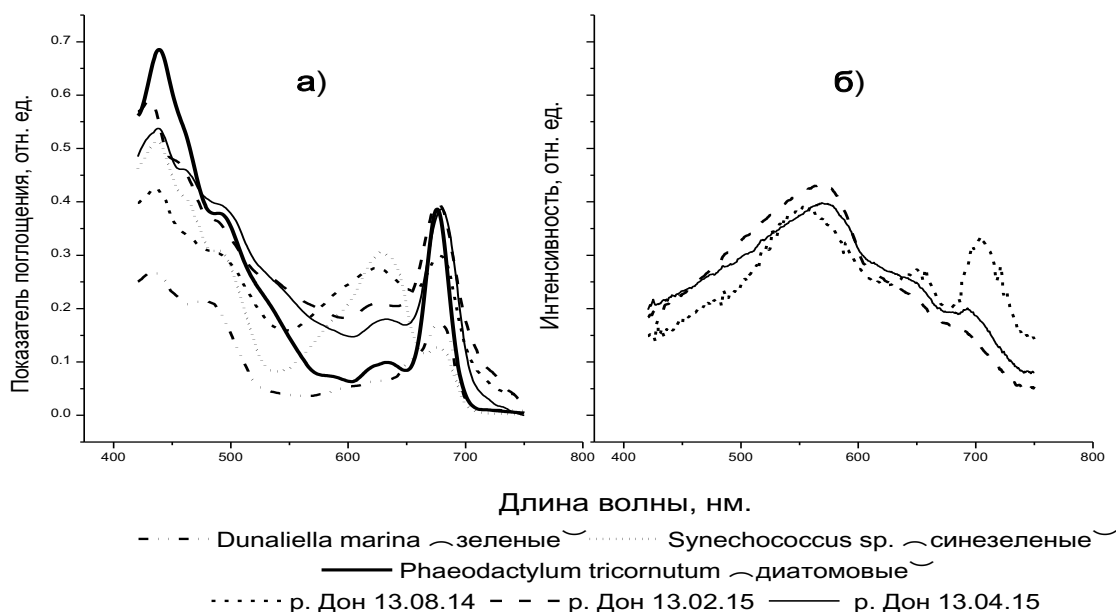


Рисунок 2 – Спектры ослабления и показателя поглощения пробы р. Дон за 13.04.15 в соответствии с пп. 5–8

На рисунке 3 приведены результаты сравнения экспериментально измеренных спектров показателя поглощения, (3 а) и коэффициента яркости, рассчитанных для фиксированных концентраций видимых компонентов при использовании этих показателей поглощения, (3б). В подписи к рисунку 3 приведен таксономический состав монокультур морских водорослей и доминирующий состав аналитически определенных видов планктона в пробах р. Дон:



а) спектры показателей поглощения монокультур [4] и р. Дон, б) спектры КЯ, рассчитанные с использованием экспериментально измеренных спектров поглощения при концентрации видимых компонентов $C_{взв} = 20 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{фп} = 25 \text{ мг/дм}^3$

Рисунок 3 – Сравнение экспериментально измеренных спектров

13.08.2014 г преобладали синезеленые (*Microcystis pulverea*, *Microcystis aeruginosa*, *Oscillatoria plan*, *Oscillatoria tenuis*) – 68,4%, и 17% – эвгленовых (*Euglena vir.*, *Trachelomonas vol.*, *Strombomonas*, *Phacus*);

13.02. 2015 г доминирование динофитовые (*Glenodinium sp.*) – 68,7% и диатомовых (*Tabellaria*, *Cymbella*, *Navicula*) – 26/8%;

13.04. 2015 г доминировали диатомовые (*Navicula sp.*, *Stephanodiscus H.*, *Cyclotella Kut.*, *Nitzschia acicularis*, *Nitzschia sp.*) – 72,2%, и динофитовых (*Glenodinium sp.*) – 22,6%.

Различия формы модельных спектров КЯ на рисунке 3 полностью соответствуют различиям в экспериментальных спектрах. Во-первых, в ряде случаев, наблюдается смещение главного максимума с 550 нм на 580 нм. Во-вторых, главный максимум модельного спектра для съемки 13.02.15 г. отличается от остальных своей шириной и асимметричностью. Спектры такой формы наблюдаются экспериментально, но объяснения этому факту не дано. И, в третьих, очевидно, что минимум в спектре КЯ на длине волны около 630 нм объясняется наличием в фитопланктоне синезеленых водорослей, причем как в спектрах, рассчитанных для монокультуры, так и в экспериментально зарегистрированном спектре КЯ р. Дон 13.08.15 г. Форма такого спектра типична для времени цветения различных синезеленых водорослей.

Список литературы

1. Голубицкий Б.М., Левин И.М., Танташев М.В. Коэффициент яркости полубесконечного слоя морской воды // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1974. Т.10, №11. С. 1235-1238.

2. Зеге Э.П. Инженерные методы расчета световых полей в условиях многократного рассеяния // Распространение света в дисперсной среде. Минск: Наука и техника. 1982. С. 84-105.

3. Сухоруков Б. Л., Гарбузов Г. П., Никаноров А. М. Оценка состояния водных объектов по спектрам коэффициента яркости // Водные ресурсы. – 2000. – № 5. С. 579-588.

4. Чурилова Т.Я., Финенко З.З., Акимов А.И. Пигменты микроводорослей / Микроводоросли Черного моря: проблемы сохранения биоразнообразия и биотехнологического использования. Севастополь: ЭКОСИ – гидрофизика, 2008. С. 301 - 319.

ОЦЕНКА ТРОФНОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО СПЕКТРА

Сухоруков Б.Л.***, Ковалева Г.Е.***, Новиков И.В.**

**Гидрохимический институт, **Институт водных проблем РАН, Южный
отдел, г. Ростов-на-Дону, bls-phys@yandex.ru*

Известно, что понятие трофности водных объектов, впервые введенное Тиннеманом [9] и затем модифицированное Волленвейдером [10] впоследствии претерпело множество смысловых уточнений, но, по-видимому, в настоящее время общепринято, что под трофностью понимается способность экосистемы продуцировать органическое вещество из неорганического. «Продукционный» подход в настоящее время считается общепризнанным в классификации трофности водных объектов [1, 2]. При этом очевидно, что на этот процесс оказывает влияние множество факторов, как естественного, так и антропогенного происхождения. Нельзя сводить воедино оценки трофности водных объектов с различной минерализацией и (или) температурой и другими химическими или гидрологическими показателями.

В этой связи попытки поиска интегральных показателей, которые можно было бы рассматривать в качестве параметров состояния экосистем водных объектов, привели к тому, что в литературе, начиная с конца 60-х годов прошлого века, появилось большое количество работ, где трофность водных объектов оценивают по номенклатурной шкале, построенной по грациям хлорофилла *a* фитопланктона [1, 2, 4, 7 и др.]. Но в литературе появляются работы, отмечающие неопределенность оценок трофности водного объекта по этому «объективному» показателю, связанную, на наш взгляд, с «субъективным фактором», обусловленным непредставительностью проб, отбираемых на биологический и химический анализ.

Известно, что эффективность продуцирования органического вещества (фотосинтез) возможна только при участии уникального «вещества» – хлорофилла *a*, присутствующего во всех растительных клетках. Но, также известно, что ассимиляция солнечной энергии происходит не непосредственно хлорофиллом *a*, но, на первоначальном этапе, осуществляется сопровождающими его пигментами: хлорофиллами *b*, *c*, *d* или фикобилинами. Эти «вспомогательные» пигменты непосредственно ассимилируют солнечную энергию, и затем передают ее хлорофиллу *a*.

Исследование деталей этого процесса, связанного с изучением фотосинтеза различными отделами фитопланктона традиционными аналитическими методами чрезвычайно трудоемко. Более того, применение традиционных методов происходит путем выделения экстрактов упомянутых пигментов и невозможно *in situ*. Но даже отдельные работы в этом направлении показывают, что экосистемы проявляют различные свойства при различном соотношении пиг-

ментов. В литературе предложено использовать «пигментный индекс», «ассимиляционное число» и иные комбинации соотношения пигментов.

С другой стороны, известно, что современные спектрометрические системы, в том числе спутниковые, обладают высокой чувствительностью к изменениям яркости, восходящего от подстилающей поверхности излучения и позволяют получать информацию, отражающую изменения рассеивающих и поглощающих свойств различных природных экосистем. В частности, спектры яркости и коэффициентов яркости (КЯ) восходящего от воды излучения зависят от концентрации видимых компонентов, присутствующих в воде, причем эта зависимость достаточно сложная и нелинейная [5]. Считается, что хлорофилл *a* относится к наиболее успешно (с хорошей точностью) определяемым с помощью дистанционных методов наблюдения компонентам.

В настоящем сообщении приведены результаты сравнения формы спектров КЯ восходящего от воды излучения с аналитическими данными по определению хлорофилла *a* фитопланктона. (Здесь и ниже рассматривается «форма кривой спектральной плотности коэффициента яркости»). В дальнейшем вместо столь длинной формулировки вводится сокращение «форма спектра коэффициента яркости КЯ» или «форма спектра КЯ»). Использованы данные дистанционных спектрометрических съемок за период 2009–2013 гг., проводимых в период с мая по ноябрь с периодичностью около двух раз в месяц. Основной объем данных получен при съемках водного объекта с мостового перехода через реку Дон спектрометром S41. Отбор проб выполняли с мостового перехода [6]. Синхронно со спектрометрической съемкой проводили аналитическое определение хлорофилла *a*. [8].

При дистанционной съемке водной экосистемы *in situ* в видимом диапазоне форма спектров КЯ меняется при переходе от объекта к объекту и от одного сезона к другому. Существенные изменения формы спектров происходят и во внутриводоемных процессах в натурных экспериментах [5]. Но в литературе отсутствует объяснение ряда очевидных наблюдаемых особенностей в спектрах КЯ восходящего от воды излучения, рисунок 1.

В частности, из рисунка 1 видно, что главный максимум спектров значительно смещается от 550 нм, до приблизительно 580 нм. Смещение красного максимума также происходит от 700 нм до 710 нм. На всех спектрах рисунка наблюдается минимум на длине волны 675 нм, причем этот минимум, определяемый красным максимумом поглощения хлорофилла *a* фитопланктона, зарегистрированным в нативных пробах (не в экстрактах), причем этот минимум не смещается в пределах точности измерения во всех представленных спектрах КЯ. Особо следует обратить внимание на появление минимума на длине волны около 630 нм, который объясняется появлением в спектрах поглощения нативных проб водных экосистем синезеленых водорослей, типичным спектральным признаком которых является наличие такого специфического пигмента фитопланктона, как фикоцианин. На ряде спектров в районе 450 нм наблюдается появление размытой структуры, объясняемой каротиноидами.

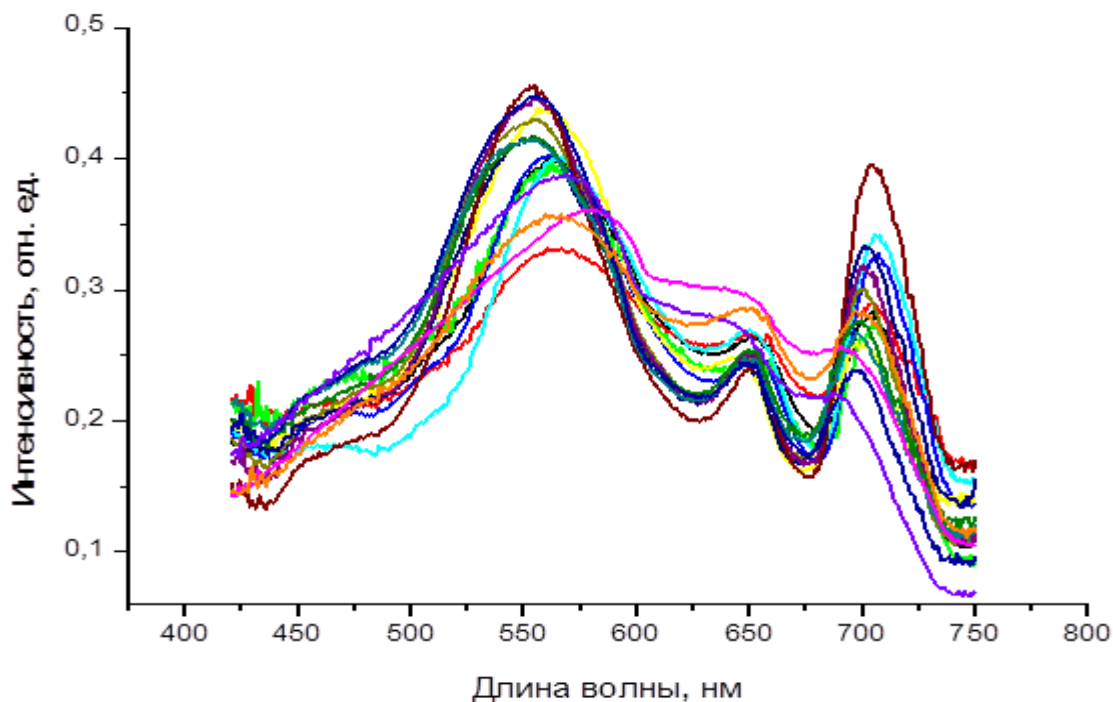


Рисунок 1 Спектры коэффициента яркости, используемые для разработки шкалы классификации водных экосистем по спектрометрической информации

Мы предположили, что в спектрах КЯ восходящего от воды излучения неизбежно проявятся особенности, связанные с изменением таксономического состава фитопланктона. В настоящей работе представлены результаты анализа массива спектров КЯ собранного *in situ* в течение четырех лет с целью ее сопоставления с информацией по определению концентрации хлорофилла *a* фитопланктона, полученной традиционным аналитическим методом.

Формально (с учетом соотношений между интенсивностями спектра на волнах 560, 620, 645, 675, 700 и 740) возможно выделить 6 типичных по форме спектров. Применив алгоритм подбора подобных спектров по методу наименьших квадратов, весь массив собранных спектров разделен на группы.

На рисунке 2 представлены средние спектры каждой из групп с указанием диапазона концентраций хлорофилла *a* фитопланктона в синхронно со спектрометрической съемкой отобранных пробах воды. Следует отметить, что эта процедура – сопоставления формы выделенных категорий с концентрациями хлорофилла *a* чисто формальная и не совсем корректная, так как спектры четвертой, пятой и шестой категорий определяются не только и не столько концентрацией хлорофилла *a*, сколько концентрацией специфических пигментов фитопланктона – фикобилинов, присутствующих в сине-зеленых водорослях. Поэтому сравнение с имеющимися в литературе классификаторами трофического статуса водных экосистем (см. таблицу) преследует своей целью лишь доказательство того, что новая информация о водных объектах, до настоящего времени регулярно не собираемая, может быть эффективно использована для решения задач классификации водных экосистем.

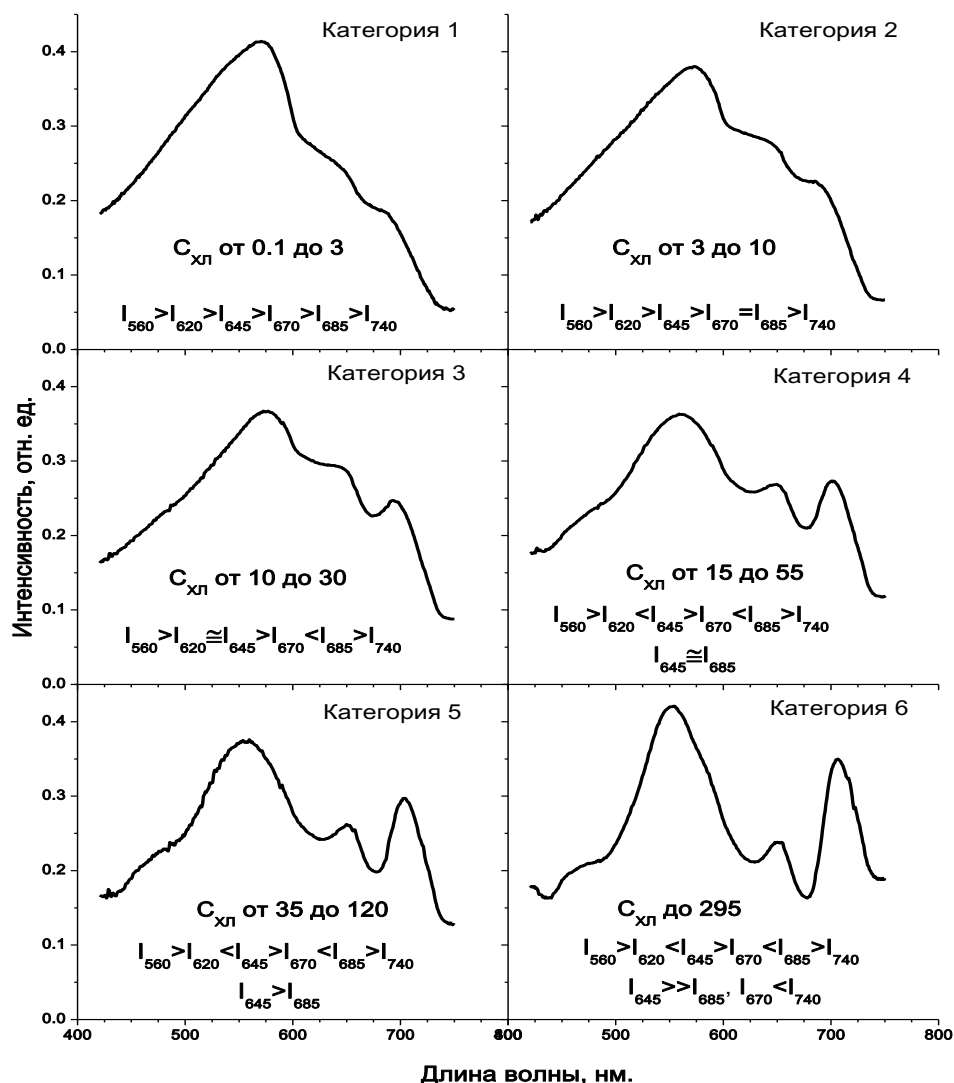


Рисунок 2 – Шесть основных категорий спектров коэффициентов яркости восходящего от воды излучения для водных объектов различной трофности. Показаны диапазоны изменения концентрации хлорофилла *a* фитопланктона в мг/дм³ для каждой категории и характерные соотношения интенсивностей КЯ на указанных длинах волн

Кроме того, такая информация может быть использована для оценки концентрации хлорофилла *a* фитопланктона непосредственно при проведении обследования водных объектов в реальном времени без отбора проб и проведения лабораторных определений. Очевидно, что кроме того можно абсолютно точно идентифицировать цветение сине-зеленых водорослей по появлению характерного минимума в спектре КЯ на длине волны около 630 нм, соответствующего красному максимуму поглощения в спектре поглощения этого пигмента.

Сравнение классификации типов водоемов по концентрации хлорофилла *a* фитопланктона из литературных данных с нашими, полученными методами дистанционной спектрометрии представлено в таблице. Перекрытие диапазонов концентраций категорий, определенных по аналитическим данным говорит о том, что достичь полной синхронности между отбором проб и спектрометрической съемкой достаточно проблематично, в особенности при высоких концентрациях фитопланктона. Более того, по нашему мнению, при концентрации фитопланктона более 75 мкг/дм³, малосодержательно. В таких случаях, разумно указывать: свыше 75 мкг/дм³, подразумевая, что водный объект при таких концентрациях хлорофилла *a* уже гиперэвтрофный.

Таблица Сравнение классификации типов водоемов по содержанию хлорофилла *a* по литературным (цит. по [3]) и нашим данным

Авторы	Классификация типов водоемов по содержанию C_{chl} , мкг/дм ³				
	УО ¹⁾	О ²⁾	М ³⁾	Э ⁴⁾	Г ⁵⁾
Китаев (1984)	- ⁶⁾	От 1,5 до 3	От 3 до 12	От 12 до 48	-
Henderson-Sellers (1984)	-	Менее 4	От 4 до 10	От 10 до 100	-
Винберг (1960)	-	Менее 1	От 1 до 10	От 10 до 100	Св. 100
Бульон (1983)	-	От 0,1 до 1	От 1 до 10	Св. 10	-
Трифенова(1993)	-	Менее 1,5	От 1,5 до 10	От 10 до 50	-
OECD сред (1982)	Менее 1	От 1 до 2,5	От 2,5 до 8	От 8 до 25	Св. 25
OECD макс (1982)	Менее 2,5	От 2,5 до 8	От 8 до 25	От 25 до 75	Св. 75
Meybeck(1989)	От 0,01 до 0,3	От 0,3 до 2,5	От 2,5 до 8	От 8 до 25	Св. 25
Wetzel (1975)	-	От 0,3 до 3	От 2 до 15	От 10 до 500	-
Lee (1970)	-	От 0,3 до 3	От 2 до 15	от 10 до 500	-
Sakamoto (1966)	-	От 0,3 до 2,5	От 1 до 15	От 5 до 140	-
Felfoldi(1974)	-	Менее 3	От 10 до 20	Св. 50	-
Forsberg et al.(1980)	-	Менее 3	От 3 до 7	От 7 до 40	Св. 40
Hackanson et al. (1995)	-	Менее 2	От 2 до 8	От 6 до 35	Св. 35
Наши данные	-	К1:От 0,1 до 3	К2:От 3 до 10	К3:От 10 до 30 К4:От 15 до 55	К5: от 35 до 120 К6:от 35 до 295
Примечание - ¹⁾ – ультраолиготрофный водоем; ²⁾ - олиготрофный водоем; ³⁾ - мезотрофный водоем; ⁴⁾ - эвтрофный водоем; ⁵⁾ - гипертрофный водоем; ⁶⁾ -«-» не определено.					

Таким образом, предложен новый метод по оценке трофического статуса экосистем поверхностных водных объектов (или участка водной экосистемы), по дистанционной спектрометрической информации видимого диапазона электромагнитного спектра, отличающийся своей простотой, объективностью и оперативностью. Использование этого метода незаменимо при обследовании поверхностных водных объектов в случае, когда требуется получить информацию о состоянии объекта без отбора проб воды. В случае использования в качестве носителя самолета, вертолета, или современных беспилотных летательных аппара-

тов, находящих все большее применение, оценку трофности возможно получать на труднодоступных водных объектах или их участках.

Задачи, решаемые с помощью такой простой и надежной оценки трофности относятся к классу экологических, и в настоящее время приобретают все большую актуальность. Это тем более актуально, что развитие космических технологий позволяет принципиально подобные задачи решать, но современные космические системы пока не обладают возможностями наблюдения за многими поверхностными водными объектами. Именно поэтому, внедрение предлагаемой технологии оценки трофности водных объектов наиболее перспективно в системе Росгидромета, в чью компетенцию входит мониторинг природных экосистем, в том числе водных.

Список литературы

1. Бульон В.В. Первичная продукция планктона и классификация озер //Продукционно гидробиологические исследования водных экосистем – Л.: Наука, 1987. – С.45-51.
2. Винберг Г.Г. Первичная продукция водоемов. Минск.: Изд-во АН БССР, 1960. – 245 с.
3. Даценко Ю.С. //Эвтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты. М.: ГЕОС, 2007. 252 с.
4. Китаев С. П. Экологические основы биопродуктивности озёр разных природных зон. М., 1984. 207 с.
5. Никаноров А.М., Трофимчук М.М., Сухоруков Б.Л. Методы экспериментальной гидроэкологии: монография. Ростов-на-Дону: «НОК», 2012. 309 с.
6. РД 52.24.729. 2010. Дистанционная спектрометрическая съемка водных объектов в видимом диапазоне волн с мостовых переходов. Ростов-на-Дону: 2010. 23 с.
7. Трифонова И.С. Оценка трофического статуса водоемов по содержанию хлорофилла «а» в планктоне. В кн.: Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоемов. СПб.: Гидрометеиздат, 1993: С. 158–166.
8. SCOR/UNESCO 1966; Determination of photosynthetic pigments in seawater. Monogr. Oceanogr. Methodol. 1. 69p.
9. Thienemann A. Die binnengewasser Nittelewopas Eine limnologische Einfuhrung //Binnengewasser, 1925. Bd.1. S. 1-225.
10. Vollenweider R.A. Das Nährstoffbelastungskonzept als Grundlage für den externen Eingriff in den Eutrophierungsprozess stehender Gewässer und Talsperren // Z.Wass. Abwass. Forsch, 1979. Bd. 79. S. 46-56.

ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОСТАВА ФИТОПЛАНКТОНА ПО ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО СПЕКТРА

Сухоруков Б.Л., Новиков И.В.

*Гидрохимический институт, Институт водных проблем РАН,
Южный отдел, г. Ростов-на-Дону, bls-phys@yandex.ru*

Хорошо известно, что физические методы в настоящее время используются практически во всех областях научных исследований, в химии, биологии и других. Но для ее понимания требуется «перевод» на язык наблюдателя: химический, механический, биологический. Эта процедура перевода известна как интерпретация данных и заключается в нахождении соответствия между излучательными свойствами объекта и их свойствами, полученными в механических, химических, биологических опытах. Причем, физическая информация об объекте, в ряде случаев, значительно более полная, чем полученная иными методами. В качестве примера можно привести задачу нахождения распределения фитопланктона по акватории большого водного объекта: моря, озера, водохранилища. Методами дистанционной спектроскопии получают попиксельное распределение излучательных (физических) свойств водного объекта. Параллельно отбирают пробы воды на участках, попадающих в поле зрения кадра, и приблизительно выбирают необходимый пиксель на снимке. В результате строят биооптическую (регрессионную) модель вида:

$$C_i = f(RP_i),$$

где C_i -концентрация i -го видимого (оптически активного) компонента водной экосистемы, RP_i радиационный параметр, представляющий собой комбинацию из интенсивностей дистанционно измеренного сигнала на нескольких длинах волн видимого диапазона спектра. Чаще всего такие биооптические модели используют для определения концентрации растворенных органических $C_{ров}$, минеральных взвешенных веществ $C_{мв}$, а также хлорофилла a фитопланктона, $C_{хл}$. Прекрасный обзор современных работ по построению биооптических моделей приведен в работе [7].

Основанием для утверждения того, что восходящее из воды излучение несет значительно больший объем информации, чем принято считать, послужили следующие экспериментальные факты.

Спектры коэффициентов яркости (КЯ) водных экосистем, полученные современной спектральной аппаратурой в видимой области с разрешением менее 2 нм, несмотря на свою кажущуюся простоту и неселективность, могут заметно различаться в деталях: сдвиги максимумов, появление двойных максимумов отличных от симметричных и другие спектральные «особенности». В литературе существуют работы, в которых дана интерпретация части этих особенностей, но в целом, до конца их структура не объяснена.

В биооптических моделях для характеристики фитопланктона, измеряют интенсивности спектров КЯ на двух или трех длинах волн: 675, 705 нм, или 670, 710, 740 нм [7] и определяют *только концентрации* хлорофилла *a*. Видно, что из рассмотрения исключается диапазон вблизи 630 нм, с очевидностью указывающий на присутствие в фитопланктоне специфичных синезеленых водорослей. Кроме того, исключаются из рассмотрения другие спектральные диапазоны, где спектральные изменения происходят с большой долей вероятности за счет изменения структурного состава фитопланктона.

В этой связи предложен принципиально иной метод интерпретации спектрометрической информации – яркости восходящего от воды излучения – позволяющий наблюдать за внутриводоемными процессами в водных экосистемах: метод пространства оптических образов (ПОО) [3,6]. ПОО строят, используя всевозможные экспериментальные спектры КЯ, (теоретически, всевозможные экспериментальные спектры всех водных объектов на Земле), полученные на различных доступных водных объектах и большое количество модельных спектров, рассчитанных на основе использования теории переноса в приближении «поглощающей среды с сильно анизотропным рассеянием» [1, 2]. Модельные спектры необходимы для создания пространства, с устойчивыми статистическими параметрами при добавлении в ПОО новых экспериментальных спектров. В наших ранних работах для расчета модельных спектров варьировали только концентрации видимых компонентов, оставляя постоянным показатель поглощения фитопланктона, взятый из литературных источников [3, 6].

ПОО образуют редуцированные до трехмерных спектры коэффициентов яркости водных экосистем. Соответственно, это пространство строится в обобщенных координатах (ОК) ОК1, ОК2, ОК3. Общее количество спектров, использованных для построения пространства – около 500 экспериментальных и несколько тысяч модельных. В ПОО легко проследить за изменением положения спектров КЯ и, считая, что форма спектров КЯ связана и (или) определяется состоянием водной экосистемы, траектория, построенная по спектрам КЯ, фактически является траекторией внутриводоемного процесса водного объекта. Кроме того, в пространстве, построенном с использованием модельных спектров, удастся построить изоплеты $S_{хл}$, $S_{мв}$, и в этих координатах траектория изменения состояния экосистемы легко интерпретируема.

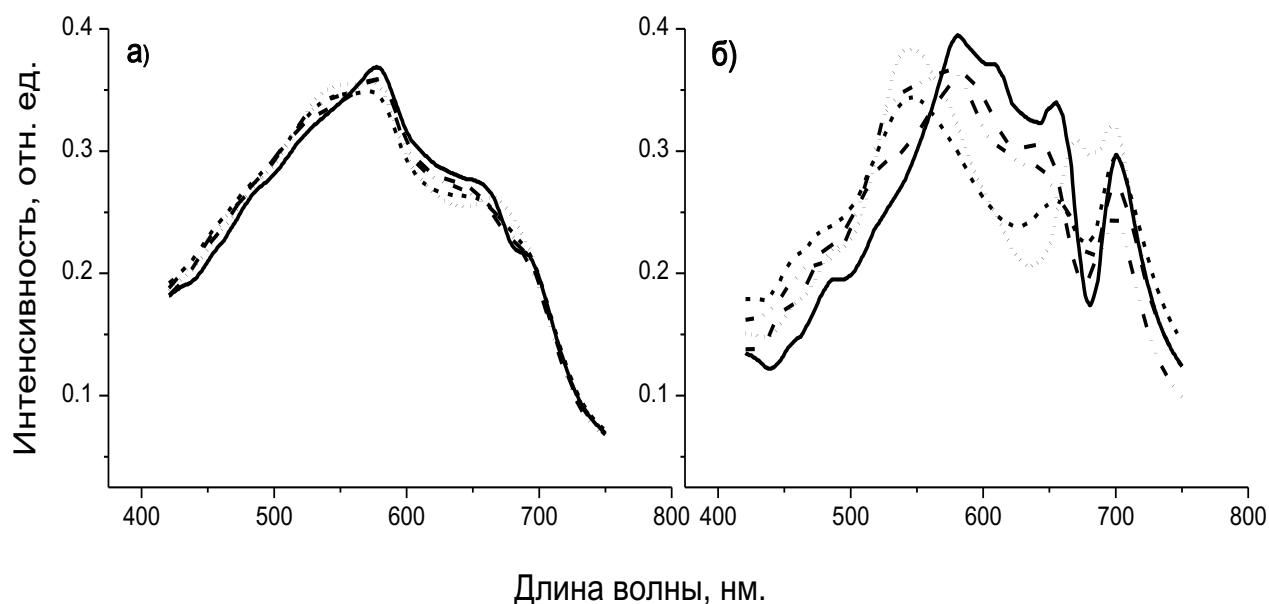
Но совместный анализ спектрометрических и аналитических данных показал, что спектры КЯ имеющие различную форму, но одинаковые $S_{хл}$, по данным аналитических определений могут попадать в различные области ПОО. Отсюда следовал вывод, что форма спектров КЯ не может быть описана простой моделью, в которой достаточно изменять *только концентрации* видимых (оптически активных) компонентов.

Анализ выражения для расчета спектров КЯ показал, что в выражении для интенсивности КЯ концентрация $S_{хл}$, входит в виде произведения с показателями поглощения пигментами фитопланктона и, вероятно, такая неоднозначность, возможно, может быть устранена при учете изменения структурного состава фитопланктона [3]. Такой учет, теоретически, может быть выполнен в случае использования в исходных данных модели расчета КЯ показателей по-

глощения монокультур фитопланктона. Работы по публикации этих данных появились в литературе в последние годы в большом количестве [5, 8]. Однако использование спектров показателей поглощения монокультур, взятых из указанных работ, показало, что удовлетворительных результатов (близость формы модельных и экспериментальных спектров КЯ) получить не удалось. Указанную проблему удалось решить только тогда, когда *исходные данные начали получать экспериментально*, измеряя показатели поглощения фитопланктона на увлажненных фильтрах. Пробы воды отбирали синхронно со спектрометрической съемкой. Методика измерений спектров поглощения соответствует рекомендациям работ по «измерению спектров поглощения на увлажненных фильтрах» [5, 8].

На рисунке 1 представлены модельные нормированные спектры КЯ, полученные при использовании спектров показателей поглощения монокультур [5] и фильтратов проб воды, отобранных параллельно с проведением спектрометрической съемки [4].

На рисунках 1а и 1б КЯ рассчитаны при концентрации видимых компонентов соответственно $C_{мв}=20\text{мг/дм}^3$ $C_{фп}=2,5\text{мг/дм}^3$ и $C_{мв}=20\text{мг/дм}^3$ $C_{фп}=25\text{мг/дм}^3$. В результате на проекции ПОО в координатах ОК1 – ОК3 зафиксировали ожидаемый результат: спектры КЯ, рассчитанные для одинаковых концентраций $C_{фп}$, попадают в различные области ПОО, рисунок 2. Причем область разброса спектров в ПОО тем больше, чем больше концентрация $C_{фп}$.



Спектры КЯ соответствуют следующим спектрам поглощения:

- - - Пигменты зеленой водоросли *Dunaliella marina* Пигменты сине-зеленой водоросли *Synechococcus* sp.
- Пигменты диатомовых водорослей *Phaeodactylum tricornutum* ······ р. Дон 13.08.14 - · - · р. Дон 13.02.15

Рисунок 1 – Модельные нормированные спектры КЯ, полученные при использовании спектров показателей поглощения различных культур при $C_{мв}=20\text{мг/дм}^3$ $C_{фп}=2,5\text{мг/дм}^3$ а) и $C_{мв}=20\text{мг/дм}^3$ $C_{фп}=25\text{мг/дм}^3$ б).

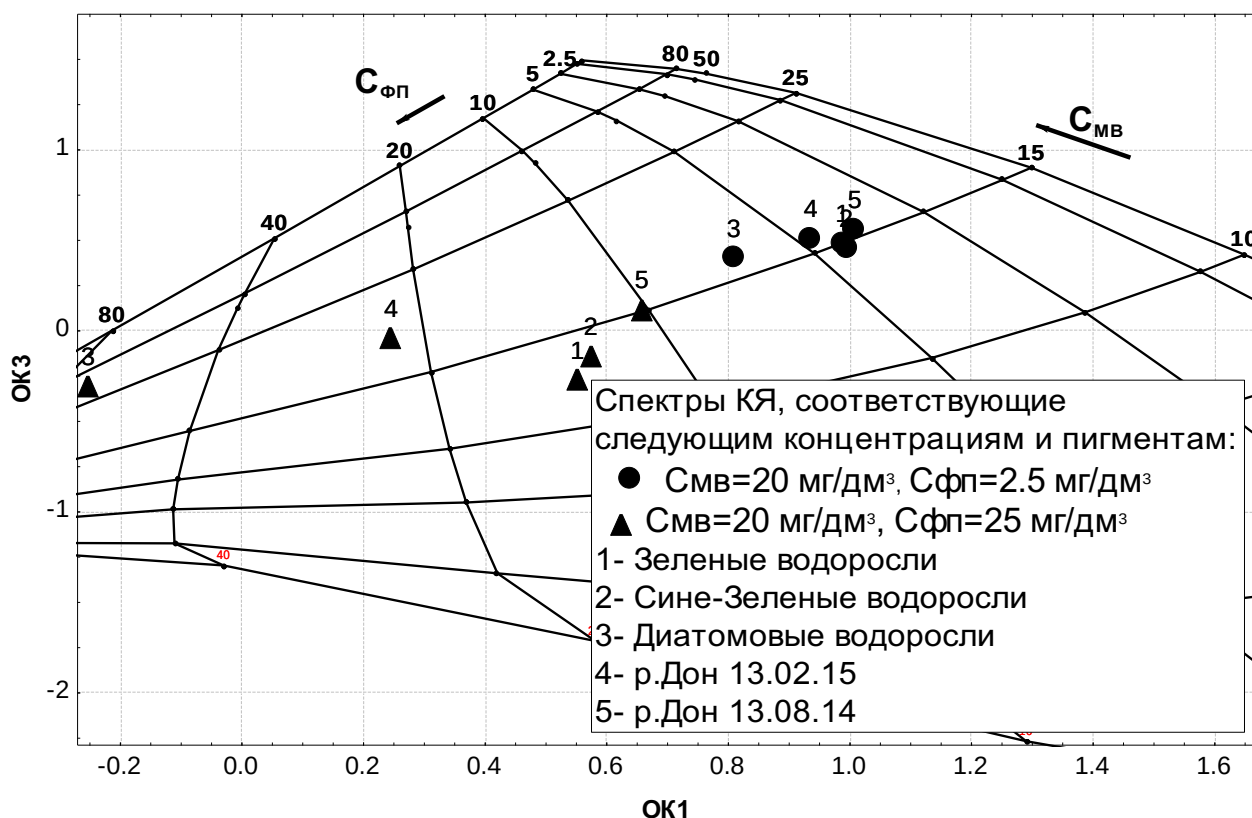


Рисунок 2 – Двумерная проекция ОК1–ОК3 ПОО с нанесенными модельными спектрами КЯ, рассчитанными при различной концентрации фитопланктона и неизменной концентрации минеральных взвешенных веществ.

Возможность моделировать спектры КЯ с различными концентрациями видимых компонентов позволила задаться следующим вопросом: что же будет с изоплетами, соответствующими *различным показателям поглощения фитопланктона*, как монокультур, взятых из литературных источников, так и измеренных непосредственно в наших экспериментах?

Результат проведения соответствующих модельных расчетов представлен на рис 3. Причем легко интерпретируемый результат получается в случае использования трехмерного ПОО.

На этом рисунке представлены поверхности, образованные модельными спектрами с показателями поглощения, измеренными 13 июля 2014 г. (крестики) и 12 февраля 2015 г. (треугольники) и спектрами, полученными с использованием показателя поглощения зеленого пигмента [5] (кружки). Эти поля точек, представляющие собой изогнутые поверхности, обведены сплошными линиями. Видно, что они представляют собой своеобразные изолированные, неперекрывающиеся между собой «лепестки», практически сходящиеся в точке с обобщенными координатами $ОК1=1,8$; $ОК2=-1,4$ и $ОК3=2,5$. В этой точке концентрация $C_{фп}=1$ мг/дм³, $C_{мв}=5$ мг/дм³.

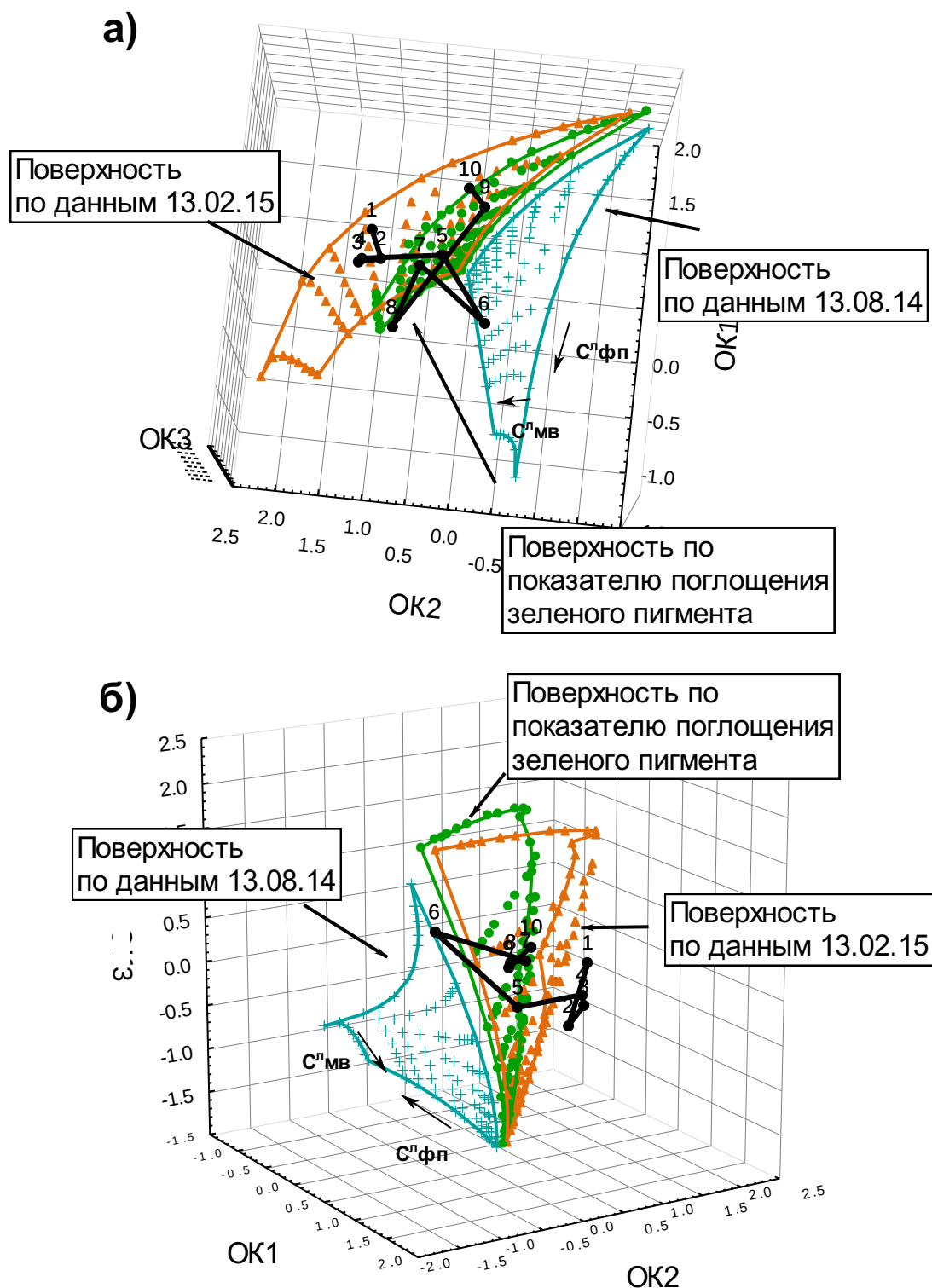


Рисунок 3 – Трехмерное изображение ПОО, рассчитанное для различных показателей поглощения фитопланктона в двух поворотах координатной сетки (а, б). Сплошной черной линией показана траектория изменения оптического образа р. Дон в 2012 г. Начало съемок 4.05, точка 1, окончание 12.11, точка 10.

В пределах каждого лепестка располагаются изоплеты $C_{фп}^в$, $C_{мв}^в$ и $C_{фп}^л$, $C_{мв}^л$, которые должны быть помечены индексами в–весна или 13.02.14, (доминирование динофитовых и диатомовых), л–лето или 13.08.15, (доминиро-

вание синезеленых и эвгленовых), или же индексом «з», относящимся к монокультуре зеленой водоросли, в настоящем случае *Dunaliella marina*, указывающим, в принципе, соответствующий таксономический состав фитопланктона. Здесь уже изоплеты строят не в координатах $C_{хл}$, $C_{мв}$, а в координатах $C_{фл}$, $C_{мв}$, считая, что содержание пигментов и, в частности хлорофилла *a*, в клетках определенного таксономического состава фитопланктона фиксировано. (Такое приближение, безусловно, возможно использовать только при математическом моделировании внутриводоемных процессов, понимая, что в различных клетках содержание пигментов различно). Спектры КЯ рассчитанные с показателями поглощения, измеренными 13 февраля 2015 г. и 13 августа 2014 г, образуют поверхности с изоплетами, находящимися между изоплетами монокультур, что вполне ожидаемо и указывает на то, что промежуточные «экспериментальные» изоплеты соответствуют «смешанным» состояниям фитопланктона. Лепестки, соответствующие синезеленым и диатомовым водорослям на рис 3 не показаны, но отметим, что «диатомовый» лепесток находится в непосредственной близости к весеннему, 13.02.14, а «синезеленый» – вблизи лепестка, построенного по данным съемки 13.08.15.

На рис 3а и 3б сплошной линией изображена последовательность изменения редуцированных спектров КЯ (траектория изменения оптического образа р. Дон), полученных в 2012 г. с периодичностью около двух недель в течение весенне – осеннего сезона. Цифры в узлах этой траектории указывают последовательность проведения съемок: начало, точка 1–04.05....6–23.08, окончание, точка 10–12.11. Траектория начинается вблизи «диатомового» лепестка, затем происходят ее переход в плоскость «зеленого» лепестка и разнонаправленное изменение в плоскости этого лепестка, что соответствует изменению концентрации видимых компонентов при неизменной структуре фитопланктонного сообщества. Переход траектории в плоскость «синезеленого» лепестка указывает на изменение структуры этого сообщества фитопланктона, причем кратковременное: уже следующая съемка показывает возврат траектории в плоскость близкую к «зеленой» с последующими изменениями в пределах соответствующих изоплет.

Таким образом, метод построения ПОО удалось серьезно усовершенствовать путем использования в модельных расчетах спектров КЯ *экспериментально измеренных спектров показателей поглощения фитопланктона*. Интерпретацию экспериментальных данных спектрометрических измерений при этом проводят в объемном трехмерном пространстве. Изоплеты $C_{мв}$, $C_{хл}$ строят для каждой плоскости, определяемой структурным составом фитопланктона. Основные отделы фитопланктона образуют своеобразные «лепестки», сходящиеся в одной точке ПОО при $C_{хл} = 0$, $C_{мв} = 0$. Построенное по нескольким тысячам модельных спектров КЯ ПОО оказывается устойчивым при добавлении в это пространство для выполнения анализа дополнительно до 100 спектров.

Впервые показано, что по дистанционно измеряемой спектрометрической информации высокого спектрального разрешения возможно на качественном уровне определять структурный состав фитопланктона. Траектория оптического образа либо меняется в плоскости «лепестка», показывая изменение концен-

трации видимых компонентов водной экосистемы, либо переходит с одного «лепестка» на другой, указывая на изменение структурного состава фитопланктона.

Предложенный подход существенно расширяет понятийный базис метода пространства оптических образов, предложенного ранее в наших работах, и позволяет вплотную подойти к решению задачи оценки *состояния водных экосистем* по данным дистанционной спектроскопии.

Список литературы

1. Голубицкий Б.М., Левин И.М., Танташев М.В. Коэффициент яркости полубесконечного слоя морской воды //Изв. АН СССР. Сер. ФАО. –1974. –Т.10, №11. – С. 1235-1238.
2. Зеге Э.П. Инженерные методы расчета световых полей в условиях многократного рассеяния //Распространение света в дисперсной среде. Минск: Наука и техника. –1982. – С. 84-105.
3. Сухоруков Б. Л., Гарбузов Г. П., Никаноров А. М. Оценка состояния водных объектов по спектрам коэффициента яркости // Водные ресурсы. – 2000. – № 5. – С. 579-588.
4. Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е. Безэкстрактные спектры показателя поглощения фитопланктона водных экосистем // Настоящий сборник, С. 283-287.
5. Чурилова Т.Я., Финенко З.З., Акимов А.И. Пигменты микроводорослей // Микроводоросли Черного моря: проблемы сохранения биоразнообразия и биотехнологического использования. Севастополь: ЭКОСИ –гидрофизика, 2008, С. 301 – 319.
6. Garbuzov G. P. & Sukhorukov B. L. Investigation of ecological state of water bodies according to the remotely sensing optical spectra // Proc. 1st Int. Airborne Remote Sensing Conf. and Exhibit. – Strasbourg, France. – 1994. – Vol. 3. – P. 37–45.
7. Odermatt D., Gitelson A., Brando V.E., Schaepman M. Review of constituent retrieval in optically deep and complex waters from satellite imagery // Remote Sensing of Environment. 2012. Т. 118. № 0. С. 116–126.
8. Tassan S., Ferrari G.M. An alternative approach to absorption measurements of aquatic particles retained on filters // Limnol. and Oceanol. – 1995. – 40 (8). – P. 1358 – 1368.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК МЕГАПОЛИСА

Тихонова И.О., Крамер Д.А.

РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, РФ, iriti-may@yandex.ru

Качество воды малых рек г. Москвы формируется на всей территории водосборных бассейнов и находится под влиянием хозяйственной деятельности города и частично Московской области. Донные отложения могут выступать в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения, т.к. их состав отражает биогеохимические особенности водосборных территорий [4, 6].

В качестве объектов исследования были выбраны 5 малых рек г. Москвы, расположенные в г. Москве на территориях с различной степенью антропогенной нагрузки: Лось, Котловка, Бусинка, Таракановка и Нищенка. Отбор проб донных отложений проводили согласно [2] в период весеннего половодья и в осенний паводочный период от истоков до мест впадения их в другие реки.

Пробы донных отложений отбирали в поверхностном слое из русловой (песчано-глинистой и илисто-глинистой) фации аллювия на глубине 2 – 5 см. Отобранные пробы разделяли на две части: для анализа неорганической и органической составляющих; в неорганической составляющей анализировали содержание тяжелых металлов.

Вначале был проведен анализ нескольких проб донных отложений методом индуктивно-связанной плазмы. На основании полученных результатов был составлен перечень тяжелых металлов, приоритетных для дальнейшего определения в пробах донных отложений: Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, As, Hg, Cr и Sr, которые в дальнейшем определяли атомно-абсорбционным методом согласно ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002 на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-2АТ». Определение содержания Hg выполняли согласно ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98, определение As - согласно ПНД Ф 16.1:2.2:3.17-98 (изд. 2004 г.) на том же спектрометре с использованием ртутно-гидридной приставки ГРГ-107.

Поскольку в РФ не установлены величины ПДК для донных отложений, то для оценки техногенного загрязнения тяжелыми металлами были использованы ПДК тяжелых металлов в почве [1], данные по фоновому содержанию тяжелых металлов в почвах России [3], а также данные по фоновому содержанию тяжелых металлов в донных отложениях рек Московской области [5].

Оценку загрязнения донных отложений проводили с расчетом коэффициента загрязнения C_f (характеризует загрязнение данной акватории отдельными веществами) и степени загрязнения C_d , (отражает общее загрязнение водного объекта исследуемыми веществами).

Для оценки загрязнения токсичными веществами малых рек г. Москвы определены значения коэффициента загрязнения C_f по девяти ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, Hg, As, Sr), поэтому для описания степени загрязнения C_d использовали следующую классификацию значений:

$C_d < 10$ - низкая степень загрязнения; $10 \leq C_d < 20$ – умеренная;
 $20 \leq C_d < 40$ – значительная; $C_d \geq 40$ – высокая.

При этом степень загрязнения C_d рассчитывали по формуле:

$$C_d = \sum C_f = \sum \frac{C_{0-5}^i}{C_n^i}$$

Таблица 1 - Значения степени загрязнения C_d донных отложений малых рек

Cr	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
Река Лось								
0,21	1,03	0,82	3,02	1,33	1,05	7,17	2,67	0,58
Река Котловка								
0,72	3,27	7,09	12,07	2,17	4,06	8,13	1,93	4,46
Река Бусинка								
36,90	4,60	86,44	60,83	3,60	338,86	323,13	45,87	27,47
Река Таракановка								
5,73	4,54	9,09	24,55	3,68	166,02	11,33	4,60	4,54
Река Нищенка								
6,99	4,34	77,80	30,68	2,15	40,05	18,10	13,93	6,94

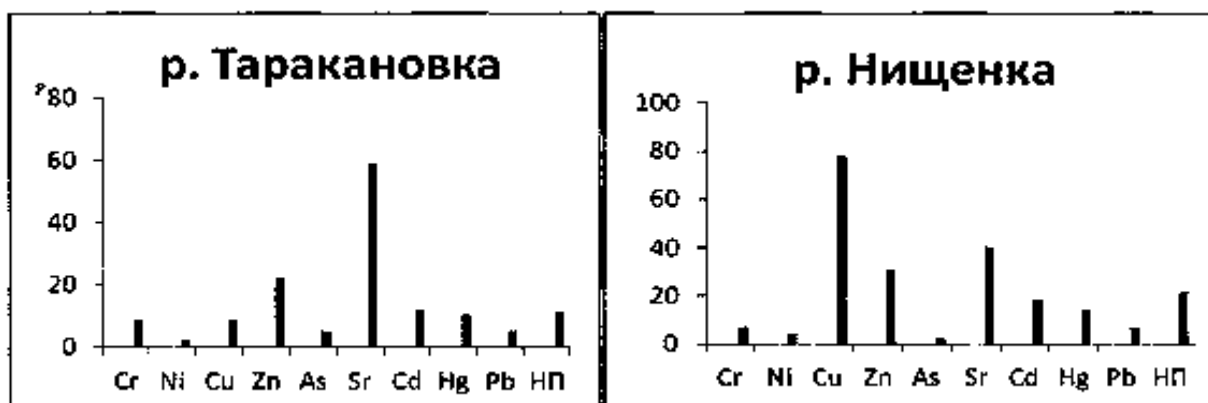


Рисунок 1 – Степень загрязнения Cd донных отложений рек Таракановка и Нищенка

Согласно расчетам степени загрязнения донных отложений приоритетными тяжелыми металлами в донных отложениях малых рек г. Москвы являются Cu, Zn, Sr и Cd.

Для оценки уровня техногенного загрязнения и определения степени санитарно-токсикологической опасности донных отложений был выполнен расчет техногенных геохимических ассоциаций, который показал, что донные отложения рек Лось и Котловка (наименее загрязненных рек среди обследованных) не содержат техногенных геохимических ассоциаций.

Для остальных малых рек рассчитаны формулы техногенных геохимических ассоциаций:

- Река Бусинка - $Cr_{4,1}-Cu_{9,6}-Zn_{6,8}-Sr_{37,7}-Cd_{35,9}-Hg_{5,1}-Pb_{3,1}$, основные элементы ассоциации - Sr и Cd.
- Река Таракановка - $Zn_{2,7}-Sr_{18,5}$.

- Река Нищенка - $\text{Cu}_{8,6}\text{-Zn}_{3,4}\text{-Sr}_{4,5}\text{-Cd}_2\text{-Hg}_{1,6}$, основные элементы ассоциации - Cu и Sr.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, указывающими на ведущую роль Cu, Zn и Cd в техногенных геохимических ассоциациях донных отложений малых рек Московской области [6]. Однако нами впервые определено повышенное содержание Sr в донных отложениях малых рек.

Список литературы

1. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
2. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
3. Методика исчисления размера ущерба, вызываемого захламлением, загрязнением и деградацией земель на территории Москвы. Приложение к распоряжению Мэра Москвы от 27 июля 1999 г. № 801-РМ.
4. Папина, Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду «вода-взвешенные вещества-донные отложения» речных экосистем / Т.С. Папина // Аналитический обзор речных экосистемах.- Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО РАН. – 2001. – 58 с. (Сер.Экология. Вып. 62).
5. Соколова, О.В. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование миграции тяжелых металлов в системе «вода – донные отложения» в зоне антропогенного воздействия: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Соколова Олеся Владимировна. – Москва, 2008. – 189 с.
6. Янин, Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки) / Е.П.Янин. – М.: ИМ-ГРЭ, 2002. – 51 с.

ОПЕРАТИВНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЗОНЫ АВАРИЙНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ВОДОТОКАХ

Трунов Н.М.*, Никаноров А.М.*, Ластенко И.П.***, Салтыкова Н.Н.***

**Институт водных проблем РАН, Ростов-на-Дону, ntrunov@mail.ru*

***Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, igor@lastenko.ru*

****Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, nsaltykova@sfedu.ru*

Одной из отличительных особенностей современного антропогенного воздействия на водные объекты является значительное усиление в общей нагрузке доли техногенных аварий и катастроф. По экспертным оценкам вклад аварийного загрязнения в общий объем экологических нарушений в настоящее время достигает 25 - 30%. Экономический ущерб от этого вида загрязнений составляет по Российской Федерации около 3 млрд. рублей в год и этот показатель, несмотря на все принимаемые меры, постоянно растет.

Ситуация усугубляется еще и тем, что существующая система мониторинга качества поверхностных вод, работающая в определенном установленном режиме, в принципе не отвечает задачам оперативных прогнозов и тем более управленческих решений в случае аварии загрязнения. Огромное разнообразие потенциальных загрязнителей, непредсказуемость места и сроков аварии, в сочетании с жестким дефицитом времени, присущим чрезвычайным ситуациям, создают, как правило, столь значительные трудности в организации оперативных работ, связанных с аварийным загрязнением природных вод, что фактически всевозможные "чрезвычайные комиссии", "оперативные группы" и т.п. становятся лишь наблюдателями неуправляемых аварийных процессов.

Одна из важнейших причин этого заключается в сложности прогнозирования эволюции загрязненной зоны в водном объекте за счет перемещения и расширения зоны загрязнения вследствие адвективного переноса загрязняющих веществ, обусловленного гидродинамической дисперсией, а также перенос и перемешивание загрязняющих веществ за счет турбулентной диффузии. Не менее сложным является и учет изменений концентрации неконсервативных загрязняющих веществ. Этим обусловлен тот факт, что всякий раз внутриводные процессы переноса, перемешивания, разбавления загрязняющих веществ, попавших в водный объект в результате аварийного загрязнения, протекают по-разному, в зависимости от гидрологических и химико-биологических характеристик самого водного объекта. Количественная оценка этих характеристик возможна, как правило, только экспериментальными методами, среди которых наиболее перспективными являются методы натурного гидродинамического и химико-биологического моделирования [1, 2].

Методологической основой оперативного мониторинга аварийного загрязнения поверхностных вод является использование упреждающих гидролого-гидродинамических и химико-биологических исследований. Такие экспериментальные исследования должны проводиться на всех потенциально опасных с точки зрения аварийного загрязнения участках водных объектов. Программы таких предварительных модельных исследований составляются на основе де-

тального прогноза развития («сценария») аварийного процесса. На основе химико-биологического и гидролого-гидродинамического моделирования основных элементов «сценариев» развития аварийных процессов предполагается "воспроизведение" процессов в наиболее уязвимых местах экосистем и тем самым обеспечение приемлемой точности прогнозных расчетов. При этом особое внимание уделяется надежности количественных оценок основных прогнозных характеристик предполагаемого аварийного процесса: время добегания загрязненных вод до любого нижерасположенного створа, коэффициента разбавления загрязненных вод, максимальные концентрации загрязняющих веществ в пятне загрязнения и т.п.

Наиболее полное решение проблемы расчетных гидродинамических соотношений дает подход с использованием одномерного уравнения турбулентной диффузии, параметризованного результатами прямых трассерных экспериментов [2,3]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_x \frac{\partial C}{\partial x} - D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + F(C) = 0 \quad (1),$$

где V_x – средняя скорость по поперечному сечению в направлении течения реки x ; D_x – коэффициент продольной дисперсии в направлении x ; $F(C)$ – функция неконсервативности; C – средняя по сечению концентрация вещества.

Уравнение (1) имеет аналитическое решение:

$$C = \frac{M}{\omega \sqrt{4\pi D_x t}} \exp\left(-\frac{(x - V_x t)^2}{4 D_x t} - kt\right) \quad (2),$$

где M – весовое количество выпускаемого вещества;

C – средняя по поперечному сечению концентрация вещества;

ω – площадь живого сечения водотока;

V_x – средняя по поперечному сечению скорость в направлении x ;

D_x – коэффициент продольной дисперсии;

k – коэффициент самоочищения (неконсервативности).

Решение (2) дает возможность определить в каждом конкретном створе водотока ($x > 0$) изменение во времени концентрации загрязняющего вещества при известных из предварительного трассерного эксперимента параметров (ω ; D_x ; k ; V_x).

Для получения численных значений параметров этого уравнения необходимо знать среднюю скорость потока V_x [м/с] и коэффициент продольной дисперсии D_x [м²/с].

Средняя скорость потока V_x и площадь живого сечения водотока ω определяется непосредственно в ходе трассерного эксперимента в каждом створе наблюдения. Ориентировочно скорость течения определяется с помощью по-

грузных поплавков. Окончательный расчет скоростей течения производят после обработки проб воды, отобранных в ходе трассерного эксперимента.

Коэффициент продольной дисперсии D_x рассчитывается по формуле (3):

$$D_x = \frac{V_x^3}{2} \frac{d\sigma_t^2}{dx} \quad (3),$$

где: σ_t – дисперсия концентраций трассера, определяемая в соответствии с гипотезой Фишера по формуле (4):

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum S_i t_i^2}{\sum S_i} - \left(\frac{\sum S_i t_i}{\sum S_i} \right)^2 \quad (4),$$

где: t_i – текущее время; S_i – концентрация трассера в створе наблюдения в момент времени t_i .

Для упрощения расчетов при вычислении значений σ_t^2 в пакете Excel удобно использовать пользовательскую VBA функцию.

Предварительный гидродинамический эксперимент проводится таким образом, чтобы трассер был введен в основное русло от поверхности до дна по всей ширине реки в короткое время. Во время проведения эксперимента в заранее намеченных поперечных створах реки, в зонах максимальных скоростей течения, заблаговременно, до прихода трассера в заданный створ через равные промежутки времени (обычно 5-15 минут) начинают отбор проб воды для последующего определения концентрации трассера $C(x,t)$. При этом отмечается время отбора проб. Течение воды быстро превращает первоначальный узкий пик концентрации трассера за счет дисперсии в нормальную кривую (рис 1), у которой в каждом последующем пробоотборе уменьшается максимальная концентрация трассера $C(x,t)$, растет дисперсия σ^2 и стандартное отклонение σ .

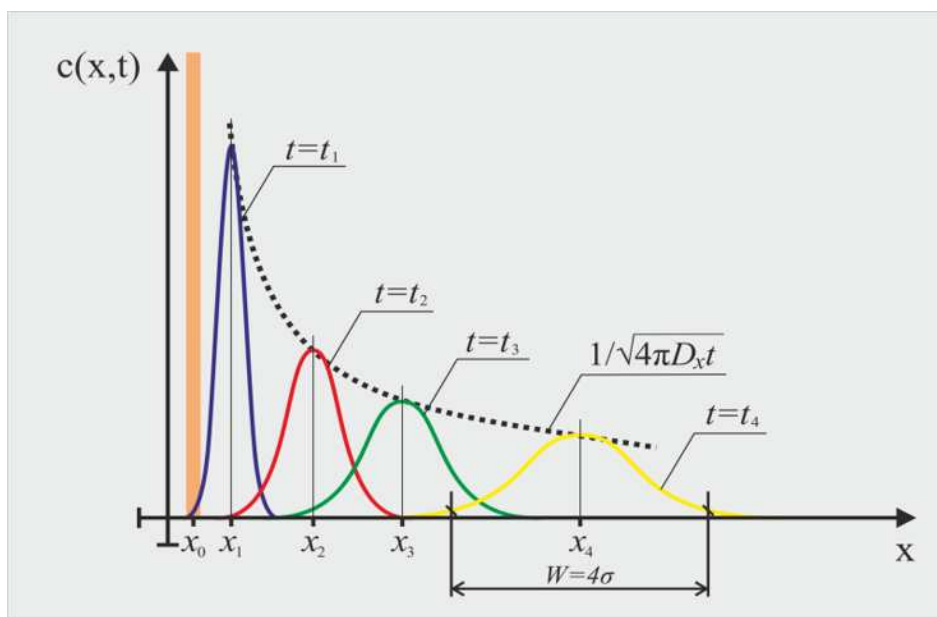


Рисунок 1 – Трансформация пика загрязнения от створа к створу

Концентрация трассера $C(x_b, t_i)$ соответствует максимальной концентрации загрязняющего вещества в пятне загрязнения в данном ($i_{\text{том}}$) створе. Точки у основания кривых ($\pm 2\sigma$) показывают границы пятна загрязнения.

Эксперименты по определению неконсервативности загрязняющих веществ проводятся также в натурных условиях с использованием модельных микрэкосистем – мезокосмов [2].

Необходимость натурального моделирования неконсервативности загрязняющих веществ в водных экосистемах объясняется, с одной стороны, чрезвычайной важностью этих процессов в общей схеме химико-биологических превращений в водном объекте, а с другой – их слабой изученностью, приводящей, как отмечалось выше, к большим ошибкам при определении основных параметров этих процессов. Это приводит к тому, что на практике процессы неконсервативности в водных объектах фактически не учитываются, так как правилами охраны поверхностных вод от загрязнения допускается их учет только в том случае, когда эти процессы достаточно надежно изучены.

Для аварийного загрязнения ПВС динамика концентрации загрязняющих веществ моделируется с помощью уравнений кинетики первого порядка:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (5),$$

где C_t - концентрация загрязняющего вещества в текущий момент времени, кг/м³; C_0 - концентрация загрязняющего вещества в начальный момент времени, кг/м³; t - время, с; k - константа (коэффициент) убыли концентраций загрязняющего вещества в воде, 1/с.

Полученные в эксперименте значения коэффициента неконсервативности используют для прогнозных расчетов концентраций загрязнителя по уравнению (2). В результате исследования получают прогнозные кинетические характеристики концентраций загрязняющих веществ в рассматриваемом водотоке в различных его участках.

Список литературы

1. Никаноров А.М., Трунов Н.М. Внутриводоемные процессы и контроль качества поверхностных вод /Под ред. А.И. Бедрицкого. СПб.: Гидрометеиздат, 1999 г. 155 с.
2. Трунов Н.М. Оперативный мониторинг аварийного загрязнения водных объектов. / Научно-практическая конференция с международным участием «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России» 8-10 июня 2009 г. Азов. С. 35 – 39.
3. Трунов Н.М., Быстров А.В. Филькин Г.В., Никаноров А.М. // Трассерный эксперимент как метод параметризации моделей гидродинамических процессов в водотоках //Сб. Экологическое нормирование. Вып.2. СПб.: Гидрометеиздат, 1996 г. С.216-224.

ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО КАЧЕСТВА ВОДЫ ТАЗОВСКОЙ ГУБЫ

Уварова В.И., Коваленко А.И., Захарова Т.В.

*Государственный научно-производственный центр рыбного хозяйства,
г. Тюмень, РФ, g-r-c@mail.ru*

В настоящее время, в связи с возрастающими темпами освоения нефтяных и газовых месторождений на севере Тюменской области, возникает серьезная опасность загрязнения акватории Тазовской губы и утраты ее значения для обитания рыб. Госрыбцентр в течение 2014 г. проводил комплексные исследования Тазовской губы в ее северной части.

Тазовская губа представляет собой обширный пресноводный мелководный залив, образовавшийся на месте нижнего отрезка речной долины рек Пура и Таза и расположенный за пределами полярного круга. В Тазовскую губу впадает множество рек и ручьев, самыми крупными из которых являются Пур и Таз. Гидрологические и физико-географические условия на всем протяжении залива однообразны. В связи с планируемым поисково-оценочным бурением в акватории Тазовской губы, актуальной задачей является оценка фоновое состояние водных экосистем для определения степени оказываемого воздействия и последующего мониторинга.

Целью настоящей работы являлась характеристика современного качества воды Тазовской губы по солевому, биогенному составу, уровню загрязнения нефтепродуктами, фенолами, тяжелыми металлами.

Формирование химического состава поверхностных вод зависит от многих факторов: геологического строения территории, климата, почвы, растительного покрова и т.д. [6]. Существенное влияние оказывает речной сток. На гидрохимический режим рек, впадающих в Тазовскую губу, значительное влияние оказывает вечная мерзлота. Русловые воды протекают по мерзлой водонепроницаемой почве, минерализация их очень мала, поэтому вода Тазовской губы по солевому составу значительно отличается от воды Обской губы, ее минерализация в 2 раза ниже. Качество воды Тазовской губы исследовалось в начале сентября 2014 г., пробы отбирались в координатах 68°54'32,6"–68°56'09,4' с. ш. на 13 станциях. Расстояние между станциями было небольшое (500 м). Глубины отбора проб составляли 9–11 м, температура воды в период исследований - 7,4–8,2 °С. Все показатели солевого состава воды близки, резких отличий в концентрациях не наблюдалось.

По солевому составу вода Тазовской губы пресная, маломинерализованная, гидрокарбонатного класса, натриевой группы. Общая сумма ионов в период исследований изменялась от 44,38 до 56,64 мг/дм³. Количество гидрокарбонатов находилось в пределах 26,84–36,6 мг/дм³. По величине общей жесткости вода очень мягкая, на всех станциях не превышала 0,5 °Ж. Содержание кальция изменялось от 2,8 до 5,2 мг/дм³, магния – от 1,21 до 3,16 мг/дм³. Количество хлоридов и сульфатов незначительное: 1,42–2,83 мг/дм³ для хлоридов и 2,88–7,68 мг/дм³ для сульфатов. Содержание суммы натрия и калия изменялось от 3,50 до 10,5 мг/дм³. Величина водородного

показателя составляла 6,77–7,0 единиц, среда нейтральная. Вода на обследованных участках прозрачная, окрашенная, цветность воды – 75–95°.

В период исследований в воде Тазовской губы определялись минеральные и органические формы азота и фосфора. Из соединений азота преобладали азот аммонийный и азот нитратный. Содержание общего азота изменялось в пределах 0,52–0,61 мг/дм³, содержание азота аммонийного - пределах 0,32–0,36 мг/дм³. Нитриты в процессе исследований не обнаруживались, содержание нитратов варьировало в пределах 0,16–0,17 мг/дм³.

Содержание фосфатов в воде Тазовской губы колебалось в пределах 0,34–0,42 мг/дм³. Концентрация минерального и общего фосфора в воде подвержена сезонным колебаниям, она зависит от процессов фотосинтеза и биохимического разложения органических веществ. Минимальные концентрации фосфора наблюдаются весной и летом, максимальные – осенью и зимой [1].

Для Обского бассейна характерным является повышенное содержание железа общего. В период наблюдений количество железа общего в воде превышало ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения в 9–10 раз. Содержание железа общего находилось в узком диапазоне 0,93–1,06 мг/дм³.

Органические вещества в воде определялись косвенными методами: по величинам биохимического потребления кислорода (БПК₅), перманганатной окисляемости, бихроматной окисляемости (ХПК). Величина ХПК характеризует суммарную концентрацию в воде органических веществ и зависит от общей биологической продуктивности водного объекта, степени его загрязнения, а также от содержания органических веществ естественного происхождения. В исследуемый период значения ХПК изменялись от 13,0 до 24,0 мг/дм³, перманганатной окисляемости - в пределах 8,36–11,40 мг/дм³. Величина БПК₅ является в некоторой степени условной мерой загрязнения вод органическими легкоокисляемыми веществами. На исследуемой территории Тазовской губы количество легкоокисляемых органических веществ в воде по БПК₅ не превышало ПДК (2,0 мг/дм³ O₂) и варьировало в пределах 0,5–1,69 мг/дм³ O₂.

В воде Тазовской губы контролировалось содержание нефтепродуктов, фенолов, СПАВов, бенз(а)пирена. Приоритетными загрязняющими веществами в водоемах Обь-Иртышского бассейна являются нефть и продукты ее переработки. Содержание нефтепродуктов в поверхностных водах колеблется в довольно широких пределах. В незагрязненных нефтепродуктами водных объектах концентрация естественных углеводов может изменяться в морских водах от 0,01 до 0,100 мг/дм³, в речных – от 0,01 до 0,200 мг/дм³ [4]. В период исследований в воде Тазовской губы содержание нефтепродуктов на всех станциях было ниже предела обнаружения - 0,05 мг/дм³, при ПДК_{рхз} - 0,05 мг/дм³ [5].

В качестве индикатора ПАУ использовались данные по содержанию 3,4-бенз(а)пирена. Бенз(а)пирен относится к группе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с конденсированными кольцами и образуется, в основном, при сжигании топлива (нефть, газ, древесина) и термической переработке органического сырья. Он обладает высокой

канцерогенной активностью, высокотоксичен. В период исследований в воде Тазовской губы на всех станциях 3,4 бенз(а)пирен находился в концентрации меньше предела обнаружения $0,5 \text{ нг/дм}^3$.

Содержание фенолов изменялось от $0,0007$ до $0,0045 \text{ мг/дм}^3$. Во всех пробах фенолы присутствовали в концентрациях выше ПДК в 2-4 раза, кроме одной станции, где содержание фенолов составляло $0,0007 \text{ мг/дм}^3$. Концентрация фенолов в поверхностных водах подвержена сезонным изменениям. Важнейшим фактором, определяющим их режим, является температура. Скорость распада всех фенолов увеличивается в летний период, в зимний период происходит их накопление. По литературным данным [2] значительная часть фенольных соединений не поступает в природную среду как промышленные загрязнители, а продуцируются растениями и микроорганизмами и представляют естественный фон, являясь при этом необходимыми динамическими компонентами биосферы.

По результатам исследования за содержанием в воде цинка, кадмия, свинца, меди, никеля, хрома, алюминия, бария, ртути, мышьяка выявлено, что в воде Тазовской губы концентрации цинка, кадмия, свинца, никеля, хрома, бария, мышьяка не превышали ПДК_{рхз}. Количество цинка, кадмия было ниже пределов обнаружения. На пяти станциях содержание меди в 1,1–1,6 раза было выше ПДК и варьировало от $0,0011 \text{ мг/дм}^3$ до $0,0016 \text{ мг/дм}^3$, ПДК для меди – $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Содержание алюминия в воде в период исследований изменялось в пределах $0,15$ – $0,21 \text{ мг/дм}^3$. Превышение ПДК составляло 3,75–5,25 раз. Основным естественным источником алюминия в поверхностных водах является поступление его в результате частичного растворения глин и алюмосиликатов. Для алюминия характерно образование довольно устойчивых комплексов, в том числе органо-минеральных, находящихся в воде как в растворенном, так и в коллоидном состояниях. Концентрация никеля в воде большинства проб было значительно ниже ПДК, кроме двух проб, где содержание никеля находилось в пределах ПДК ($0,01$ – $0,017 \text{ мг/дм}^3$).

Содержание ртути фиксировалось в воде всех станций в количестве $0,004$ – $0,062 \text{ мкг/дм}^3$. Максимум отмечался на одной ($0,062 \text{ мкг/дм}^3$). Из 13-ти станций на двух количество ртути было меньше ПДК ($0,01 \text{ мкг/дм}^3$), на остальных немного больше ПДК.

Таким образом, исследование качества воды северной части Тазовской губы в современный период показало, что вода ультра пресная. По солевому составу маломинерализованная, гидрокарбонатного класса, натриевой группы. По величине общей жесткости очень мягкая, с небольшим количеством магния, кальция, хлоридов, сульфатов, с нейтральной реакцией среды. Из биогенных элементов преобладают ионы аммония и фосфаты.

Из загрязняющих веществ в воде Тазовской губы нефтепродукты, СПАВы, бенз(а)пирен находились в концентрациях ниже предела обнаружения.

Большинство тяжелых металлов присутствуют в незначительных количествах (ниже ПДК), за исключением алюминия, меди и ртути.

Превышение ПДК_{рхз} наблюдалось по фосфатам в 1,5 раза, по железу общему в 8-10 раз, по алюминию в 4-5 раз, по фенолам общим в 2-4 раза.

В целом, в период исследований вода Тазовской губы по солевому и биогенному составу существенно не отличается от прошлых лет наблюдений. Повышенные количества железа общего, алюминия являются региональными особенностями поверхностных вод.

Согласно комплексной экологической классификации поверхностных вод суши [3] в настоящее время вода Тазовской губы в северной части по большинству показателей химического состава относится к классу вод удовлетворительно чистых. По содержанию железа общего, алюминия, фосфатов, органических веществ по ХПК относится к классу умеренно загрязненных вод. По содержанию фенолов к классу загрязненных вод.

Список литературы

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
2. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск. – Изд-во СОРАН, 2001. 392 с.
3. Оксиук О.П. и др. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши. Гидробиологические журнал, 1993. Т.29. № 4, - С.62 - 91.
4. Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. М., Издательство ВНИРО, 1997. - 348 с.
5. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 303 с.
6. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 15, вып. 3: Нижний Иртыш и Нижняя Обь. Л.. Гидрометеиздат, 1973. 420 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КРИВЫХ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕК

Урусова Е.С., Козырева Е.О.

*Российский государственный гидрометеорологический университет,
Санкт-Петербург, urusova@rshu.ru*

Одной из важнейших задач оценки качества поверхностных вод является анализ пространственной и временной динамики загрязненности реки. При этом оценка представляется более эффективной, если она выполняется комплексно для всех имеющихся на реке пунктов наблюдения. Именно комплексная оценка состояния водотока на всем его протяжении позволяет вывить общие, наиболее значимые для данной территории изменения и учесть их при планировании хозяйственной деятельности в регионе, а также при разработке программы природоохранных мероприятий. Соответственно экологически значимые решения, принимаемые на основе подобного комплексного анализа, будут более обоснованы и эффективны.

Современные методики оценки, получившие наибольшее распространение, в большинстве своем основаны на учете среднегодовых концентраций и объемов стока содержащихся в воде веществ. Для оценки пространственной и временной динамики загрязненности реки удобнее воспользоваться графическим отображением изменения концентраций во времени и пространстве. Иногда для этих целей могут применяться ГИС-технологии. Однако эти методы достаточно трудоемки, так как требуют построения большого количества графиков или знаний для применения специализированных ГИС программ. Для более эффективной и быстрой оценки изменения значений концентраций и объемов стока по длине реки была разработана методика на основе применения интегральных кривых среднегодовых значений концентраций и годовых объемов стока. Данная методика не требует сложных вычислений и направлена на понятное графическое представление пространственно-временной динамики загрязненности реки во всех пунктах наблюдения при помощи одного графика.

Разностные интегральные кривые получили широкое распространение с тридцатых годов прошлого столетия, когда они активно начали использоваться в водохозяйственных расчетах для расчетов многолетнего регулирования стока [3, 4]. С выходом переводной книжки «Прикладная гидрология» Линслей Р.К. и др. широкое распространение в целях анализа однородности получили интегральные кривые.

Интегральные кривые представляют собой графическое отображение зависимости:

$$W_j = f(j), \quad (1)$$

где: W_j – нарастающая сумма значений ряда Y от первого до j -го члена ряда ($j=1, 2, \dots, n$), то есть:

$$W_j = \sum_{i=1}^j y_i, \quad (2)$$

y_i – i -тое значение ряда Y , i – порядковый номер значений y ; j – порядковый номер нарастающих сумм значений y .

Как следует из формулы (2):

$$W_j = W_{j-1} + y_i, \quad (3)$$

В настоящее время интегральные кривые используются не только при расчетах регулирования стока, но и для выявления изменений тенденции развития процесса и времени начала этих изменений, то есть для определения переломных точек в многолетних колебаниях стока, если такие есть [3, 4]. Это позволяет выявить наличие тенденции в развитии процесса, даже если другими методами оценки однородности и стационарности она не выявляется.

Последнее определяется тем, что, с увеличением j значимость отклонений средних значений в отдельные годы от средних многолетних значений в сумме W_j уменьшается и общий вид графика связи (1) определяется общей тенденцией нарастания суммы значений с увеличением периода наблюдений. Именно поэтому на интегральных кривых более четко прослеживаются изменения многолетних колебаний рассматриваемого процесса, вызванные, как правило, влиянием хозяйственной деятельности или, что также бывает, погрешностями измерений.

В данной работе для оценки пространственно-временной динамики загрязненности рек были использованы первичные данные наблюдений за гидрохимическим режимом рек Великая (Псковская область), Луга (Ленинградская область) и Тобол (Курганская область). Данные представлены управлениями гидрометслужбы соответствующих регионов. Следует отметить, что в работе учитывались особенности гидрохимических рядов наблюдений. В частности ряды были проверены на наличие отскоков.

На рисунках 1 и 2 в качестве примера представлены интегральные кривые азота аммонийного и фосфора минерального по длине реки Великая. В каждом пункте (г. Опочка, г. Остров, г. Псков) имеется два створа наблюдений, на входе и выходе р. Великой из города. Информация по всем створам представлена на одном рисунке [1].

Как видно из рисунка 1 интегральные кривые средних годовых концентрации аммония нигде не пересекаются. То есть по всей длине р. Великой в пределах от г. Остров - верхний створ и до г. Псков – нижний створ происходит непрерывное нарастание объемов стока аммония. По-видимому, это означает, что разбавление аммония речными водами компенсируется сравнительно большим объемом поступления аммония. В гораздо большей степени здесь выражен тот факт, что основное поступления аммония происходит с межгородских территорий. При этом в г. Остров и Опочка поступление аммония вообще не значительно, оно в десятки раз меньше, чем с межгородских территорий. В г. Пскове поступление аммония более значительно и только примерно в три раза меньше, чем на входе в город [1, 2].

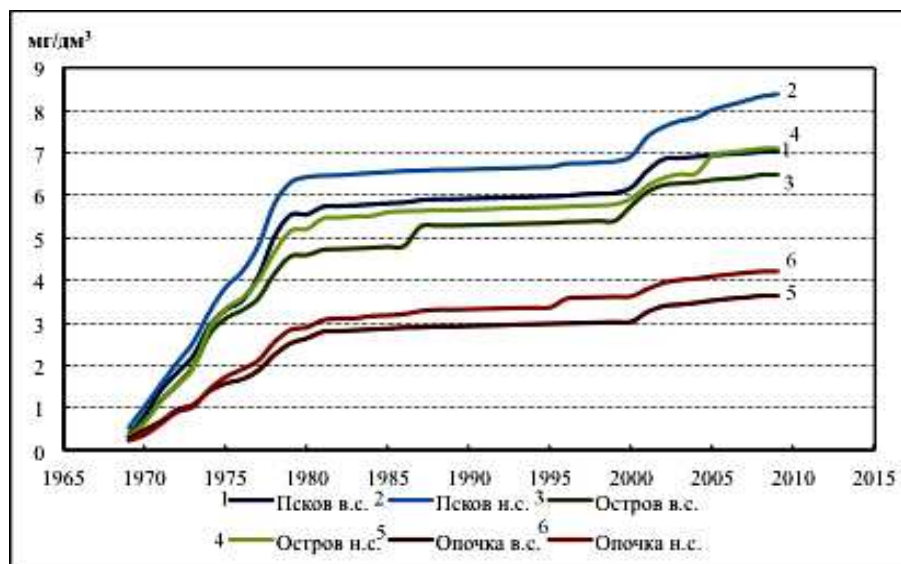


Рисунок 1 – Интегральные кривые значений концентраций азота аммонийного

Очень четко на рисунке 1 выражены изменения концентраций аммония во времени. Причем, если с начала рассматриваемого периода наблюдений (1969 г.) по 1980 год произошло резкое возрастание концентраций по всем створам наблюдений на р. Великой, то с 1981 г. средние годовые концентрации уменьшились и начали повышаться только с 2000 года.

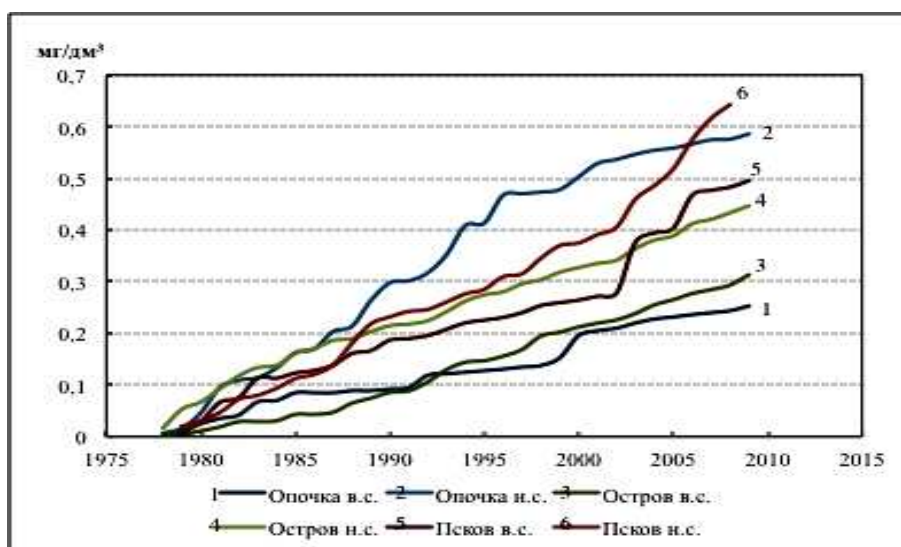


Рисунок 2 – Интегральные кривые значений концентраций фосфора минерального

Следует отметить, что интегральные кривые средних годовых концентрации фосфора минерального нередко пересекаются. Это означает, что концентрации фосфора минерального в реке Великой на створах вышележащих постов в ряде случаев превышают его концентрации в нижележащих створах. По-видимому, это связано в основном с нарастающим разбавлением фосфора вниз по реке Великая за счет увеличения расходов воды [1, 2].

Из представленных примеров видно, что методика оценки пространственно-временной динамики загрязненности реки на основе применения интегральных кривых достаточно проста в применении и при этом позволяет достаточно эффективно оценить динамику загрязненности реки по всей её протяженности. Подобное визуальное представление данных позволяет оценить динамику содержания вещества в водотоке сразу по всем створам наблюдения.

Список литературы

1. Насер Отман, Урусова Е.С. Оценка поступления биогенных веществ с различных частей водосбора реки Великая. // Научно-теоретический журнал Общество. Среда. Развитие. № 3 (32), 2014 – СПб., изд. ЦНИТ «Астерион», 2014. с.170-175 (Издание из списка ВАК)
2. Насер Отман, Шелутко В.А., Урусова Е.С. Оценка содержания различных форм азота в реке Великая по интегральным кривым. // Вестник СПбГУ. Серия 7. Геология, География. Выпуск 3.– СПб., изд. СПбГУ, 2014. с. 95-103
3. Шелутко В.А. , Численные методы в гидрологии: Учебное пособие. / В.А. Шелутко.–Л.:Гидрометеиздат, 1991.–240 с.
4. Шикломанов И.А. Влияние хозяйственной деятельности на речной сток / И.А. Шикломанов. – Л.:Гидрометеиздат, 1989. – 330 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ГИДРОХИМИИ И ЭКОЛОГИИ

Фёдоров Ю.А.

Институт наук о Земле ЮФУ, Ростов-на-Дону, fedorov@sfedu.ru

С момента открытия В. Джиоком, Х. Джонстоном (1929 г.) и Г. Юри (1932 г.) изотопов кислорода и водорода, а несколько позднее и изотопов других элементов, начались обширные исследования их физических и химических свойств, а также фракционирования изотопов в химических, физических и биологических процессах. Если мы посмотрим в таблицу Менделеева, то обнаружим, что атомные массы целого ряда элементов не являются целыми числами. Это связано с тем, что в ансамбле атомов одного и того же элемента могут находиться частицы, в ядрах которых содержится одинаковое количество протонов, но разное число нейтронов. Фракционирование стабильных изотопов происходит под действием физико-химических и биологических факторов и процессов. Это свойство материи и было с успехом использовано учеными для изучения процессов, происходящих в органическом и минеральном мире. Благодаря чему изотопные методы исследования начали применяться во многих областях научного знания. Наиболее впечатляющие успехи были достигнуты в таких естественных науках как гидрохимия, геология, космохимия, биохимия и экология. Главные достоинства этих методов – прецизионность; наличие существенных различий в изотопном составе поллютантов от их естественных аналогов, что позволяло использовать данные по изотопному составу в качестве метки и трассера; детальная изученность закономерностей фракционирования стабильных изотопов в биологических процессах и, наконец, абсолютная экологическая "чистота" метода [1-7].

В Гидрохимическом институте впервые в бывшем СССР по инициативе его директора члена-корреспондента РАН, проф. А.М.Никанорова была создана лаборатория изотопного мониторинга качества вод, руководителем которой был назначен автор настоящего сообщения. Было разработано новое научное направление – изотопно-химический мониторинг качества природных вод. Базисным методом исследований – был метод стабильных изотопов [4]. Важно отметить, что лаборатория была создана не на пустом месте, поскольку в институте ранее проводились масштабные исследования изотопного состава водорода и кислорода природных вод и серы сульфидных и сульфатных ионов [8-10]. С помощью метода стабильных изотопов удалось исследовать ряд проблем и решить целый спектр фундаментальных и прикладных задач. Доказано, что формирование кислых сульфатных шахтных вод происходит при смешении сульфатов, образовавшихся при бактериальном и химическом окислении пирита, подземных вод, поровых растворов и атмосферных осадков. Экспериментально доказано, что изменение изотопного состава серы и кислорода сульфатных ионов (в сторону накопления серы-34 и кислорода-18) при прохождении речных вод, загрязненных шахтными водами через станции биологической очистки происходит чрезвычайно быстро. При этом одновременно наблюдается

снижение в воде содержания сульфатных ионов, что объясняется редукцией последних под действием сульфатредуцирующих бактерий. Разработана модель эволюции изотопного и химического состава шахтных вод Восточного Донбасса [11-12]. Используя в качестве трассера отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, изначально присущие техногенной сере, содержащейся в сбросах и выбросах Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) [13-15], была доказана сама возможность существования "факела" загрязнения промышленными сточными водами и изучено направление его перемещения. Установлено, что в заливе оз. Байкал между мысами Немчинова и Тонким возможно перманентное существование "факела" загрязнения вод промышленными сточными водами БЦБК; перемещение "факела" загрязнения может происходить как в западном, так и в восточном направлениях, в зависимости от метеорологической и гидрологической обстановки; доля техногенных сульфатов в водах залива варьирует от 0 до 100 % и зависит от расстояния до источника сброса, глубины отбора проб и коррелирует с работой БЦБК. Структура их распределения зональна, конфигурация, размеры и динамика зон загрязнения зависят от целого ряда факторов и процессов и изменяются во времени и пространстве. Была рассчитана суммарная площадь влияния промышленных сточных вод на акваторию озера.

Первые целенаправленные исследования участка р. Селенги между створами выше 3 км СЦКК и устье р. Селенги с помощью изотопной техники показали следующее: применимость стабильных изотопов в качестве индикатора миграции и "метки" при идентификации промышленных сточных вод СЦКК в водах р. Селенги; существование антропогенного влияния СЦКК на воды р. Селенги, которое отчетливо регистрируется по изотопному составу серы растворенных сульфатов; миграция промышленных сточных вод в водах реки, по-видимому, происходит не сплошным потоком, а в виде отдельных неоднородных по структуре струй [5,14].

На основании теоретических разработок [4,5] было сделано предположение о принципиальной возможности использования стабильных изотопов углерода для идентификации органического вещества, поступающего на акваторию озера со сточными водами БЦБК и его поведения в донных отложениях. Показано, что на некоторых станциях мониторинга степень антропогенного воздействия на донные отложения верхнего и нижнего слоев совпадает, в то время как на других станциях этого не наблюдается. Выделено три зоны влияния органического вещества сточных вод БЦБК. Площадь антропогенного влияния на верхний слой донных отложений оказалась больше, чем на нижний слой. С учетом наложения площадей верхнего и нижнего слоев донных отложений зона суммарного влияния БЦБК оказалась более значительной. Сам факт присутствия антропогенного органического вещества (ОВ) в нижнем слое донных отложений и некоторое смещение его расположения относительно залегания в верхнем свидетельствуют о имеющих место процессах переотложения органического вещества на дне залива. Наиболее высокая доля антропогенного органического вещества отмечена в донных отложениях, залегающих непосредственно в ложах каньонов [5,16]. В соответствии с нашими результатами исследований изотопного состава серы и кислорода сульфатных ионов и содер-

жания метана биогенного происхождения не исключен вынос органического вещества сточных вод БЦБК за пределы границ выделенных зон. Эту внешнюю зону I целесообразно назвать зоной возможного влияния сточных вод БЦБК. Её границы установить трудно, но с определенным допущением можно ориентироваться на данные, полученные в работах [13-17]. Более низкие содержания антропогенного ОВ в нижнем слое донных отложений по отношению к верхнему могут свидетельствовать не только о его растаскивании по площади, но и сопровождаться биогеохимической трансформацией с образованием продуктов распада и синтезом новых веществ. В условиях прекрасной вентилируемости озера в зонах сосредоточения антропогенного органического материала весьма вероятно образование в донных отложениях и эмиссия таких токсичных веществ как трудно идентифицируемые и весьма летучие метилированные соединения ртути.

Выявлен, описан и теоретически обоснован изотопный эффект по сульфатным и гидрокарбонатным ионам, проявляющийся в пресноводных водоемах и водотоках во времени под влиянием массивированного интегрального антропогенного воздействия. Симбатное возрастание содержания серы-34 и углерода-13 в сульфатных и гидрокарбонатных ионах и симбатное снижение эквивалентных отношений сульфатного иона к минерализации ($\delta\text{SO}_4^{2-}/\delta\text{M}$) в воде водоемов и водотоков связано с усилением процессов редукции сульфатов, диоксида углерода и метаногенеза в ответ на поступление органических и неорганических поллютантов. Другой причиной локальных и региональных изменений изотопного состава серы и углерода в водоемах и водотоках может служить механическое загрязнение соединениями указанных элементов, поступающих эоловым путем или в составе сточных вод различных производств [5,7,17].

С помощью метода стабильных изотопов в атмосферных осадках и рр. Амударья и Сырдарья удалось идентифицировать соли аральского происхождения [18-21]. Согласно расчетам, за период с 1969 по 1991 гг. в р. Амударья поступило дополнительно от 20 до 40 % (в среднем 30 %) солей аральского происхождения, а в р. Сырдарья - от 9 до 38 % (в среднем 24 %). Разброс оценок контаминации морскими сульфатами речных вод можно объяснить тем, что аккумуляция солей и пыли в дельтах рек происходит как за счет солей высохшего дна моря, так и за счет локальных источников выноса сульфатов, расположенных непосредственно на территории дельт соответствующих рек, изотопный состав которых близок к среднему для рек. Более сильное влияние эмиссии аральских солей на воды р. Амударья, чем р. Сырдарья, установленное по изотопному составу сульфатов, хорошо коррелирует с известными данными по объемам солевого массопереноса: до 60 % на юго-запад в сторону оазисов р. Амударья, 25 % на запад к плато Устюрт, 15 % на восток и юго-восток и единичные выносы на северо-восток и северо-запад.

Доказано, что перестройка структуры речного стока в Аральском море привела к изменению схемы основных течений. Так, ранее, по описанию Л.К. Блинова [22], основная масса вод, выносимых Амударьей, поворачивала на север-северо-запад вдоль западного берега. На северо-востоке часть вод Амударьи сталкивалась с одной из струй Сырдарьи, затем поворачивала к югу и рас-

пространялась в восточной части моря приблизительно до 44°00'с.ш. Южнее течение снова поворачивало на запад, замыкая тем самым антициклонический круговорот. По изменению изотопного состава водорода и кислорода воды, серы и кислорода сульфатов [19], если их рассматривать в качестве естественных трассеров, можно проследить изменение схемы течений на современном этапе развития Большого моря. Так, в пробах, отобранных мористее высохшего эстуария р. Амударья, не обнаружено следов присутствия речных вод. В центральной части Большого моря изотопный состав серы сульфатов близок к тому, который был измерен в 1970 г. Расположение изолиний $\delta^{34}\text{S}$ свидетельствует в пользу относительной застойности центральной части Большого моря.

Выполненные исследования распределения содержания стронция и отношений его стабильных изотопов ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в воде Аральского моря и рек Амударья и Сырдарья позволили прийти к выводу о том, что основными поставщиками стронция в Аральское море некогда были рр. Амударья и Сырдарья, воды которых размывали и выщелачивали глинистые отложения, содержащие большое количество карбонатных и сульфатных минералов. И с этой точки зрения можно уверенно сказать, что стронций извлекался главным образом из карбонатных и галогенных пород, в то время как собственно сиалические и вулканические породы играли в данном процессе подчиненную роль. Нельзя исключить также поступления стронция вследствие растворения целестина. Содержание стронция и его изотопный состав, а также химический и изотопный состав водорода и кислорода воды не подтверждают версии о воде Аральского моря, как реликте Мирового океана. Антропогенное влияние не привело к изменению изотопного состава стронция в воде Аральского моря. В то же время имеет место существенное возрастание его содержания в рр. Амударье и Сырдарье.

В результате многолетних исследований однозначно установлено существование мощного антропогенного воздействия на экосистему малых рек, которое фиксируется по возрастанию концентрации серы-34 в растворенных сульфатах при приближении к пункту опробования Астраханского газоконденсатного комплекса (АГКК). Впервые рассчитана доля вклада техногенной серы АГКК в составе серы речных сульфатов. Для малых рек Волго-Ахтубинской поймы она составила 11-37%. Установлено наличие значимой связи между долей техногенной серы в сульфатах малых рек и объемами ее эмиссии [23-25].

С использованием метода стабильных изотопов разработана и апробирована методика идентификации и оконтуривания разливов нефти и нефтепродуктов [5].

На примере озера Большой Тамбукан разработана изотопно-химическая модель сопряженного во времени и пространстве сульфидного цикла [26], согласно которому в водоемах с лечебными грязями протекает сложный озерный метаболический цикл серы сульфидов и сульфатов (H_2S , $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, FeS_2 , SO_4^{2-}), элементной серы, кислорода, диоксида углерода, воды (S^0 , O_2 , CO_2 , H_2O), поступающих в озеро с поверхностным и подземным стоком и образующихся *in situ*.

На основе анализа вертикального распределения удельной активности ^{137}Cs и ^{241}Am по разрезу донных отложений определена скорость осадконакопления и её временная динамика за последние полвека в Азовском море [27].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5548.2014.5, проектов РФФИ №№ 13-0593105, 15-05-04977.

Список литературы

1. Алекин О.А., Веселовский Н.В., Рабинович А.Л. О генезисе серы сульфатов некоторых озер (на примере вод северо-запада ЕТС) // Гидрохимические материалы, 1973. Т. II. С. 44-48.
2. Блинов Л.К. Гидрохимия Аральского моря. Л.: Гидрометеиздат, 1956. 256 с.
3. Гриненко В.А., Кроузе Г.Р., Федоров Ю.А. Изотопный состав серы – ключ к выяснению формирования солевой массы озера Байкал под влиянием природных и антропогенных процессов // Геохимия. 1993. №6. С. 885-890.
4. Гриненко В.А., Федоров Ю.А. Исследования взаимосвязи изотопного состава серы сульфатов с химическим составом шахтных вод Восточного Донбасса // Водные ресурсы. 1990. №6. С. 152-161.
5. Гриненко В.А., Федоров Ю.А., Никаноров А.М. Изотопно-химические показатели генезиса сульфатов природных вод угледобывающих районов (на примере Восточного Донбасса) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313, №3. С. 693-696.
6. Никаноров А.М., Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и перспективы их применения для изучения и контроля природных вод. Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1985. 47 с.
7. Никаноров А.М., Тарасов М.Г., Федоров Ю.А. Гидрохимия и формирование подземных вод и рассолов. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 243 с.
8. Никаноров А.М., Федоров Ю.А. Стабильные изотопы в гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 247 с.
9. Никаноров А.М., Федоров Ю.А. Стабильные изотопы при выявлении путей и источников поступления загрязняющих веществ в поверхностные воды // Водные ресурсы. 1987. №4. С. 159-164.
10. Рабинович А.Л. Изотопный состав серы сульфатных ионов некоторых поверхностных вод суши и факторы его формирования. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. к.х.н. Новочеркасск: Гидрохимический институт, 1971. 24 с.
11. РД 52.24.626-2001. Мониторинг загрязнения донных отложений промышленными сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Методика выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества методом масс-спектрометрического анализа. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 39 с.
12. Федоров Ю.А. Изотопный состав поверхностных и подземных вод и его формирование под влиянием естественных и антропогенных процессов: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. д.г.н. Ростов н/Д: Южгеология, 1992. 56 с.
13. Федоров Ю.А. Развитие теории формирования изотопного и химического состава вод под влиянием естественных и антропогенных факторов и

процессов // Сб. выступл. кандидатов в члены РАН 2000 г. на научн. конф. отделения океанологии, физики атмосферы и географии РАН. М.: ГЕОС, 2001. С. 276-280.

14. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: Изд-во центра «Истина» МО РФ, 1999. 370 с.

15. Федоров Ю.А. Химическая и изотопная эволюция Аральского моря и рек его бассейна // Гидрохимические материалы. Т. СХV, 1999. С. 85-111.

16. Федоров Ю.А., Гриненко В.А., Кроузе Р. Состояние и прогноз зоны влияния целлюлозно-бумажного комбината на акваторию Байкала // Известия РАН. Серия географическая. 1996. №1. С. 106-115.

17. Федоров Ю.А., Гриненко В.А., Минеев С.Д., Устинов В.И., Пантелеев Г.П. Стабильные изотопы S, H, O и антропогенная эволюция Аральского моря // Геохимия. 1996. №2. С. 149-159.

18. Федоров Ю.А., Гриненко В.А., Устинов В.И. Особенности фракционирования изотопов серы и кислорода сульфатов озера Большой Тамбукан // Геохимия. 2004. №1. С. 111-115.

19. Федоров Ю.А., Гриненко В.А., Устинов В.И., Никаноров А.М. Массоперенос солей в регионе Аральского моря по изотопным характеристикам сульфатов // Докл. РАН. 1993. Т.328, №2. С. 249.

20. Федоров Ю.А., Кузнецов А.Н., Трофимов М.Е. Скорость осадконакопления в Азовском море по результатам определения активности ^{137}Cs и ^{241}Am // Докл. РАН. 2008. Т.423, № 2. С. 262-263.

21. Федоров Ю.А., Никаноров А.М., Гриненко В.А. Техногенная сера и изотопные критерии её выявления в природных водах (на примере Волго-Ахтубинской поймы) // Докл. РАН. 1993. Т.332, №6. С. 772-774.

22. Федоров Ю.А., Никаноров А.М., Гриненко В.А., Кроузе Р. Первые данные о распределении изотопного состава серы сульфатов в воде оз. Байкал // Докл. РАН. 1992. Т.325, № 4. С. 814-817.

23. Федоров Ю.А., Никаноров А.М., Тамбиева Н.С. Первые данные о распределении содержания биогенного метана в воде и донных отложениях оз. Байкал // Докл. РАН. 1997. Т.353, №3. С. 394-397.

24. Федоров Ю.А., Репкин Д.В., Горлачев И.А., Беляев и др. Теоретические и прикладные аспекты использования стабильных изотопов в изучении окружающей среды на пороге XXI века // Изв. Вузов Сев.-Кав. региона. Серия естеств. науки. 1999. №4. С. 101-108.

25. Fedorov Yu.A. Use of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios for evaluating of anthropogenic impacts on Volga-Akhtuba flood plain surface waters // IAHS Publ. 1994. №219. P. 327-336.

26. Fedorov Yu.A., Grinenko V.A., Krouse H.R., Nikanorov A.M. Use of hydrochemical and isotopic criteria for evaluation of the influence of technogenic sulphur on surface waters // Proceedings of an international symposium on isotope techniques in water res. dev. Vienna, Austria, 1991. P. 79-80.

27. Kimstach V., Maybek M., Baroudy E., Fedorov Yu.A., Kulmatov R.A., Rubanova F.E. A water quality Assessment of the former Soviet Union. The Amu-Darya // Publ. E. and FN Spon. London and New York, 1998. P. 413-433.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКВАЛЬНЫХ ЛАНДШАФТОВ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ Р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА

Федоров Ю.А., Зимовец А.А., Овсепян А.Э.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
mir-zagadka@yandex.ru

Особый научный интерес представляет проведение исследований для определения структурного разнообразия аквальных ландшафтов устьевой области р. Северная Двина. Впервые здесь по преобладающей геохимической обстановке и уровню антропогенного воздействия были выделены типы элементарных аквальных ландшафтов, каждый из которых характеризовался определенными значениями рН, Eh, содержанием метана, сероводорода и тяжелых металлов (рисунок 1) (Доценко и др., 2012, Зимовец, 2013, Федоров, Зимовец, 2013). По генезису и особенностям формирования элементарные аквальные ландшафты разделены на природные, природно-антропогенные и антропогенные (техногенные). По величине значений окислительно-восстановительного потенциала и водородного показателя, содержания CH_4 и суммарного H_2S доказано наличие следующих обстановок – кислородной, глеевой, сероводородной, кислородно-глеевой и глеево-сероводородной. Для аквальных элементарных ландшафтов отмечается тенденция к снижению значений Eh и, менее контрастно, рН в придонных слоях воды и верхнем слое донных осадков в направлении кислородная → глеевая → сероводородная обстановка. Придонные слои воды везде характеризовались положительными значениями Eh, в то время как для донных отложений условия в основном были восстановительные. На границе раздела вода – донные отложения в большинстве случаев имело место снижение рН на десятые доли значений, в то время как величина окислительно-восстановительного потенциала обычно уменьшались достаточно резко, нередко до отрицательных величин. Более высокое содержание, как метана, так и сероводорода было обнаружено в природно-антропогенных и техногенных ландшафтах с преобладающей глеево-сероводородной обстановкой. Содержание большинства исследуемых тяжелых металлов в донных осадках возрастает аналогичным образом, тогда как Си ведет себя относительно индифферентно. Концентрации металлов повышаются в природных ландшафтах с увеличением доли тонкодисперсной фракции илов и усилением антропогенного воздействия. Для природных ландшафтов, где превалирует кислородно-глеевая обстановка, характерны относительно высокие значения рН и Eh в придонном слое воды и донных осадках, представленных перемытыми песками различной размерности, а также характеризующихся отсутствием примесей техногенного генезиса (рисунок 1) Здесь, в системе «вода – донные отложения», в основном сохраняется равновесное состояние, которое может быть нарушено в результате воздействия на компоненты ландшафта этой экосистемы внешних факторов и процессов.

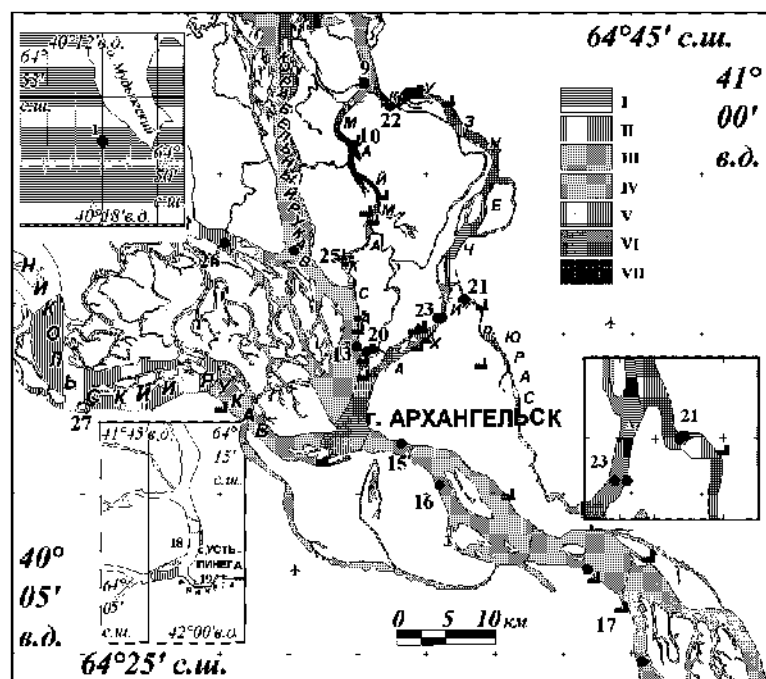


Рисунок 1 – Картосхема ландшафтно-геохимических типов элементарных аквальных ландшафтов устьевой области р. Северная Двина

(I. Природный кислородный на песках; II. Природный кислородно-глеевый на илистых песках; III. Природно-антропогенный кислородный на песках; IV. Природно-антропогенный глеевый на илистых песках; V. Природно-антропогенный глеево-сероводородный на глинистых илах; VI. Техногенный кислородно-глеевый на илистых песках; VII. Техногенный сероводородный и глеево-сероводородный на глинистых илах)

Кислородная обстановка в аквальной экосистеме формируется на участках реки, где отсутствует систематическое загрязнение аквальной экосистемы (приустьевой участок Северной Двины), в основном в осенний период, когда наблюдается небольшое повышение содержания кислорода в воде (9,8-10,6 мг/л), что связано с понижением температуры воды и повышением растворимости кислорода. В донных отложениях, содержащих высокие концентрации пелитового материала, органического вещества, сероводорода и метана, преобладают восстановительные условия.

Подобная глеево-сероводородная обстановка характерна как для природно-антропогенных, так и техногенных ландшафтов. Как правило, такие аквальные экосистемы содержат повышенное количество тяжелых металлов, поведение которых будет существенно отличаться от условий, характерных для песчаных донных осадков. Деструкция органического вещества микроорганизмами здесь может привести к иммобилизации значительного количества связанных с ним тяжелых металлов. Особенно отчетливо влияние физико-химических условий на процесс массопереноса тяжелых металлов в системе «вода – донные отложения» проявляется на участках аквального техноседиментогенеза. В зонах техногенеза в отдельных местах (на станциях «протока Кузнечиха, лесозавод № 29» и «протока Маймакса, лесозавод № 24»), где в обогащенных органикой

донных отложениях сложилась глеево-сероводородная обстановка, обнаружены максимальные концентрации сульфидов, метана, органического углерода, а также ряда тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn и Cd).

На основе теоретических и экспериментальных исследований авторов доказано, что сероводородная обстановка способствует замедлению темпов массопереноса тяжелых металлов, в частности Hg, из донных отложений в воду, что связано с образованием ее гидросульфидов и сульфидов, а также изоморфным захватом гидротроилитом ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При низких значениях окислительно-восстановительного потенциала и соответственно содержания кислорода свободный сероводород может играть экранирующую роль, переводя Hg в её сульфид. В глеевой и глеево-сульфидной обстановке возможно усиление эмиссии Hg в виде элементной и метилртути, поскольку бактерии метаногены, и в некоторой степени сульфатредукторы, способствуют их образованию.

При смене обстановки с сероводородной на кислородно-сероводородную и даже кислородную, в результате окисления свободного сероводорода до элементной серы, возможна сорбция последней эмитирующей Hg и накопление в верхнем слое донных осадков (Fedorov et al., 2011, Fedorov, Zimovec, 2011). Однако депонирование Hg может не произойти, если скорость осаждения будет не велика, и элементная сера успеет окислиться до сульфатных ионов. Ртуть вместе с метаном способна диффундировать к поверхности донных отложений.

Не исключен также и другой путь, а именно, конвективный перенос, когда образующийся метан способен прорывать донные отложения и выделяться в виде пузырьков газа. В дельте реки Северная Двина этому благоприятствуют стгонно-нагонные явления и приливно-отливные явления, создающие при взмучивании осадков предпосылки для высвобождения элементной Hg и её подвижных органических газообразных форм (Федоров, Овсепян, 2006). На процесс массопереноса тяжелых металлов в системе «вода – донные отложения» определенное влияние оказывает химический фактор. Особенно отчетливо он проявляется на участках аквального антропогенного седиментогенеза. В зонах импактного антропогенного воздействия в отдельных местах вследствие подкисления вод возможно растворение ZnS , CdS , PbS , равно как и гидроксидов Zn, Cd и Cu на участках подщелачивания вод. Однако большую роль в процессах массопереноса может играть наличие фульвокислот (Федоров и др., 2012, Линник, Набиванец, 1986). Наши исследования, выполненные для реки Северная Двина, подтверждают это (Федоров и др., 2010). Содержание растворенной Hg проявляло тесную корреляцию с концентрацией фульвокислот, что дало основание предположить нахождение её главным образом в растворенной форме миграции в составе фульватных комплексов. Добавим, что присутствие Fe, Cu, Mn и Al ускоряет метилирование Hg^{2+} фульвокислотой, причем этот процесс активно идет и в темноте при значениях $\text{pH}=4,0-4,5$ (Lee, Hultberg, Anderson, 1985). Таким образом, в устьевой области р. Северная Двина на участках подверженных постоянному органическому загрязнению и эвтрофированию, вероятность образования в присутствии высоких концентраций тяжелых металлов, например, Cu, наиболее токсичной формы нахождения Hg – метилртути, существенно возрастает.

Исходя из всего вышесказанного, следует, что наибольшего развития процессы метилирования достигают в тех элементарных аквальных ландшафтах, где донные отложения в основном представлены пелитовой фракцией и господствует анаэробная глеевая обстановка (II, IV и VI типы ландшафтов) (рисунок 1). В ландшафтах с преобладающей сероводородной и глеево-сероводородной обстановками (V и VII типы ландшафтов) (см. рисунок 1), где активно протекают процессы сульфатредукции, идущие параллельно с процессами метилирования и подавляющие их, часть образующейся ртути связывается и затем депонируется в более глубоких слоях донных отложений в форме её сульфидов, а также в сорбированном виде на сульфидах железа, пелитовых частицах и гуминовых кислотах. Наибольшие темпы образования метилртути следует ожидать в аэробных и аэробно-анаэробных условиях (ландшафты с кислородной, кислородно-глеевой) и анаэробной (глеевой) обстановками. Более высокими концентрациями валовой ртути будут характеризоваться, как правило, природные и антропогенные ландшафты, где господствует сероводородная и глеево-сероводородная обстановки (V и VII типы ландшафтов) (см. рисунок 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ-5548.2014.5, №№ 1334, 5.1848.2014.5/К.

Список литературы

1. Зимовец А.А. Геохимические условия распределения тяжелых металлов в наземных и аквальных ландшафтах (на примере устьевой области реки Северная Двина): автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Воронеж, 2013. 24 с.
2. Доценко И.В., Федоров Ю.А., Минкина Т.М., Зимовец А.А., Овсепян А.Э., Михайленко А.В. Характеристика аквальных элементарных ландшафтов и поведение тяжелых металлов на границе раздела сред в устьевых областях рек / Сборник научных трудов Всероссийской научной конференции «Вода и водные ресурсы: системообразующие функции в природе и экономике». Новочеркасск: ЮРГТУ. 2012. С. 202-206.
3. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 272 с.
4. Федоров Ю.А., Михайленко А.В., Доценко И.В. Биогеохимические условия и их роль в массопереносе тяжелых металлов в аквальных ландшафтах / Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской). Доклады Всероссийской научной конференции. Москва 4-6 апреля 2012 г. М.: МГУ. 2012. С. 332-334.
5. Федоров Ю.А., Зимовец А.А. Геохимические типы элементарных аквальных ландшафтов устьевой области реки Северная Двина // Материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Москва: ГЕОС. 2013. Т. IV. С. 164-168.
6. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Доценко И.В., Зимовец А.А. Зонирование акватории водных объектов по потенциальной способности донных отложений к эмиссии ртути и формам ее нахождения (на примере р. Северная Двина) // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международно-

го симпозиума (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 241-246.

7. Lee Y.H., Hultberg H., Anderson I. Catalytic effect of various metal ions on the methylation of mercury in the presence of humic substances // Water, Air and Solid Pollut. 1985. № 4. P. 391-400.

8. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases and mercury in the sea of Azov / 11-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2011. Albena Complex, Bulgaria. 2011. Vol.III. P. 718-723.

9. Fedorov Yu. A., Zimovec A.A. About the principal sources of heavy metals in the Northern Dvina River Estuary / 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO «Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection», SGEM 2011. Albena Complex, Bulgaria. 2011. Vol.III. P. 171-174.

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАК НЕРАВНОВЕСНАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА: ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МАРКЕРНЫХ СООТНОШЕНИЙ ПАУ

Хаустов А.П., Редина М.М., Косткина А.Д.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский университет дружбы народов»,
г. Москва, Россия, akhaustov@yandex.ru

Осадки – консервативная система, хранящая информацию о многих процессах, протекающих в водоеме, в том числе техногенных. Органическим загрязнителям в России традиционно уделяется меньше внимания, не говоря уже о стойких органических загрязнителях (СОЗ) и полиароматических углеводородах (ПАУ), являющихся сильнейшими канцерогенами. Это молекулярные маркеры, фиксирующие загрязнение и самоочищение водоема, и поэтому – объекты тщательного изучения. Поэтому в обращение введено понятие *аквальная геосистема* [1] как единое пространство, в котором компоненты водных объектов находятся в системной связи друг с другом. Нами такое единство представлено в виде системы (рисунок 1).

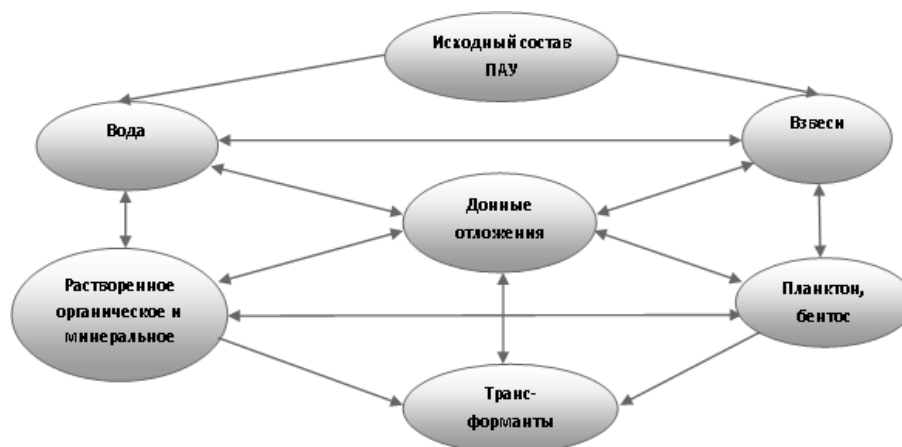


Рисунок 1 – Донные отложения как неравновесная система

ПАУ в воде. Под влиянием гипергенеза происходит мобилизация (механическая, химическая и органогенная) веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии, охватывающая все стадии круговорота воды. Важнейший источник ПАУ в водоеме – атмосферный перенос на твердых частицах. ПАУ с высокими молекулярными массами адсорбируются твердыми частицами и переносятся на сотни и тысячи км. Во многом сорбционные эффекты зависят от диаметра частиц и органической составляющей дисперсного комплекса во взвешях. Содержание органической компоненты изменяется от 10 до 70% и зависит от метеоусловий. Ее генезис может быть природным (пожары, пылевые поступления) и техногенным.

Для ПАУ характерна очень низкая растворимость в воде, уменьшающаяся с ростом веса молекулы. Растворимость фенантрена в пресной воде при 25⁰С составляет 1080 мкг/ дм³, а в соленой 644 [7]. Растворимость ПАУ коррелирует с температурой: для фенантрена в пресной воде она возрастает с 423 мкг/ дм³

при 8,5 °С до 1277 мкг/дм³ при температуре 29,9 °С. Это может свидетельствовать о более значительном накоплении ПАУ в южных морях по сравнению с полярными областями. Сорбция на седиментах увеличивается с ростом солености и снижением температуры.

ПАУ с относительно высокими константами Генри (нафталин, алкилнафталины, флуорен, фенантрен) испаряются из воды в первую очередь. ПАУ с более высокими молекулярными весами распределяются между водной и твердой (частицы) или коллоидной фазами. Так, поверхностные и придонные воды Чесапикского залива содержат в среднем 8,71 нг/дм³ и 14,05 нг/дм³ суммы взвешенных частиц, на которых сорбируется от 18% до 86 % индивидуальных ПАУ. Остальные ПАУ ассоциированы с растворенной и коллоидной фазами [8]. Общая тенденция для объемов ПАУ, сорбированных на взвешенной фазе – *возрастание с ростом молекулярного веса* (от 17% в твердой фазе для флуорена до 86 % в твердой фазе для бенз(к)флуорантена). Приповерхностные воды с содержанием 0,9...4,9 нг/дм³ фенантрена содержат 0,46...1,52 нг/дм³ фенантрена в растворенной форме; приповерхностные воды с содержанием 0,2...0,5 нг/дм³ общего бенз(а)пирена содержат 0,03...0,06 нг/дм³ растворенного бенз(а)пирена. Таким образом, подавляющая часть ПАУ аккумулируется на взвесах и впоследствии способны переходить в донные отложения. Для Арктики и Байкала этот механизм развивается специфически: растворяется и осаждается небольшое количество ПАУ, а аномалии возможны в местах естественной разгрузки или при авариях. Они лимитируются низкими температурами и малым количеством взвесей с низкой органической компонентой. Таким образом, происходит нарушение динамического равновесия концентраций ПАУ в системе «вода – донные отложения».

Природные органические коллоиды в почвах, седиментах и водной толще имеют высокую способность к связыванию неполярных органических соединений, например ПАУ. Эта ассоциация также возрастает с растворимостью и концентрацией низкорастворимых гидрофобных органических веществ в водной фазе.

Таким образом, важнейшее свойство ПАУ – их избирательность к сорбции на твердых (органических и минеральных) частицах, коллоидах, в биомассе в зависимости от строения молекул ПАУ, солености, температуры.

При формировании седиментов большое значение имеют процессы выведения растворенных (коллоидных) форм ПАУ с последующим их осаждением на дно водоемов и водотоков. Учитывая низкую растворимость ПАУ в воде (кроме нафталина) процессам гидролиза и кристаллического высаливания с учетом обменных реакций вряд ли можно отдать предпочтение. При высокой минерализации сточных вод, например, сбросе рассолов с высоким содержанием нефтепродуктов, возможен перевод отдельных соединений углеводородов (включая ПАУ) в дисперсную форму с последующим соосаждением на дно. С учетом сорбционной способности ПАУ, наличие взвесей в сточных водах способствует механизмам естественной флокуляции (выведения ПАУ из растворов). Поэтому их высокие концентрации в водной среде, в т.ч. в водных вытяжках из донных отложений, маловероятны.

По данным М. Юнкера [8] все ПАУ массами 228-278 были обнаружены в растворенной фазе образцов воды в зоне взаимодействия на придельтовом участке р. Маккензи моря Бофорта. Присутствие 4-6-кольцевых ПАУ показывает, что высшие ПАУ транспортируются *в растворенной фазе* рекой, где они становятся более биодоступными по сравнению с водотоком. В реке и на шельфе суммарная концентрация ПАУ в растворенной фазе около 1 нг/л; она мало изменяется по сезонам и при изменениях концентраций растворенных частиц в водной толще. На наш взгляд, это очень важный вывод, указывающий, что формирование ионно-солевого состава рек и ПАУ в природных водах имеет принципиальные различия. Если в первом случае общая минерализация и изменчивость химического состава (в т.ч. биогенных компонентов) в воде обусловлены преимущественно растворимостью соединений, то для концентраций ПАУ принципиально наличие растворенного органического вещества (РОВ), механических и органических взвесей на которых они мигрируют. Поэтому объяснение низких концентраций ПАУ в водах только их малой растворимостью, по крайней мере, не правомерно.

ПАУ на органических и минеральных взвешях. Большинство исследователей допускает, что миграция нефтегазовых углеводородов (УВ) в водную среду и, наоборот, в донные отложения связаны с процессами изменения состояния РОВ: десорбцией и сорбцией УВ, преобразованием сорбированных УВ в органическом веществе, его деструкцией и, как следствие ее, новообразованием УВ. Не исключается загрязнение донных отложений восходящими потоками (или естественной разгрузкой) нефти и УВ-газов, что отчетливо фиксируется на многих ПАУ и водотоках. Они создают геохимические аномалии, возраст которых исчисляется тысячелетиями.

Роль планктона и бентоса в процессе седиментогенеза ПАУ. Биоаккумуляция и микробиологическое восстановление в зонах техногенеза имеют главенствующее значение для количественных содержаний ПАУ в донных осадках. Для бентоса свойственно накопление практически всех форм ПАУ. При отмирании происходит их захоронение с консервацией накопленных веществ, в том числе загрязнителей. Для микробиологических субстанций типично восстановление химических веществ в слабо- или практически нерастворимой формах. Таким образом, планктон и бентос являются «накопителями» ПАУ и вносят вклад в общее загрязнение донных отложений.

Накопление и биоаккумуляция ПАУ в водной среде и организмах обратно коррелируют с потенциалом и способностью УВ к метаболизму, а также их химическим превращениям. Тем не менее, роль воды, несмотря на слабую растворимость ПАУ, в этих процессах весьма велика и определяет избирательный характер деградации во всех средах. Огромна роль микрофлоры. По сути, это реализация механизма самоочищения (самоорганизации), позволяющего сформировать принципиально иной подход к оценке и идентификации загрязнений [3, 6]. Биодеструкции подвергаются практически все УВ.

ПАУ в донных отложениях. По мнению А.Ю. Опекунова [1], в техногенных илах преобладают преимущественно восстановленные формы битумоидов, что свидетельствует об их нефтидогенной природе и зрелом загрязнении нефтя-

ными УВ. При сравнении с фоновыми значениями в техногенных илах одинаковых фракций (что очень важно, поскольку сорбционная емкость по отношению ко многим загрязнителям донных отложений зависит от их механического состава) концентрации битумоидов были в 4-7 раз выше, а УВ – в 6-13 раз. Доля УВ в техногенных илах составляет около 50 % - 70% , в отличие от 30 % - 50% в незагрязненных пелитах.

Конечный продукт биodeградации нефтепродуктов (в т.ч. ПАУ) в донных осадках – углекислота, которая может связываться с карбонатами. Эти образования слабопроницаемы и образуют прослой, препятствующий вертикальной миграции влаги и, соответственно, веществ, что способствует консолидации механической и вещественной структуры седиментов. Кроме того, продукты окисления донных отложений (оксикериты и гуминокериты) также замедляют обмен между водной средой с донными отложениями.

Фракционный состав оказывает меньшее влияние на аккумуляцию ПАУ в донных отложениях, чем содержание органического вещества. Это лишь на первый взгляд противоречит представлениям о формировании геохимических барьеров, для которых максимумы концентрации металлов присутствуют на фракции 0.05-0.25мм. По отношению к органическому веществу в донных осадках, имеющему наибольшую площадь активной поверхности (до 1900 м²) и максимальную дисперсность, данный вывод справедлив.

По общепризнанному мнению, ПАУ дифференцируются в зависимости от генезиса: для объектов *пирогенной* природы типичны *пирен* и *бензпирен*; *нафтигенез* характеризуется накоплением и трансформацией фенантронов; для *биогенеза* репрезентативны *фенантроны*, *хризены* и *перилены* [7, 8 и др.]. Поскольку в процессах техногенного седиментогенеза встречаются практически все изомеры ПАУ, становится принципиальной оценка их индикаторных свойств с учетом стабильности их концентраций в средах – термодинамической и кинетической. При увеличении роли техногенеза в составе ПАУ донных осадков начинает доминировать группа кинетических изомеров, в первую очередь бенз(а)пирен, бенз(а)антрацен, антрацен и флуорантен [2].

Для идентификации происхождения ПАУ наиболее распространены индикаторные соотношения ПАУ, рассчитываемые для веществ одной молекулярной массы – изомеров, часть из которых рассматривают как «кинетические», а другие относят к «термодинамическим» (более стабильным) [8]. Однако расчеты этих индексов [4, 5] показали, что анализ отдельных соотношений недостаточно информативен. Более объективны выводы на основе набора коэффициентов, с применением методов многомерного анализа данных. Еще один выход – расчет комплексных показателей происхождения ПАУ на основе концентраций нескольких соединений.

Комплексный индекс на основе соотношения кинетических и термодинамических изомеров ПАУ представляет собой сумму соотношений пар «кинетических» и «термодинамических» изомеров. Под «кинетическими» (менее стабильными) понимаются изомеры с относительно большей теплотой образования, в то время как «термодинамические» изомеры более стабильны (теплота образования минимальна). Так, в паре «фенантрен – антрацен» кинетический индекс

тический изомером – антрацен, термодинамический – фенантрен. Естественным источникам присущи в большей степени стабильные (термодинамические) изомеры, а антропогенные загрязнения обуславливают привнос кинетических изомеров. В нашем случае использован индекс на основе соотношений 8 ПАУ (4 пары изомеров):

$$K_{\text{ПАУ}} = \text{An/ Ph} + \text{Fl/ Py} + \text{BaA/ Chr} + \text{IP/ Bghi},$$

где An – антрацен; Ph – фенантрен; Fl – флуорантен; Py – пирен; BaA – бенз(а)антрацен; Chr – хризен; IP – инденопирен; Bghi – бенз(ghi)перилен.

Статистическими расчетами (метод главных компонент) показана высокая информативность данного индекса на примере 57 проб донных отложений различных регионов мира и различной степени техногенной нагрузки.

Выводы. В отличие от существующих представлений, донных отложениях как депонирующей среде, авторы предлагают рассматривать их как неравновесную геохимическую систему с непрерывным обменом веществом и энергией между компонентами и надсистемой. При интерпретации индикаторных соотношений необходимы коррективы с учетом методов экстракции и определения, характера анализируемой среды, возраста загрязнения, природы источника ПАУ, их концентраций и моделей поведения.

Максимальный эффект идентификации ПАУ в седиментах достигается при использовании комплексных коэффициентов генезиса ПАУ. Предложенный коэффициент позволяет уверенно разделять техногенные и естественные ПАУ, в т.ч. для таких «трудных» сред, как воды.

Список литературы

1. Опекунов А.Ю. Экологическая седиментология: учебное пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2012 – 224 с.
2. Петрова В.И., Литвиненко И.В. и др. Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков восточно-арктического шельфа //Океанология. – 2008. – Т. 48. – №. 2. – С. 215-223.
3. Хаустов А.П. Техногенные системы как феномен самоорганизации материи (на примере загрязнения геологической среды углеводородами)// Литосфера, 2014. №1. – С. 105-116.
4. Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды// Экспозиция. Нефть. Газ. 2014. №4(36). – С. 92-97.
5. Хаустов А.П., Редина М.М. Трансформация нефтепродуктов как источник токсичных загрязнений природных сред// Экология и промышленность России, 2012. № 12. – С. 38-44.
6. Khaustov A.P., Redina M.M. Transformation of Petroleum Products in the Geological Environment Accompanying Changes in Their Bitumen Status// Water Resources. 2014. Vol. 41. No. 7, pp. 854–864.
7. Neff J. M. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. – Elsevier, 2002. – 469 p.
8. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition/ Organic Geochemistry. 2002. Vol. 33, pp. 489–515.

АНТРОПОГЕННЫЕ ЛАНДШАТНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БАССЕЙНАХ РЕК И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО РЕЧНЫХ ВОД

Черногаева Г.М.*, Журавлева Л.Р.**

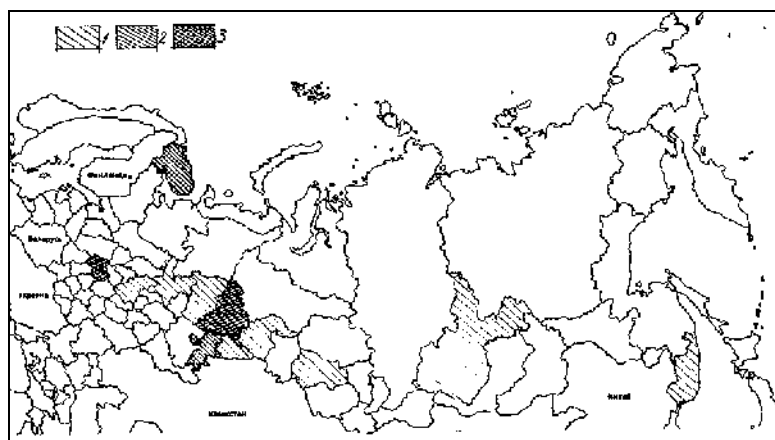
* ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН», Москва, gmchernogaeva@gmail.com

** ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН», Москва, larisa-jl@mail.ru

Многолетние данные исследований антропогенных ландшафтных преобразований водосборов свидетельствуют о том, что приоритетными из них являются урбанизация и распашка земли [7, 8, 9].

В большинстве контрольных створов ниже городов качество воды на протяжении ряда лет, по данным классификации ГХИ, относится к 3 классу качества как «загрязненная» [6]. Практически в каждом Федеральном округе продолжают оставаться наиболее загрязненными водные объекты, характеризующиеся в течение десятилетий как «грязные» и «экстремально грязные»; число таких створов варьирует в пределах 77-87. Ниже городов, как правило, чаще всего наблюдаются случаи высокого (ВЗ) и экстремально-высокого загрязнения (ЭВЗ) [1].

За последние семь лет практически не уменьшается число случаев ВЗ и ЭВЗ. В 2014 г. на территории страны было зафиксировано 2958 случаев ВЗ и ЭВЗ. Экстремально высокие уровни загрязнения поверхностных вод имели место в 611 случаях на 98 водных объектах, а высокие уровни загрязнения в 2347 случаях на 309 водных объектах. В 2014 году высокие уровни загрязнения поверхностных вод были зафиксированы в 49 субъектах Российской Федерации в весенний период. Максимальное количество случаев наблюдается в Центральном и Уральском регионах [2]. Две трети всех зарегистрированных случаев приходится на водные объекты Московской и Свердловской областей, в которых наблюдается самая большая плотность населения, наличие большого числа промышленных и коммунальных предприятий, устойчивая тенденция роста автомобильного транспорта (рисунок 1.).



1-3 – экологическая напряженность: 1 – низкая, 2 – средняя, 3 – высокая

Рисунок 1 - Загрязнение поверхностных вод на урбанизированных территориях субъектов РФ в 2014 году

Следует отметить, что на качество воды на урбанизированных территориях влияют загрязненные атмосферные осадки, сточные воды промышленных и коммунальных предприятий, загрязненный поверхностный сток (ливневка) с непроницаемых площадей, а также санкционированные и несанкционированные свалки.

В России ежегодно образуется (2013 г.) 5153 млн. т. отходов производства и потребления (рисунок 2), выбрасывается в атмосферу от стационарных и передвижных источников 32063 тыс. т. загрязняющих веществ, сбрасывается со сточными водами от стационарных источников 8015,35 тыс. т. основных загрязняющих веществ. [4]. Так или иначе, прямым путем или рассеянным, с водосборов загрязняющие вещества попадают в водные объекты в разных фазах: в твердых, жидких, полужидких и растворенных.

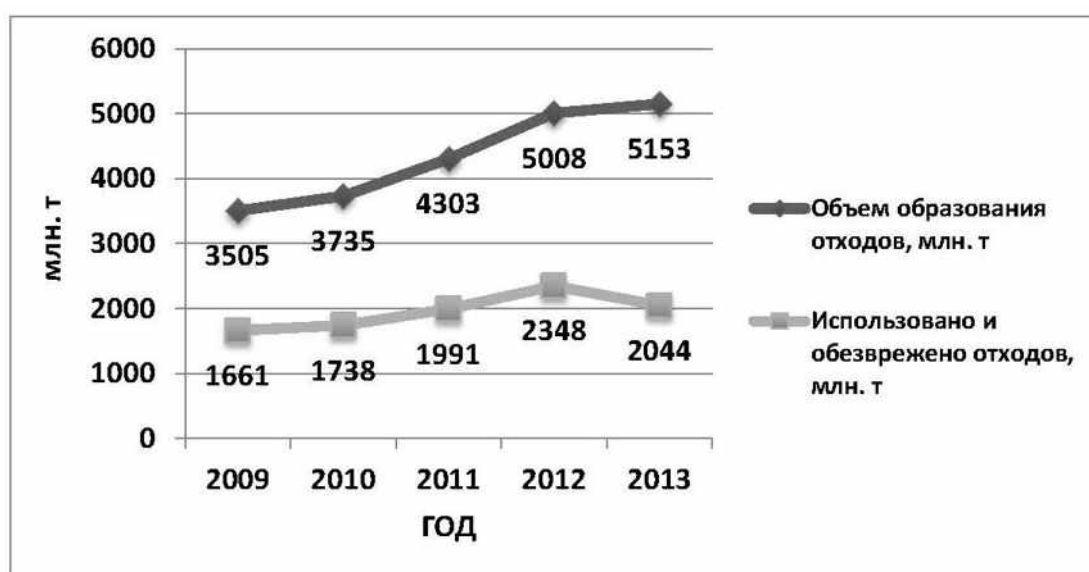
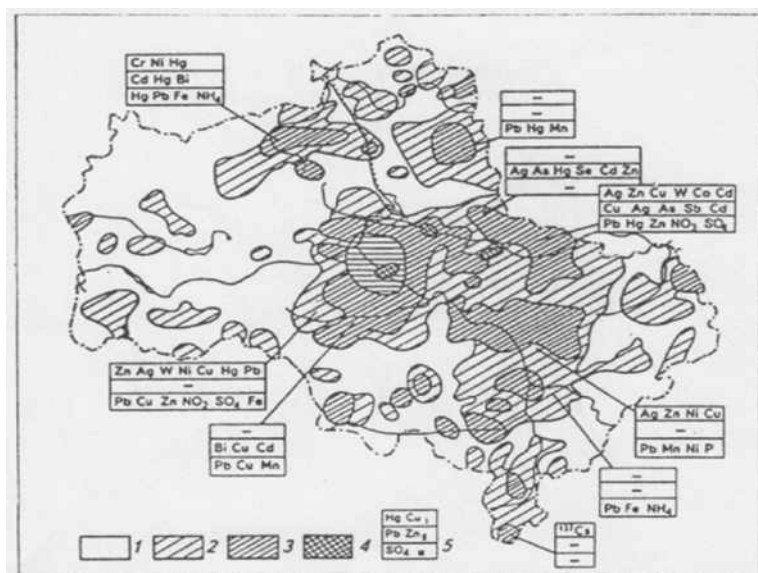


Рисунок 2 - Динамика образования и утилизации отходов в РФ в 2009-2013 гг. [4]

Анализ многолетних данных показывает, что наибольшее количество выбросов, сбросов и отходов отмечается в городах, где проживает более 60 млн. населения. Выбросы промышленных предприятий в атмосферу загрязняют не только территорию города, но также образуют вокруг него ареалы загрязненных почв в радиусе от 1 до 50 км в зависимости от величины города, его промышленного и коммунально-бытового хозяйства, транспортной системы, развитой в городе. Изучение эколого-геохимических условий городов, особенно крупных показало, что в их пределах значительная часть почв и подстилающих пород изменена почти полностью как в геохимическом, так и структурном аспекте (рисунок 3). Ниже городов повышается рН минерализация речного стока, увеличиваются концентрации токсикантов техногенного происхождения.

Помимо трансформации микроэлементного состава почв на урбанизированных территориях, наблюдается также их ожелезнение и карбонатизация (таблица 1).



1-4 – экологическая обстановка: 1 – удовлетворительная, 2 – напряженная, 3 – критическая, 4 – потенциально кризисная; 5 – основные компоненты техногенного загрязнения: I – почв, II – вод и донных отложений, III – атмосферных осадков

Рисунок 3 - Эколого-геохимическая схема Московской области [5].

Таблица 1 - Усредненные характеристики просачивающихся вод из свалок городского бытового мусора через 6-8 лет после закладки на хранение [3].

Показатели	Величины
Значение, pH	6,5-9,0
Сухой остаток, мг/л	20 000
Нерастворимые вещества, мг/л	2 000
Электрическая проводимость (20 ⁰ C), мк См/см	20 000
Неорганические компоненты, мг/л	
Соединения щелочных и щелочноземельных металлов (в расчете на металл)	8 000
Соединения тяжелых металлов (в расчете на металл)	10
Соединения железа (общее Fe)	1 000
NH ₄ ⁺ (в расчете на N)	1 000
SO ₄ ²⁻	1 500
HCO ₃ ⁻	10 000
Органические компоненты, мг/л	
БПК ₅	4 000
ХПК	6 000
Фенол	50
Детергент	50
Вещества, экстрагируемые метиленхлоридом	600
Органические кислоты, отгоняемые с водяным паром (в расчете на уксусную кислоту)	1 000

С каждым годом увеличивается количество свалок, на которых большую часть мусора занимают полимеры. Как известно, все полимерные материалы разлагаются в течение долгих лет. Поэтому утилизация полимерных изделий

является основной проблемой их применения, так как затраты на переработку отходов значительно выше затрат на их захоронение.

Таким образом, влияние урбанизированных территорий на загрязнение речных вод в современных условиях является приоритетным фактором, несмотря на то, что площадь урбанизированных территорий и федеральных трасс по данным ряда исследователей колеблется в пределах 10% от общей площади страны [1].

Как указано выше, существенным фактором ландшафтных преобразований на речных водосборах, кроме урбанизации, является нарушение земель в ходе добычи полезных ископаемых, прокладки трубопроводов, а также распашка земель под сельскохозяйственные нужды.

Если мониторинг сбросов сточных вод и качества пресных вод проводится по стационарным промышленным производствам и очистным сооружениям, то влияние диффузионного стока с поверхности водосборов практически перестало изучаться с 1991 года. Поэтому о роли выноса взвешенных веществ с нарушенных земель, а также части удобрений с сельскохозяйственных земель, мы можем судить только по косвенным данным.

Площадь нарушенных земель в 2013 году составила 723320 га, из них рекультивировано только 74651 га, а площадь сельскохозяйственных земель составляет 386,5 млн. га. Было внесено минеральных удобрений (в пересчете на 100% питательных веществ) всего 1,8 млн. т и 55,7 млн. т органических удобрений. Необходимо отметить, что за последние 6 лет внесение удобрений практически мало изменилось, а земли сельскохозяйственного назначения (рисунок 4) сократились и стали зарастать [4].

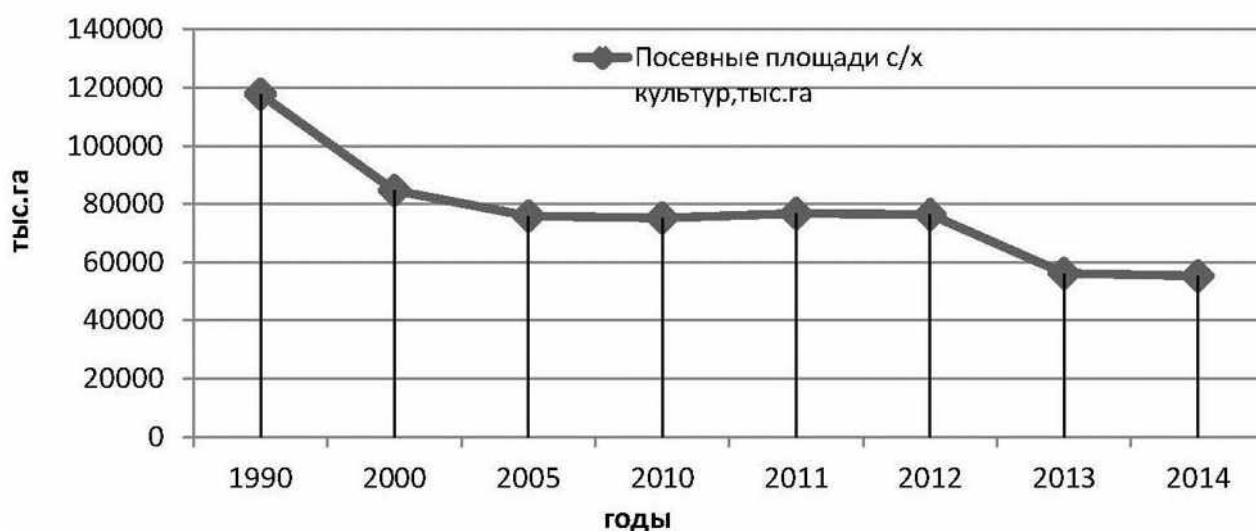


Рисунок 4 - Посевные площади сельскохозяйственных культур в РФ

В 2014 г. участки, почва которых загрязнена пестицидами (выше установленных гигиенических нормативов), были обнаружены на территории 9 субъектов Российской Федерации. Несмотря на запрет применения препаратов ДДТ в 70-х годах, до сих пор загрязнение почв этим персистентным инсектицидом на территории России отмечается наиболее часто. Также на отдельных участках было зафиксировано загрязнение почв гексахлораном (ГХЦГ), гексахлорбензолом (ГХБ), трифлуралином, далапоном, трихлорацетатом натрия

(ТХАН), триазиновыми гербицидами. Так же, как и в 2013 г., не было выявлено превышений норматива содержания 2,4-Д в почве (в 2012 г. загрязненные 2,4-Д почвы составляли 1,25 % от обследованной площади, в 2011 г. – 0,14 %; в 2010 г. и 2009 г. – по 1,4 %). Такие колебания обусловлены широким применением этого гербицида в сельскохозяйственном производстве, относительно малым периодом его полураспада в почве (от 7 до 31 суток) и сильной миграционной способностью [1].

Загрязненные участки почв пестицидами выявляются на территории Российской Федерации ежегодно, при этом наблюдается тенденция снижения доли загрязненных почв.

Что касается загрязнения почв нитратами и сульфатами, то по данным мониторинга, в целом наблюдается тенденция к уменьшению их концентраций в почвах или сохранению их на уровне содержания за последние пять лет.

Таким образом, в настоящее время актуальным является изучение загрязненного диффузионного поверхностного стока с территорий водосборов. Глобальное значение приобретает проблема мусорного захламления водных объектов отходами полимерного производства. Проблема, которая в настоящее время практически не изучается.

Список литературы

1. Ежегодник. Обзоры состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2010-2014 гг. Росгидромет. 215 с.
2. Журавлева Л.Р. Водные объекты с наибольшими уровнями загрязнения, аварийные ситуации. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2014 год. Ежегодное издание. Росгидромет, 2015. С. 143-146.
3. Корте Ф., Бахалдин М., Клайн В., Лайа П. 1997. Экологическая химия. Основы концепции. М.: Мир. 395 с.
4. Охрана окружающей среды в России.: Стат. сб./Росстат. 2014 М., 2015. 78 с.
5. Трансформация экологических функций литосферы в эпоху техногенеза. /Под ред. В.Т. Трофимова. Неправительственный экологический фонд им. В.И. Вернадского. 2006. М.: Издательский дом «Ноосфера». 471 с.
6. РД 52.24643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. СПб: Гидрометеиздат, 2002.. 50 с.
7. Черногаева Г.М., Клименко О.А. и др. Временные методические рекомендации по прогнозированию химического состава поверхностных вод с учетом перераспределения стока. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 56 с.
8. Chernogaeva G., Koronkevich N., Zaitseva I. Modern Tendencies human impact on Water resources of Russia International Conference on World Water-Resources of the 21 st Century. 1998. Paris: UNESCO - P. 225-231.
9. Черногаева Г.М., Кузьмич В.Н., Бердников С.В. Оценка антропогенной нагрузки на водные объекты по химическим веществам //Метеорология и гидрология. 2002, № 4. С. 34-37.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УЧЕТА ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ ОЦЕНКЕ ПРОСТРАНСТВЕННО ВРЕМЕННОЙ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕЧНЫХ ВОД

Шелутко В.А., Урусова Е.С.

*Российский государственный гидрометеорологический университет,
Санкт-Петербург, shelutko@rshu.ru*

В последние годы постоянно возрастает интерес к проблемам прикладной экологии и охраны окружающей среды. Это обусловлено, с одной стороны, практической значимостью решаемых задач, а, с другой стороны, наличием постоянно возрастающего объема экспериментальных данных, требующих глубокого теоретического осмысления на основе современных методов системного анализа.

Одной из центральных проблем прикладной экологии является проблема мониторинга состояния среды в условиях урбанизированных территорий и оценка тенденций изменения качества природной среды в районах с высокой антропогенной нагрузкой. Этим вопросам в последнее время уделяется повышенное внимание исследователей как в нашей стране, так и за рубежом.

Целью представляемых исследований является анализ влияния особенностей гидроэкологической информации на объективность и точность определения качества воды в реках и водоемах.

Современные методы оценки качества поверхностных вод по данным гидрохимических наблюдений основываются на следующих теоретических положениях [2]:

1. Временные последовательности значений измеренных концентраций в каждом данном пункте наблюдений описываются математической моделью в виде ряда значений случайной величины;
2. Эти последовательности являются стационарными, регулярными и однородными. Последнее означает, что все части каждого ряда принадлежат одной генеральной совокупности.

Основанная на этих положениях практика обобщения гидрохимических данных, в частности расчет средних годовых концентраций содержащихся в воде веществ, получила широкое распространение и в большинстве случаев неукоснительно используется в различных исследованиях, публикуемых, в том числе, в официальных изданиях.

Вместе с тем, в последние годы выявилось, что на основе этих методов могут быть получены противоречивые результаты, не имеющие какого либо то физического объяснения.. Можно отметить, например, отрицательное приращение средних годовых концентраций биогенных веществ и тяжелых металлов в стоке р. Невы в пределах г. Санкт-Петербурга. Консультации со многими специалистами, так и не дали убедительного объяснения этому факту. Впоследствии такое же отрицательное приращение получилось по содержанию некоторых тяжелых металлов в воде р. Великая в пределах г. Псков. Учитывая эти об-

стоятельства, возникла необходимость в проверке правильности самих теоретических положений, на основе которых производились расчеты средних годовых концентраций. В результате к настоящему времени установлен ряд особенностей рядов первичных данных гидрохимических наблюдений, которые не укладываются в рамки принятых положений [2].

Во-первых, число измерений концентраций содержащихся в воде веществ в год в каждом пункте наблюдений менялось в течение всего периода наблюдений от 2-3 до 7-12. Следовательно, исходные ряды данных наблюдений являются неоднородными по числу наблюдений в год.

Во вторых, значения измеренных концентраций в значительной степени зависят от расходов воды в период отбора проб и, следовательно, являются неоднородными по условиям своего формирования. В связи с этим было показано [2], что расчет средних годовых концентраций путем осреднения измеренных за год значений концентраций, как это чаще всего делается в настоящее время, возможен только в том случае, если расходы воды при отборе проб остаются одинаковыми.

В третьих, даты отбора проб на химанализ назначаются зачастую достаточно произвольно или ориентируясь на фазы гидрологического режима. Поэтому возможные интервалы между измерениями могут достигать и 12 дней и двух и трех месяцев. Таким образом, исходные ряды данных наблюдений являются не эквидистентными, то есть измерения освещают разные периоды времени. Это означает, что расчет каких либо средних величин путем простого арифметического осреднения невозможен [2,1].

В четвертых, обычно в исследованиях загрязнения речной сети наибольшее внимание уделяется анализу средних значений показателей экологического состояния окружающей среды [3]. При этом, не учитываются, или учитываются в недостаточной степени, возможные отклонения действительных значений показателей от их средних значений. Между тем именно эти отклонения определяют возможные экстремальные значения, вызванные неблагоприятным сочетанием различного рода антропогенных и естественных факторов, и представляют часто не меньший, а может быть и больший практический интерес, чем осредненные характеристики. Действительно, практическая значимость изменений средних значений характеристик экологического состояния может и, как правило, проявляется в многолетней перспективе, когда еще есть возможность принятия мер по обеспечению экологической безопасности. В отличие от этого экстремальные значения характеристик экологического состояния, связанные с загрязнением природной среды, чаще всего проявляются немедленно и нередко сказываются в изменении общей экологической ситуации, как минимум, на ближайшую перспективу. Именно эти резкие отклонения характеристик экологического состояния от среднего значения часто определяют экологическую безопасность не только в каком-то микрорайоне, но и на больших территориях, включающих целые регионы.

В данной работе представляются результаты исследований по учету указанных особенностей гидрохимической информации. Показывается, что не учет

этих особенностей гидрохимической информации часто приводит к серьезным ошибкам в расчетах и оценке экологического состояния водных объектов.

Так, анализ влияния изменений числа измерений в год на расчеты средних годовых концентраций показал, что это влияние очень существенно. Например, отклонения средних годовых концентраций, рассчитанных по 4 пробам в год, взятым в фактические даты отбора проб по четырехсрочным наблюдениям, от средних годовых концентраций рассчитанных в тот же год по 12 пробам составили от -68 до 65% [2, 4].

Неучет расходов воды при расчетах средних годовых концентраций тяжелых металлов, например, по данным наблюдений на р. Великой может привести к ошибкам от -60 до 500 % [2, 4].

Неучет неэквидистентности исходных рядов концентраций по данным наших исследований приводит к погрешностям в 60 – 80 %, а нередко и больше [1].

При оценке и расчете химического загрязнения необходимо проводить декомпозицию данных наблюдений на две составляющие, определяющие состояние водных объектов в условиях регулярного и постоянного антропогенного воздействия и в аварийных условиях. Включение в общий ряд наблюдений выбросов может привести к весьма существенному преувеличению объемов годового стока содержащихся в воде веществ и их вариации. Ввиду недостаточного объема информации о выбросах концентраций загрязняющих веществ, анализ и расчет выбросов необходимо производить путем объединения выбросов по предлагаемой методике.

В данной работе приводятся авторские методы учета указанных обстоятельств. В том числе приводится комплексная методика оценки средних годовых концентраций и объемов годового стока растворенных веществ с учетом водности и неэквидистентности геоэкологической информации.

При проведении исследований использовались материалы стационарных наблюдений Северо-Западного УГМС с 1969 по 2008 г. за на реках Великая, Луга, Нева и притоках Невы.

Список литературы

1. Смыжова Е.С. Оценка стока биогенных веществ с учетом особенностей гидрохимической информации (на примере реки Великой): дисс. ... канд. геогр. наук (25.00.36 – Геоэкология) / Елена Сергеевна Смыжова; рук.работы; РГГМУ. – СПб, 2010.
2. Шелутко В.А. Смыжова Е.С. Динамика тока биогенных веществ по реке Великая в Псковско-Чудское озеро. Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета № 13.–СПб.: изд. РГГМУ, 2010.
3. Шелутко В.А. Оценка экстремальных уровней загрязнения речной сети урбанизированных территорий. Вопросы прикладной экологии : Сб. науч. трудов. СПб. 2003.
4. Шелутко В.А., Колесникова Е.В. Анализ погрешностей расчёта средних годовых концентраций загрязняющих веществ в реках за счёт неучёта водности // Вестник СПбГУ. Серия 7. вып. 3. СПб. 2008.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГИДРОБИОНТОВ СЕВЕРНОГО БАЙКАЛА

Якунина О.В., Матвеев А.А.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi@aaanet.ru

Интенсивное освоение территории северной части бассейна озера Байкал последние 40-50 лет привело к необходимости усиления контроля состояния гидробиологических характеристик прибрежных вод и устьевых участков впадающих в озеро рек.

С 1981 г. ФГБУ «Гидрохимический институт», Иркутское и Забайкальское УГМС осуществляют комплексные наблюдения в данном районе на 17-ти прибрежных станциях на участке от м. Котельниковский до устья р. Томпуда, 4-х станциях центрального разреза и в замыкающих створах рек Рель, Тья, Кичера, Верхняя Ангара, Томпуда. Съёмки включают гидрохимические, гидробиологические и геохимические наблюдения в период открытой воды (весна, осень). С 1981 г. проведено 50 съёмок. В статье рассматривается период 2002-2014 гг., в который проведено 13 съёмок. Гидробиологический контроль осуществляют по бактерио-, фито-, зоопланктону в 0,5-50 м слое водной толщи, в донных отложениях по бактерио-, зообентосу. Определение видового состава, численности и биомассы гидробионтов проводят по общепринятым методикам [4, 5]. Обобщенные характеристики оценки состояния гидробиоценоза опубликованы в изданиях Росгидромета [2, 3, 6] и Государственных докладах «О состоянии озера Байкал в 2003-2014 гг.» [1].

Многолетний комплексный мониторинг природных вод бассейна озера Байкал свидетельствует о чувствительности метода определения развития отдельных видов микрофлоры, особенно в сочетании с анализом других гидробиологических характеристик. Определение численности групп бактерий: гетеротрофов, углеводород-, фенолоксиляющих в устьевых участках пяти северных реки и на приустьевых участках озера показали рост уровня загрязнения вод. Отмечены существенные меж-, внутрисезонные и пространственные различия и изменения, которые в сочетании с другими контролируемыми показателями планктонного сообщества, указывают на влияние загрязняющих веществ и состояние трофности контролируемых районов. По наблюдениям за 30-ти летний период определена динамика изменений гидробиологических характеристик наиболее заметная по микрофлоре и зоопланктону.

Бактериопланктон. В 2002-2014 гг. по результатам контроля всех станций контроля колебания численности гетеротрофов в устьевых створах рек находились в пределах 134 – 8145 кл/мл, в 1983-85 гг.: 16 – 741 кл/мл, среднемноголетние значения численности, соответственно, в интервалах 117 – 3938 и 112 – 477 кл/мл. Обобщенные данные численности гетеротрофов в теплый период в поверхностном слое воды показывают рост в 3 – 19 раз. В 2014 г. наиболее высокие показатели отмечены в водах рек Тья, Кичера, Верхняя Ангара и Томпа – в 4-5 раз выше уровня 1983-85 гг.

Многолетние наблюдения за численностью гетеротрофных бактерий в устьях 5 северных рек показали, что наиболее загрязненными являются воды

рек Тья, Кичера, Верхняя Ангара. В 2002-2007 гг. среднемноголетняя численность гетеротрофов в воде рек составила: в Тье 1728 кл/мл, Кичере 3938 кл/мл, Верхней Ангаре 3518 кл/мл. Численность углеводородокисляющих бактерий в реках изменялась от 10 до 1 тыс. кл/мл, фенолоокисляющих - доходила до 150 кл/мл. В отдельные годы повышенную численность гетеротрофов отмечали в водах р. Томпуда.

Данные по микрофлоре на станциях, отдаленных на 1 км от устьев рек свидетельствуют о некотором снижении влияния загрязнения. Особенно следует отметить сохраняющийся уровень различия гидробиологических характеристик вод у западного и восточного побережья. В большинстве случаев контроля уровень загрязненности у западного берега выше.

В 2014 г. средняя численность гетеротрофов у западного берега была максимальной за весь период наблюдений – 1334 кл/мл, в 2 раза выше, чем у восточного берега – 621 кл/мл. В центральной части озера средняя численность гетеротрофов составляла 787 кл/мл, т. е. пространственно загрязнение растет в западной части акватории северного Байкала.

Негативное влияние водного стока рек и атмосферных выпадений на воды озера подтверждается высокими значениями численности углеводород- и фенолоокисляющих бактерий. В замыкающих створах рек в 2002-2014 гг. указанные виды микроорганизмов присутствовали в концентрациях от 10 до 1 тыс. кл/мл и 5-150 кл/мл соответственно.

Внутригодовой контроль микробиологических показателей выявляет особенности влияния загрязняющих веществ. В период весенней гомотермии, при низких температурах воды, микрофлора имеет в 2-4 раза выше численность, чем осенью.

Бактериобентос. Контроль состояния донных отложений по микрофлоре проводили на 17 прибрежных станциях на глубинах 13-260 м.

По многолетним данным численность бактериобентоса подвержена меньшим изменениям, чем бактериопланктона и более стабильна. Уровень загрязненности донных отложений западной прибрежной зоны так же, как водной толщи в 2 раза выше, чем восточной.

В июле 2014 г. средняя численность гетеротрофов равнялась 18 тыс. кл/1г вл.ила. У западного берега этот показатель составлял 20 тыс. кл/1г вл.ила и был в 2 раза выше, чем в восточной прибрежной зоне – 11 тыс. кл/1г вл.ила. Численность углеводородокисляющих бактерий в западном прибрежном районе на отдельных станциях доходила до 100 тыс. кл/1г вл.ила, при среднем значении 10 тыс. кл/1г вл.ила, в - этот показатель был на порядок ниже. Фенолоокисляющие бактерии были обнаружены на 14 станциях, из 17, их численность у западного берега была в 3 раза выше, чем у восточного (0,9 против 0,3 тыс. кл/1г вл.ила).

В сентябре 2014 года средняя численность гетеротрофов была в 1,7 раза выше, чем в июле и составила 31 тыс. кл/1г вл.ила. В западной прибрежной зоне средняя численность гетеротрофов равнялась 33 тыс. кл/1г вл.ила, т.е. была в 1,4 раза выше, чем в восточной прибрежной зоне (24 тыс. кл/1г вл.ила). Численность углеводородокисляющих бактерий оставалась одинаковой в за-

падной и в восточной прибрежных зонах, ее среднее значение было 10 тыс. кл/1г вл. ила. Фенолоксиляющие бактерии были обнаружены на 10 обследованных станциях наблюдений, в интервале численности от 0 до 1,6 тыс. кл/1г вл.ила, при среднем значении 0,3 тыс. кл/1г вл.ила.

Фитопланктон. В 2002-2007 гг. основу доминантного комплекса составляли обычные для Байкала мелкоклеточные виды *Chrysoidalis peritaphnera*, *Chroomonas acuta*, *Monoraphidium arcuatum* развивающиеся в массе по всей обследованной акватории озера. На отдельных станциях их дополняли мелкие центрические *Cyclotella*, *Stephanodiscus*. Динофитовая *Gymnodinium baicalensis* var. *minor* - эндемик Байкала встречалась единично во всех пробах, где ее численность доходила до 6 %.

Численность фитопланктона в озере подвержена многолетним естественным колебаниям и не всегда может служить хорошим показателем для сравнения. Многолетние данные показывают, что его численность, как и бактериопланктона, в западной прибрежной зоне в 1,5-5 раз выше, чем в восточной. Самую низкую численность фитопланктона отмечали на центральных станциях, в разные годы она составляла от 8 до 604 тыс. кл/л. По многолетним данным наиболее загрязненными по численности фитопланктона являются участки озера, примыкающие к устьям рек Рель, Тья, Кичера, Верхняя Ангара.

В исследованном районе озера за два сезона наблюдений в 2014 г. средние значения численности и биомассы фитопланктона равнялись 1127 тыс.кл/л и 169 мг/м³.

Летом численность фитопланктона в западной и восточной прибрежной зонах отличалась незначительно и составила 1658 тыс.кл/л и 1346 тыс.кл/л соответственно. Однако, биомасса фитопланктона в восточной прибрежной зоне была в 4 раза выше, чем в западной. В центральной части озера численность и биомасса фитопланктона оставались наименьшими и равнялись 81 тыс.кл/л и 93 мг/м³ соответственно.

Альгоценоз был представлен 94 видами водорослей. Основу доминантного комплекса составляли обычные для Байкала виды водорослей, массово развивавшиеся на всей обследованной территории: золотистая водоросль *Chrysoidalis peritaphnera* с массовой долей до 47 %, криптофитовая *Chroomonas acuta* – до 42 % и зеленая *Monoraphidium arcuatum* – до 35 % отмечающиеся повсеместно. Вдоль западного берега активно развивались синезеленые водоросли р. *Anabaena*, массовая доля которых, на отдельных станциях составляла 60 %. Представителей этого рода водорослей находили на реперных станциях, где их массовая доля была от 4 до 13 %. В восточной прибрежной зоне представители р. *Anabaena* отмечены не были.

Осенью 2014 г. произошло уменьшение средней численности фитопланктона в сравнении с летом в 2 раза до 806 тыс.кл/л, а биомасса осталась на уровне летних значений, составляя 158 мг/м³. Наибольшее развитие фитопланктона наблюдали в центральной части озера, где его численность равнялась 1127 тыс.кл/л, а биомасса водорослей была наибольшей в западной прибрежной зоне 185 мг/м³. Наименьшие значения численности и биомассы отмечали в восточной прибрежной зоне, где они составляли 352 тыс.кл/л и 106 мг/м³ соответственно.

В этот период доминантный комплекс водорослей был аналогичен июльскому и был представлен 24 видами. Лидировали *Chrysidalis peritaphnera* (тип Chrysophyta) до 73 % от общей численности фитопланктона и *Chroomonas acuta* (тип Cryptophyta) до 57 %, которые наблюдали в воде, отобранной на всех станциях. *Monoraphidium arcuatum* (тип Chlorophyta) составлял до 29 % от общей численности фитопланктона и отмечался на всех станциях в центральной части озера и восточной прибрежной зоне, в западной прибрежной зоне он был отмечен на 50 % обследованных станций.

В июле и сентябре 2014 г. в пробах зоопланктона, отобранных вдоль западной прибрежной зоны, была обнаружена зеленая нитчатая водоросль – обитатель обрастаний *Spirogyra* sp. нетипичная для открытого Байкала. В пробы фитопланктона водоросль не попала из-за малого объема воды, который отбирается для определения показателей фитопланктона (делается сливная проба по 200 мл с 5-ти горизонтов).

Зоопланктон. Видовой состав зоопланктона в северной части озера несколько богаче, чем в районе южного Байкала. Здесь в 2007-2014 гг. помимо доминирующего вида *Epischura baicalensis* отмечали 6-8 постоянно встречающихся видов *Cladocera*, 4-6 видов *Copepoda*, 10-18 видов *Rotatoria*. Биомасса и численность зоопланктона в западной прибрежной зоне были в 1,5 раза выше, чем в восточной. В отдельные сезоны эти показатели были одинаковыми как в центральной части озера, так и в западной прибрежной зоне.

В составе зоопланктона за два сезона наблюдений 2014 года средние значения общей численности и биомассы составляли 27 тыс. экз./м³ и 403 мг/м³.

В июле по численности и биомассе доминировали группы *Calanoida*, где преобладал веслоногий рачок *Epischura baicalensis* и *Rotifera*, в которой были многочисленны коловратки *Conochilus unicornis*, *Keratella quadrata*, *Kellicottia longispina*, *Filinia terminalis*. Среднее значение численности и биомассы зоопланктона равнялось 46 тыс. экз./м³ и 578 мг/м³ соответственно. Наиболее высокие значения этих показателей отмечали в западной прибрежной зоне 53 тыс. экз./м³ и 625 мг/м³, наименьшие - в центральной части озера 31 тыс. экз./м³ и 478 мг/м³ соответственно.

Осенью в зоопланктонном сообществе доминировали по численности группы *Calanoida* и *Cladocera*. Среди *Calanoida*, как и летом, преобладали веслоногие рачки *Epischura baicalensis*, в группе *Cladocera* - *Daphia longispina* и *Daphnia galeata*. Средние показатели численности и биомассы уменьшились в сравнении с летом в 6 и 3 раза и составили 8 тыс. экз./м³ и 220 мг/м³ соответственно. Наиболее высокими - были в западной прибрежной зоне и центральной части озера, где их значения равнялись 10 тыс. экз./м³ 299 мг/м³ и 8 тыс. экз./м³ 159 мг/м³. Самыми низкими численность и биомасса оставались на станциях, расположенных в восточной прибрежной зоне – 2 тыс. экз./м³ и 45 мг/м³.

Зообентос. В 2002- 2014 гг. контроль состояния зообентоса проводился на глубинах 13-260 м. В составе зообентоса в обследованном районе обнаружено 7 таксономических групп: хирономиды, олигохеты, амфиподы, моллюски, нематоды, турбеллярии, полихеты. Наиболее разнообразна в видовом отношении группа амфипод, в которой обнаружено до 27 видов. В 2002-2007 гг. по численности доминировали олигохеты, составляя 82 % и амфиподы - 5 % от общей

численности зообентоса. В 2014 г. на долю олигохет приходилось 51 % от общей численности зообентоса, вторыми по численности были полихеты 35 %.

В 2014 году средняя численность зообентоса составляла 10739 экз./м², что в 1,5 раза выше значений 2002-2007 гг., а биомасса равнялась 12 мг/м², оставаясь на уровне значений 2002-2007г. Численность и биомасса (11753 экз./м², 14 мг/м²) зообентоса в западной прибрежной зоне были выше, чем в восточной (7950 экз./м², 6 мг/м²).

Доминирующее положение в составе зообентоса по всему исследованному полигону занимали олигохеты и полихеты. В литорали наиболее высокой была численность полихет, составляя 53 % от общей численности, а по биомассе лидировали олигохеты 57 % от общей биомассы. В супраабиссали по численности и биомассе доминировали олигохеты 84 и 70 % соответственно. В западной прибрежной зоне олигохетный индекс составил 69 % и был выше, чем в восточной (67 %). В последние годы наблюдали некоторое снижение величины олигохетного индекса. По сравнению с 2007 г. его значение уменьшилось в 2014 г. в 1,2 раза. Но олигохетный индекс остается достаточно высоким – 68 %, что позволяет отнести описываемый район озера к «загрязненному».

В исследованном районе озера наиболее часто встречали гаммарид родов *Micrurus* (до 31 % численности амфипод), *Pseudomicrurus* и *Plesiogammarus* (до 6,5 %). На станциях, расположенных в 0,5 км от устьев рек Кичера, Тья численность гаммарид была выше в 3 и 11 раз соответственно, чем на станциях, расположенных в 1 км.

В 2014 г. моллюски обнаружены на 8 из 15 отобранных станций (53 %), в 2007 г. встречаемость моллюсков была – 50 %. Малакофауна представлена двумя классами *Gastropoda* и *Bivalvia*. Наиболее многочисленны, как и прежде, были представители класса *Bivalvia*, их суммарная численность равнялась 1600 экз./м², что составляет 77 % от общего количества обнаруженных моллюсков и отмечалась на станции, расположенной в приустьевом участке р. Кичера. Количество моллюсков, обнаруженных на исследованном полигоне в 2014 г. увеличилось в 2,5 раза и было равно 2080 экз./м². В 2007 г. эта величина равнялась 805 экз./м².

В 2007, 2013-14 гг. моллюсков встречали в основном на станциях западной прибрежной зоны. Их наибольшую численность отмечали в приустьевом участке р. Кичера. На станциях, расположенных в приустьевых участках рек Тья и Верхняя Ангара моллюски в последние годы не обнаружены.

Наблюдения за состоянием фитопланктона и зообентоса в водах и донных отложениях рек Тья и Верхняя Ангара проводят регулярно в весенне-летний сезон. За период с 2002 по 2014 гг. проведено 40 съемок.

В водах двух створов реки Тья в описываемый период обнаружено 26 видов водорослей. Доминирующее положение занимают диатомовые – характерные для быстротекущих водотоков, массовая доля некоторых групп водорослей доходила в отдельные годы до 46 % от численности фитопланктона. В различные годы лидирующее положение занимали представители родов *Achnantes*, *Navicula*, *Gomphonema*, *Diatoma*, *Ceratoneis*, *Cymbella*. Зеленые и сине-зеленые водоросли находили в отдельные месяцы наблюдений. Как пра-

вило, это были единичные представители этих групп водорослей, но их массовая доля в составе фитопланктона в отдельные месяцы составляла до 86 % от численности фитопланктона.

Среднегодовое значение за 2002-2014 гг. численности и биомассы фитопланктона в фоновом створе, расположенном 0,8 км выше г. Северобайкальск, равнялись 112 тыс. кл/л и 57 мг/м³ соответственно. Для контрольного створа, расположенного 1 км ниже г. Северобайкальск, эти значения были выше и составили 139 тыс. кл/л и 92 мг/м³ соответственно.

В 2002-2006 гг. индекс сапробности составлял для фоновых створов 1,38, а для контрольного створа 1,46 балла. В 2014 г. эти значения снизились до 1,30 и 1,28 баллов соответственно. В целом за описываемый период годовые значения индекса сапробности находятся в пределах многолетних колебаний и позволяют отнести воды реки к «условно чистым».

В водах реки Верхняя Ангара в 2002-2014 гг. обнаружено 43 вида водорослей. Доминирующее положение, как в воде р. Тья, занимают диатомовые водоросли. В различные годы лидирующее положение занимали представители родов *Cyclotella*, *Navicula*, *Diatoma*, *Nitzschia*, *Cymbella*, *Fragilaria*. Массовая доля отдельных видов составляла 69 % от численности фитопланктона. Зеленые водоросли с массовой долей до 29 % и золотистые с массовой долей до 7 % от численности фитопланктона находили в отдельные месяцы съемок. Сине-зеленые водоросли за описываемый период не обнаружены.

Среднегодовое значение численности и биомассы фитопланктона в р. Верхняя Ангара составляли 298 тыс. кл/л и 123 мг/м³ соответственно, что выше, чем в р. Тья по численности в 2,4 и по биомассе 1,6 раз. Среднегодовое значение индекса сапробности в 2002-14 гг. равнялось 1,72 балла, что позволяет отнести воды реки к «условно загрязненным».

Отбор проб зообентоса проводился только в реке Тья одновременно с отбором проб на фитопланктон. Пробы зообентоса отбирали с глубины 0,5 м. Донные отложения в фоновом створе были представлены грубозернистыми фракциями, которые включают в себя песок и гальку, в контрольном створе - заиленным песком с примесью камней. В составе зообентоса в основном преобладали веснянки (pp. *Paragnetina*, *Arcinopterix*, *Haploperla*), ручейники (pp. *Apatania*, *Agapetus*), поденки (pp. *Heptagenia*, *Baetis*, *Cinigmula*, *Epeorus*), хирономиды (п.с. *Orthocladiinae*).

Среднегодовое значение численности и биомассы зообентоса в фоновом створе были 131 экз./м² и 0,8 г/м² соответственно. В контрольном створе эти показатели были выше в 1,5 и 2,2 раза, чем в фоновом, составляя 190 экз./м² и 1,79 г/м². Биотический индекс Вудивиса в фоновом створе изменялся от 2 до 8, а в контрольном створе от 5 до 7 баллов, что характерно для «умеренно чистых» и «умеренно загрязненных» водотоков.

По контролируемым наблюдательной сетью Росгидромета показателям влияние антропогенного фактора отмечается на устьевых и предустьевых участках озера. В большей мере влияние прослеживали по численности бактерио- и фитопланктона, а так же биомассе зоопланктона. Наблюдали различия в видовом составе.

В число основных загрязнителей входят воды рек Тья, Кичера, Верхняя Ангара, а в отдельные годы Рель и Томпуда. Наиболее загрязненными являются участки побережья озера, примыкающие к устьям этих рек.

В нижнем течении воды р. Тья по величине индекса сапробности относятся к «условно чистым», а воды р. Верхняя Ангара к «условно загрязненным».

Воды вдоль западной прибрежной полосы подвержены большому воздействию загрязняющих веществ. Здесь наблюдаются более высокие показатели численности и биомассы гидробионтов.

Среднегодовые показатели количественного развития гетеротрофных бактерий в поверхностном слое вод озера в 2002-2014 гг. увеличились в сравнении с 1981-1985 гг. в 5-8 раз, что в частности подтверждается данными гидрохимических наблюдений за уровнем загрязненности водного стока северных рек.

Донные отложения западной прибрежной зоны, так же как и водная толща, загрязнены сильнее за счет поступления органического вещества, чем восточной прибрежной зоны. Увеличение численности и биомассы зообентоса за счет видов с высокой экологической валентностью относит донные отложения северной части озера по величине олигохетного индекса (68 %) к категории «загрязненные».

Список литературы

1. Государственный доклад. «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране». М. 2003-2013 гг.
2. Гидробиологические исследования северного Байкала. ГХМ., т. СХП., 1992. С. 50-81.
3. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации». Глава 9. С-П. Гидрометеиздат. 2002-2013 гг.
4. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология организмов пресных водоемов. Л.: Наука., 1974. 194 с.
5. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. Под ред. Абакумова В.А. С-П.: Гидрометеиздат, 1992. 318 с.
6. Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России. Материалы научно-практической конференции. г. Азов, 8-10 июня 2009 г. Ч. 2. Росов-на-Дону. 2009. С. 230-234.

Раздел 8

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИВОДОЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ

ОТКЛИК ФИТОПЛАНКТОНА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ КАДМИЕМ В НАТУРНОМ МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Бакаева Е.Н.^{1,2,3}, Черникова Г.Г.^{1,2}, Тарадайко М.Н.³

¹ИВП РАН, Гидрохимический отдел, Ростов-на-Дону, rotaria@mail.ru

²ФГБУ "Гидрохимический институт", г. Ростов-на-Дону

³ИНоЗ, Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, marusi_2010@mail.ru

Одним из наиболее распространенных загрязнителей окружающей среды являются соединения тяжелых металлов (ТМ) [9]. Ежегодно происходит увеличение поступления ТМ, в частности кадмия, в естественные биологические циклы. Это приводит к нарушению постоянства элементного состава природной среды, которое является дестабилизирующим фактором функционирования биологических систем [3].

Действие ТМ на гидробионтов зависит от многих факторов: температуры, содержания кислорода, величины рН, жесткости воды [5] и формы, в которой он находится. Кадмий наиболее токсичен для гидробионтов в свободной ионной форме. Также следует отметить, что в слабощелочных водах с высоким показателем жесткости кадмий вступая в реакцию с солями кальция, образует нерастворимый осадок, и его токсичность уменьшается в несколько раз [2].

Как правило, в исследованиях, связанных с изучением влияния ионов ТМ, рассматривается их непосредственное действие на те или иные процессы, оставляя без внимания такой важный аспект, как состояние растительных организмов в период последствий [4]. Для анализа реакции фитопланктона на воздействие токсикантов необходим выбор показателей, наиболее адекватно отражающих их отклик на воздействие загрязнителя. Таковым является, прежде всего, пигментный состав. В частности наиболее показательный из них - хлорофилл «а». При сопоставлении данных по пигментному составу и структурно-функциональным показателям, появляется возможность выявления наиболее полной картины отклика фитопланктона.

В данной работе используются материалы, полученные при проведении натурного эксперимента по моделированию загрязнения водных экосистем кадмием в ФГБУ «Гидрохимический институт». Объектом исследования служили модельные экосистемы – мезокосмы, установленные в рыбоводном пруду, заполняемом водами р. Дон.

Целью настоящей работы является анализ отклика фитопланктона на загрязнение кадмием с использованием данных о структурно-функциональных показателях фитопланктона и показателю хлорофилл «а» при воздействии ионов кадмия и в восстановительный период. Для осуществления поставленной цели был проведен анализ информации о влиянии кадмия на гидробионтов, составлена схема эксперимента, произведен отбор проб фитопланктона и произведена их камеральная обработка. При этом использовались методы натурного

моделирования загрязнения, гидробиологический анализ фитопланктона [1], метод определения концентрации хлорофилла «а» [7], и также произведена статистическая обработка результатов.

Эксперимент длился 25 суток. В работе представлены данные по 4 мезокосмам (М), один из них - контрольный без добавления кадмия. В три мезокосма вносили однократно различные концентрации кадмия. Мезокосмы представляют собой конструкцию цилиндрической формы из полиэтилена. Одним концом они закреплялись у дна водоема, второй устанавливался на поплавках над поверхностью.

Схема загрязнения кадмием приведена в таблице. ПДК для кадмия в воде рыбохозяйственных водоемов составляет 0,005 мг/л [6].

Таблица - Схема эксперимента (ПДК р/х =0,005 мг/л)

№№ мезокосма	Внесенные концентрации кадмия	Примечания
Фон	-	Материнская экосистема
М1	0 ПДК	Контрольный мезокосм
М2	50 ПДК	Однократное внесение
М3	100 ПДК	Однократное внесение
М4	150 ПДК	Однократное внесение

В период проведения эксперимента температура воздуха колебалась в пределах 16,6-35,6°С, воды - 20-24 °С, значения рН - 7,7-8,6.

Следует отметить, что по аналитическим данным на третьи сутки эксперимента концентрация кадмия в мезокосмах были очень низки.

В целом динамика структурных и пигментных показателей имеет общие закономерности (рисунки 1,2,3). Различия в отклике фитопланктона отмечены только спустя два часа после внесения кадмия. Однако затем спустя сутки разнонаправленный отклик сменился всплеском всех показателей фитопланктона, который завершился на вторые сутки резким их падением. Угнетение микроводорослей в эти сутки можно объяснить изменением погодных условий (снижением температуры и высокой облачностью).

В последующие 3-11 сутки отмечалось постепенное увеличение показателей численности, биомассы и концентрации пигмента хлорофилла «а» во всех мезокосмах, кроме М4, в котором зафиксированы самые низкие значения. Абсолютные значения численности колебались в широком диапазоне. Значения показателей биомассы микроводорослей и хлорофилла «а» в этот период были более стабильны. Далее с 12 суток вновь отмечается постепенное снижение показателей, за исключением контрольного мезокосма.

Интересно отметить, что падение значений по всем показателям фитопланктона на 19 сутки зафиксировано не только в опытных мезокосмах, но и в материнской экосистеме. Также как и во вторые сутки, это связано с отмечаемым ухудшением метеоусловий. В обоих случаях угнетению жизнедеятельности фитопланктона предшествовали высокая облачность и снижение температуры.

Самое явное угнетение фитопланктона по всем показателям за весь эксперимент наблюдалось в М4 с самой высокой концентрацией кадмия.

На последние 25 сутки эксперимента численность и биомасса фитопланктона во всех мезокосмах, отличающихся предшествующими всплесками и спадами, стремилась к исходным значениям. Вместе с тем показатели хлорофилла «а» на 25 сутки во всех мезокосмах за исключением контрольного продолжили тенденцию к снижению.

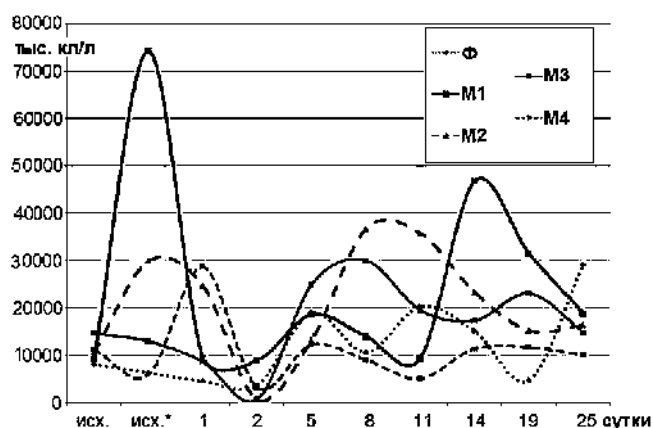


Рисунок 1 - Динамика численности фитопланктона

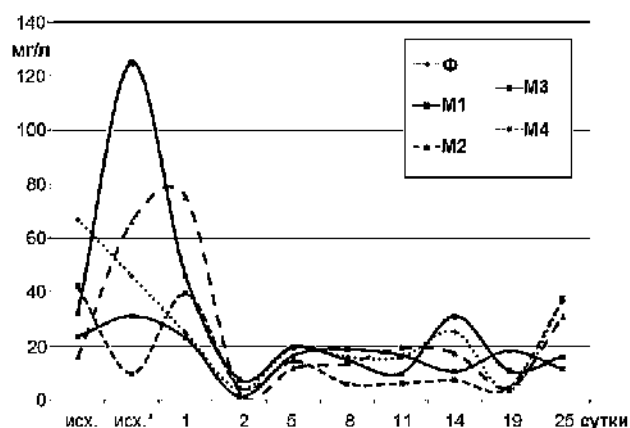


Рисунок 2 - Динамика биомассы фитопланктона

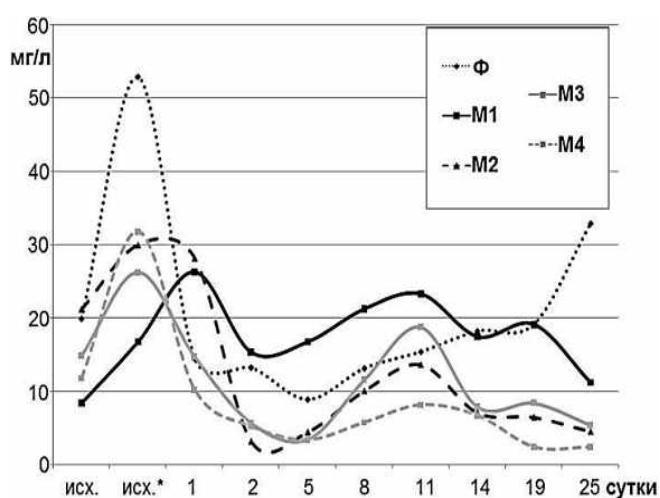


Рисунок 3 - Динамика концентрации хлорофилла «а»

Детальное сравнение отклика фитопланктона по биомассе и хлорофиллу «а» показало, что в их динамике имеются существенные различия (рисунки 4,5).

Показатели биомассы во всех мезокосмах имеют общие закономерности изменений: в начале эксперимента значения наиболее высоки, затем после внесения кадмия происходит спад биомассы с дальнейшими колебаниями абсолютных значений в узком диапазоне, за этим следует возрастание показателя и его возвращение к первоначальным значениям [8].

Динамика значений хлорофилла «а» имеет несколько другой вид: в первые сутки, до внесения кадмия наблюдаются одни из самых высоких показателей,

на вторые сутки концентрация хлорофилла уменьшается, затем возрастает, и её пик приходится на середину эксперимента, с 19 суток начинается резкий спад, который наблюдается до конца эксперимента.

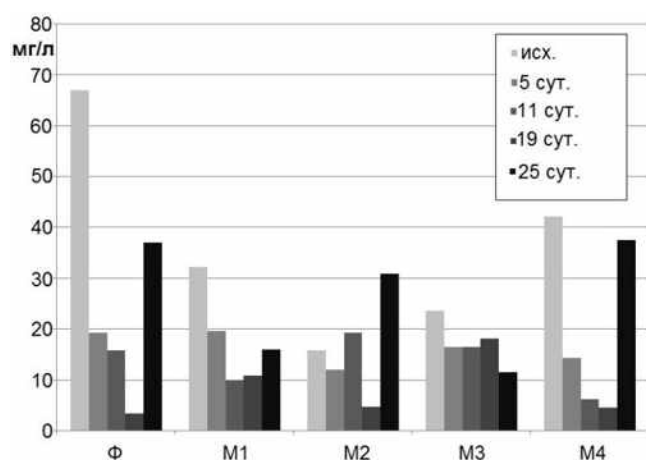


Рисунок 4 - Отклик фитопланктона по биомассе

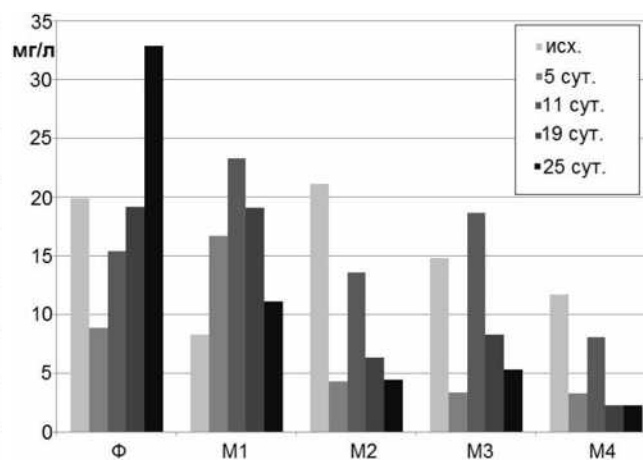


Рисунок 5 - Отклик фитопланктона по показателю "хлорофилл «а»"

Существующее расхождение в динамике показателей биомассы и хлорофилла «а» свидетельствует об изменении физиологического состояния микроводорослей, и их угнетения при воздействии кадмия и в период восстановления.

Анализ полученных результатов модельного эксперимента позволяет сделать следующие выводы.

1) Подтверждено, что при однократном внесении кадмий оказывает явное негативное влияние на численность, биомассу и хлорофилл «а» фитопланктона, при всех испытываемых концентрациях, угнетение усиливается с увеличением содержания загрязнителя и достигает максимальных отметок в М4 с концентрацией кадмия в 150 ПДК.

2) Восстановление к концу эксперимента (25 сутки) близких к материнской экосистеме численных значений биомассы, сопровождается низкими концентрациями хлорофилла «а», это указывают на угнетение состояния микроводорослей.

3) Более объективная оценка состояния фитопланктона отражается комплексом показателей: статических (численность и биомасса) и динамических (концентрация хлорофилла «а»). Концентрация хлорофилла «а» позволяет судить о физиологическом состоянии микроводорослей.

4) Отсутствие чётко выраженного угнетающего действия кадмия на развитие фитопланктона, вероятно, связано со слабой щелочностью воды, способствующей, образованию нерастворимого осадка с солями кальция, таким образом, снижающего его биодоступность.

Список литературы

1. Абакумов В. А. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений, Л.: Гидрометеиздат, 1983. с 83-87.
2. Канаев А., Метелев В., ВИЭБ // Рыбоводство и рыболовство № 3-5 - 1968 г.
3. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов. М., 1996. - 319 с.
4. Маторин Д.Н., Каратеев А.В., Осипов В.А., Лукашев Е.П., Сейфуллина Н.Х., Шайтан К.В. Исследование влияния нанотрубок на параметры флуоресценции хлорофилла зеленой водоросли *Chlamydomonas reinhardtii* / Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы/ Материалы III Всероссийской конференции по водной токсикологии, посвященной памяти Б. А. Флерова. 11-16 октября 2008, Ч. 3 Борок, 2008. С. 87-88.
5. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 312с.
6. Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК и ОБУВ вредных веществ для водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: ВНИРО, 1999. - 304с .
7. РД 52.24.784-2013 Массовая концентрация хлорофилла *a*. Методика измерений спектрофотометрическим методом с экстракцией этанолом.
8. Трофимчук М.М., Бакаева Е.Н., Сухоруков Б.Л. Фазовые портреты водных объектов при натурном моделировании экосистемных процессов //Вестник Южного научного центра. Т.6, № 2, 2010, с. 21-28.
9. Ярушкин В.Ю. Тяжелые металлы в биологической системе мать-новорожденный в условиях техногенной биогеохимической провинции // Гигиена и санитария – 1992. - №6. – с. 13-15.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВЕСЕННЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ФОСФОРА И АММОНИЙНОГО АЗОТА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ

Даценко Ю.С., Пуклаков В.В.

*Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова,
yuri0548@mail.ru*

В современной практике гидроэкологических исследований давно используются модельные расчеты гидрологических и гидрофизических характеристик: режим уровня, особенности внутреннего водообмена, термический режим. Значительно реже моделирование применяется для анализа гидрохимических и гидробиологических показателей, что связано с гораздо более слабой разработкой экологического блока имитационных моделей водоемов. Примеров надежно верифицированного модельного описания гидрохимических и гидробиологических характеристик крайне мало. Однако, при наличии такого блока исследовательские возможности значительно расширяются, поскольку модельные диагностические расчеты дают значительно большую детальность описания процессов, чем любые, даже автоматизированные, средства полевых наблюдений за указанными характеристиками. При использовании моделей большое значение имеет метод сценарных расчетов, позволяющий по заданным сценариям внешних воздействий проанализировать пространственно-временные изменения режима биогенных веществ в водохранилище, в том числе и при аномальных ситуациях его гидрологического режима.

Данный метод был использован нами для оценки влияния гидрологических условий весеннего заполнения водохранилищ на распределение в них минерального фосфора и аммонийного азота. Для расчетов использовалась модель ГМВ-МГУ с включенным в нее экологическим блоком [2], а в качестве объектов исследований – Можайское и Истринское водохранилища Москворецкой водохозяйственной системы, заметно различающиеся по своей морфометрии и продуктивности [1]. Модель ГМВ_МГУ позволяет получить распределение значений характеристик качества воды в продольно-вертикальной плоскости при различных гидрометеорологических условиях. Для глубоких долинных водохранилищ изменения характеристик именно в этой плоскости представляют наибольший интерес, поскольку именно они определяют сезонные изменения режима гидрохимических и гидробиологических показателей в водоеме.

За основу для расчетов взят обычный по климатическим характеристикам 2012 год, который был хорошо обеспечен исходной гидрометеорологической и гидрохимической информацией. В этом году на Можайском водохранилище коллективом Красновидовской лаборатории выполнен комплекс балансовых исследований, включающий 12 гидрохимические съемки и режимные рейдовые наблюдения в течение всего года, в ходе которых было отобрано и проанализировано 1043 пробы воды водохранилища и его притоков. Верификация качества диагностических расчетов гидрологического режима Можайского водохранилища в этом году показала, что среднеквадратическая погрешность расчета со-

держания минерального фосфора по модели ГМВ-МГУ составляет $0,044 \text{ г/м}^3$ при диапазоне изменений его концентраций $0\text{--}0,750 \text{ г/м}^3$.

Анализ поведения минерального фосфора и аммонийного азота проводился путем сравнения их распределения по данным наблюдений и диагностического расчета в 2012 г. с их распределением по результатам сценарных расчетов, включающих наступление в летний период жары, идентичной жаркому периоду аномального 2010 года. Кроме того, были выполнены сценарные расчеты для аномальных условий весеннего периода, а именно: для глубокой предположительной сработки водохранилища при небольшом по объему притоке в период его весеннего наполнения и для противоположной ситуации – поддержания высокого уровня в водохранилище вплоть до начала заполнения его водами высокого половодья. По модельным сценарным расчетам изменения в Можайском водохранилище минеральных биогенных веществ характеризуются следующими закономерностями.

В распределении аммонийного иона и фосфатов в водохранилище в летний период прослеживается вертикальная стратификация, обусловленная влиянием донных отложений и интенсивным потреблением минеральных соединений азота и фосфора в поверхностных слоях фитопланктоном. При наступлении жаркого периода с середины лета общее содержание аммонийного иона практически не изменяется, лишь немного ослабевают вертикальные градиенты концентраций. Как в обычное, так и в жаркое лето стратификация аммонийного азота начнет ослабевать в сентябре, и к концу сентября его распределение в водохранилище становится равномерным. Фосфаты распределяются в водохранилище несколько иначе – стратификация наблюдается только в средней части водохранилища. Также как и для азота она ослабевает к сентябрю, перемещаясь к приплотинному району. Общие запасы минерального азота и фосфора в водохранилище почти не зависят от погодных условий вегетационного сезона, в августе средние концентрации аммонийного азота в приплотинном участке водохранилища в обычный год составляли $0,06 \text{ г/м}^3$, в год с жарким летом – $0,05 \text{ г/м}^3$, минерального фосфора – в обычный год $0,030 \text{ г/м}^3$, в год с жарким летом – $0,024 \text{ г/м}^3$.

В годы с крайне различными условиями весеннего наполнения водохранилища распределение минеральных биогенов на конец половодья (май) существенно различаются. Как аммонийный азот, так и фосфаты при низкой проточности водохранилища в период заполнения распределяются в водохранилище неравномерно. Обогащенные минеральными соединениями азота и фосфора воды весеннего половодья задерживаются в центральной части водохранилища, создавая здесь значительные вертикальные градиенты (рисунок 1).

Резкое снижение фосфатов в поверхностных слоях в год с малой проточностью обусловлено интенсивным развитием диатомовых водорослей в этот период. Весьма вероятно, что в такие годы фосфаты могут лимитировать развития фитопланктона, в то время как в годы с обильным весенним притоком концентрации как фосфатов, так и аммонийного иона сохраняются на высоком уровне и распределяются в водохранилище равномерно.

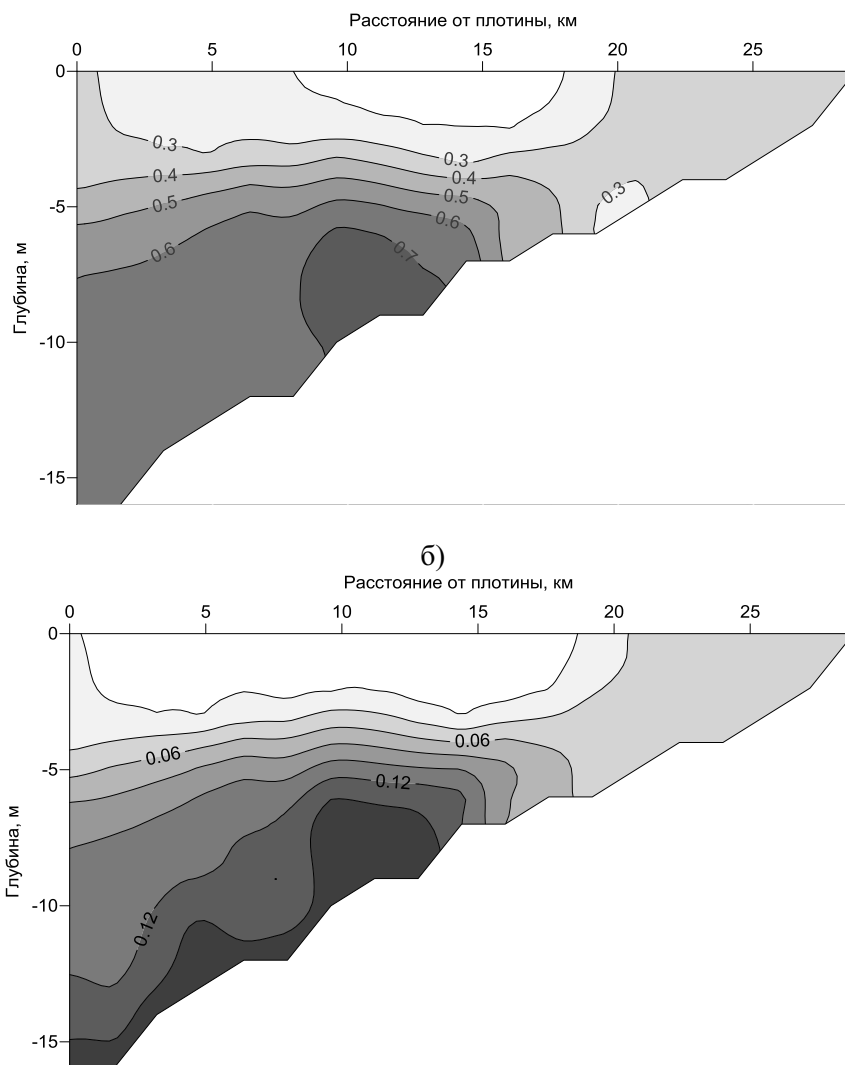


Рисунок 1 – Распределение аммонийного азота (а) и минерального фосфора (б) в Можайском водохранилище 15 мая в год с глубокой предполоводной сработкой водохранилища и низким половодьем

В летний период влияние условий весеннего заполнения водохранилища постепенно затухает и распределением минеральных форм биогенных элементов контролируется больше внутриводоемными процессами, поэтому существенных различий в распределении этих веществ в августе в зависимости от условий наполнения водохранилища отмечено не было.

Однако, влияние различий в заполнении и интенсивности проточности водохранилища в весенний период проявляется в общем запасе этих веществ в летний период. В годы с высоким половодьем запас биогенных веществ в водохранилище значительно выше, чем при низком уровне и слабой проточности, за счет более высоких концентраций биогенов в придонных слоях. А в поверхностных слоях, где идет их активное потребление фитопланктоном, концентрации аммонийного азота и фосфатов в обычный и жаркий годы оказываются близки. Несколько различен характер стратификации аммонийного иона и фосфатов. Если стратификация иона аммония наиболее ярко выражена в припо-

тинном участке водохранилища, то для фосфатов наибольшие концентрации у дна зафиксированы в центральной части водохранилища.

Влияние уровня воды в вегетационный период на распределение минеральных соединений азота и фосфора также проявляется одинаково. Но в этом влиянии более отчетливо заметно отмеченное выше различие в характере стратификации – ее доминирование в приплотинном участке для аммония и в центральном участке для фосфатов (рисунок 2).

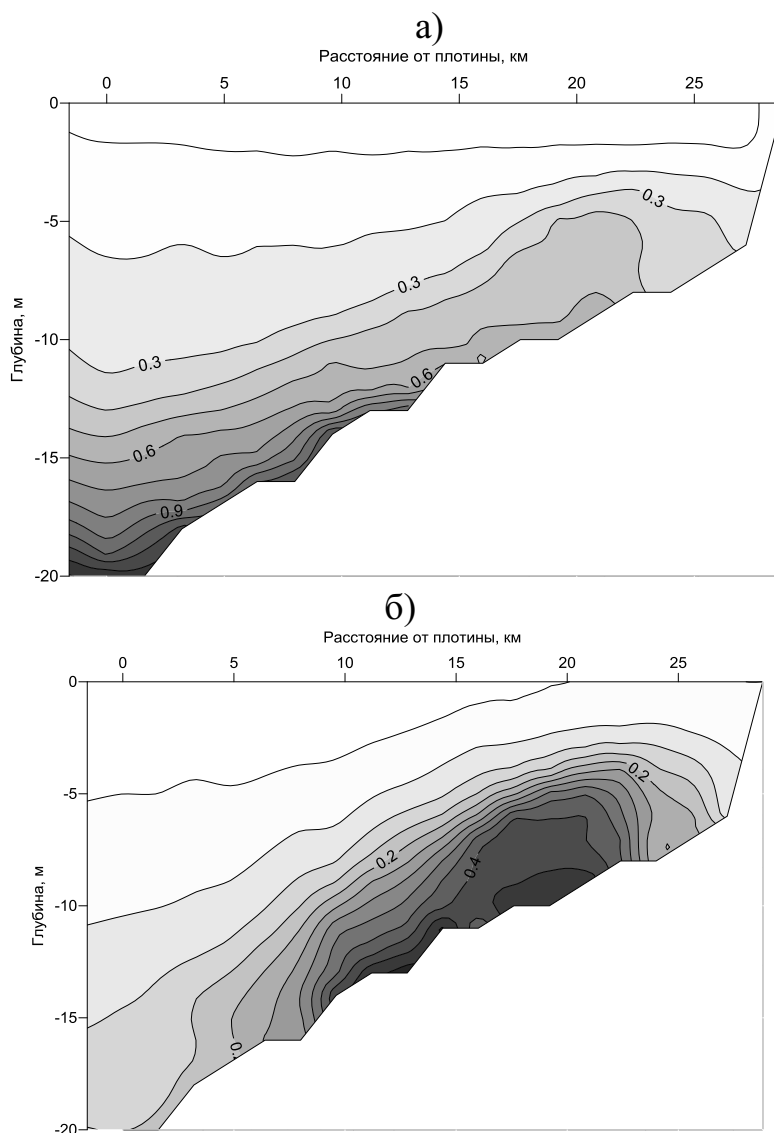


Рисунок 2 – Распределение аммонийного азота (а) и минерального фосфора (б) в Можайском водохранилище 15 августа в год с низким уровнем воды в вегетационный период

Этот характер распределения сохраняется и при высоком, и при низком уровне. Различия проявляются в величине вертикальных градиентов и в общем уровне концентраций минеральных соединений.

В годы с аномально высоким (близким к НПУ) уровнем концентрации аммонийного иона и фосфатов несколько выше, чем при низком уровне, хотя градиенты концентраций сохраняются примерно одинаковыми.

Анализ результатов расчетов по оценке влияния условий заполнения Истринского водохранилища (по сценариям с высокой и низкой проточностью) на распределение биогенных веществ при наступлении жаркого периода полностью подтверждает закономерности, отмеченные для Можайского водохранилища. Влияние различий в заполнении и интенсивности проточности водохранилища весной отмечается только в уровне концентраций этих веществ в летний период. В годы с высоким половодьем запас биогенных веществ в водохранилище значительно выше, чем при низком уровне и слабой проточности.

Как видно из расчетов, гидрологические условия наполнения водохранилищ в весенний период, оказывая некоторое влияние на запас фосфора в водоеме, в целом практически не влияют на характер распределения биогенных веществ в водохранилище в вегетационный период. Закономерности этих определений в значительно большей степени контролируются особенностями внутриводоемных продукционных процессов в различные годы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №13-05-00137а и №15-05-06108а

Список литературы

1. Водохранилища Москворецкой водной системы. М.: Изд-во МГУ, 1985. 266 с.
2. Эдельштейн К.К., Гречушникова М.Г., Даценко Ю.С., Пуклаков В.В. Диагностическое моделирование внутриводоемных процессов в водохранилищах// Водные ресурсы. 2012. Т.39. №4. С.437-451.

МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВЛЯЮЩИХ КИСЛОРОДНОГО БАЛАНСА МОЖАЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

Ерина О.Н.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва,
tamiblack@yandex.ru*

Диапазон задач, связанных с изучением кислородного режима водоемов, чрезвычайно широк. Простота определения содержания растворенного в воде кислорода (РК) в совокупности со значимостью этого показателя как интегральной характеристики химико-биологических процессов, протекающих в водных экосистемах, сделали измерение этой характеристики практически обязательным при обследовании водных объектов.

Однако, несмотря на обширный материал натурных наблюдений и экспериментов, посвященных изучению скоростей продуцирования и потребления растворенного кислорода, до сих пор существуют задачи, решение которых этими методами невозможно. К числу таких задач относится рассмотрение кислородного баланса водоема и оценка вклада в него отдельных составляющих. Ввиду слишком сложной цепочки кислородных связей отследить потоки источников и стоков кислорода в настоящий момент возможно при помощи только одного метода – математического моделирования.

В данной работе в качестве инструмента исследования используется квазидвухмерная боксовая модель ГМВ-МГУ [2], разработанная на кафедре гидрологии суши Московского университета. В этой модели водоем представляется в качестве совокупности отсеков, разделенных на горизонтальные боксы, к каждому из которых последовательно применяется одномерный алгоритм расчета гидроэкологической структуры.

В блоке расчета растворенного кислорода в модели учитываются следующие процессы:

- поступление и отток растворенного кислорода в результате процессов водообмена;
- поступление и отток кислорода в результате газообмена поверхностного слоя с атмосферой;
- поступление кислорода с выпадающими на водную поверхность осадками;
- продукция кислорода во время фотосинтеза;
- потребление при дыхании фитопланктона;
- потребление в результате процессов нитрификации;
- потребление при разложении детрита;
- потребление при дыхании зоопланктона;
- потребление при дыхании рыб;
- потребление на окисление стойкого и лабильного органического вещества;
- потребление на окисление восстановленных веществ;
- потребление донными отложениями.

Параметризация процессов потребления кислорода проводилась по классическим уравнениям химической кинетики первого порядка, обмен атмосфе-

рой – в зависимости от скорости ветра, а продукция кислорода в процессе фотосинтеза описывалась через рассчитанную в отдельном блоке биомассу фитопланктона.

Сложная структура модели, с одной стороны, позволяет проводить численные эксперименты, например, для оценки реакции водной экосистемы на внешние воздействия, но, с другой стороны, такая модель требует подробной верификации и тщательной настройки. Особенно это важно при рассмотрении вклада отдельных составляющих в структуру кислородного баланса водоема.

В связи с этим в качестве объекта исследования было выбрано Можайское водохранилище – водоем простого долинного типа и среднего размера, расположенный на западе Московской области в верховьях р. Москвы и являющийся базовым в Москворецкой системе водоснабжения г. Москвы. В модели оно представлено в продольно-вертикальном разрезе в виде 19 отсеков, разделенных на 2 лопасти, соответствующие затопленным долинам рек. Наличие крупного массива данных наблюдений за состоянием этого водоема практически с момента заполнения, а также подробные балансовые исследования, проводившиеся в течение трех полных водохозяйственных циклов в разные периоды существования водохранилища, позволили провести неоднократную подробнейшую оценку качества моделирования как процессов внутреннего водообмена, так и гидроэкологического режима водохранилища. В результате многочисленных верификационных и валидационных расчетов установлено, что модель ГМВ-МГУ адекватно воспроизводит кислородный режим водоема в течение всего года. Среднеквадратическая ошибка расчета не превысила $\pm 1,57$ мг/л (при длине ряда $n=1870$), а валидационные расчеты, проведенные для четырех водохранилищ Москворецкой водной системы для лет, различающихся по водности и синоптическим условиям, показали, что среднеквадратическая ошибка расчета не превысит ± 2 мг/л. Исходя из этого, а также из адекватного воспроизведения режима других химических и биологических показателей [1], принято решение о возможности использования модели водохранилища для проведения различных диагностических и прогнозных расчетов.

Для изучения кислородного баланса Можайского водохранилища в летний период был выбран 2012 год, максимально обеспеченный данными наблюдений и с наименьшей ошибкой расчета. Потоки кислорода рассматривались за период с 1 июня по 31 августа. Для удобства анализа расчетные отсеки были объединены в три района: верховой, центральный и приплотинный. Помимо расчета составляющих баланса для водохранилища в целом были оценены потоки через границы этих районов, что позволило оценить вклад внутриводоемных течений в перераспределение кислорода между районами.

В начале среднего по метеорологическим условиям летнего периода 2012 года запас растворенного кислорода в Можайском водохранилище составлял 1798 тонн. Поступление кислорода в водоем за лето составило 16113 тонн, а суммарное потребление и отток – 16439; таким образом, к началу осени запас кислорода уменьшился на 326 тонн и составил 1472 тонны. В структуре приходной части баланса 96% приходится на фотосинтез фитопланктона, 3 % на

поступление с речными водами и лишь 1% на боковой приток, поступление кислорода с осадками и поступление из атмосферы.

Структура потребления кислорода в водоеме в летний период намного сложнее (рисунок 1).

а)



б)



Рисунок 1 – Приходные (а) и расходные (б) составляющие кислородного баланса Можайского водохранилища в летний период 2012 года

Здесь фигурируют 12 расходных составляющих: 34 от суммарного потребления приходится на дыхание фитопланктона, 29 % поступает в атмосферу из поверхностного слоя, 23 % тратится на окисление растворенного стойкого и лабильного ОВ, 4% на дыхание рыб, 2,7 % на разложение детрита, по 2 % на процессы нитрификации и поглощения донными отложениями, 1,9 % потребляемо-

го кислорода используется на дыхание рыб, 1 % сбрасывается в нижний бьеф, менее 1 % тратится на береговое регулирование и окисление соединений железа и марганца.

Особый интерес представляет рассмотрение кислородного баланса по районам водохранилища. Здесь большой вклад в обогащение водной толщи кислородом, особенно в условиях её стратифицированности, играют внутриводоемные течения, которые обеспечивают 39 % суммарного притока кислорода в верховой район водохранилища, 64 % притока в центральный и 47 % – в нижний. При этом в верховьях наибольший вклад вносят компенсационные течения (27 % от суммарного притока), а в центральном и нижнем районе – дрейфовые (до 35 % в приплотинной части).

Неодинаков и вклад фитопланктона в обогащение разных районов водохранилища растворенным кислородом. В верхней части водохранилища фотосинтез составляет 55 % от приходной части баланса, в центральной части его вклад уменьшается до 35 %, а в нижнем районе возрастает до 46 %. Подобные различия обусловлены чрезвычайной пространственной неоднородностью протекания продукционных процессов: в верховьях водохранилища происходит максимальная подпитка биогенными элементами, поступающими с речным стоком, а небольшая глубина создает благоприятные условия для развития клеток водорослей.

В расходной части баланса вклад внутриводоемной динамики также очень велик и составляет в среднем 50 % от суммарного расхода кислорода (от 47 % в верховьях и нижней части до 65 % в центральной). Здесь тоже преобладают дрейфовые течения, с которыми в соседние районы выносятся до 37% (в центральном районе) от общей потери кислорода; велик и вклад компенсационных течений (до 24 %).

Из химико-биологических процессов в расходование кислорода максимален вклад затрат на дыхание фитопланктона, изменяясь пропорционально величине поступления РК при фотосинтезе. В атмосферу уходит 27 % кислорода, спродуцированного в верховьях водохранилища, 32 % – в центральном и 31 % в нижнем районах.

Таким образом, с использованием метода математического моделирования оценена структура кислородного баланса как водохранилища в целом, так и вклад гидрофизических и химико-биологических процессов в поступление и расходование растворенного кислорода в разных районах водохранилища.

В качестве доказательства достоверности полученных выкладок служит высокий коэффициент корреляции между величинами запаса кислорода в водохранилище, полученными по результатам моделирования и рассчитанными по данным гидролого-гидрохимических съемок.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №13-05-00137а и №15-05-06108а.

Таблица 1 – Составляющие кислородного баланса в разных районах Можайского водохранилища в летний период 2012 года

а) Приток растворенного кислорода

	Речной сток	Боковой приток	Стоковое течение	Плотностные течения	Компенсационные течения	Дрейфовые течения	Осадки	Фотосинтез	Поступление из атмосферы
Верховой район									
тонн	374	28	0	10	1959	902	22	4073	0
%	5	0,4	0	0,1	27	12,2	0,3	55	0
Центральный район									
тонн	0	17	378	1945	3553	3925	23	5388	0
%	0	0,1	2,5	13	23,2	26	0,2	35	0
Нижний район									
тонн	63	8	400	418	1555	4684	30	6084	0
%	0,5	0,1	3	3,2	12	35	0,2	46	0

б) Расходование растворенного кислорода

	Обмен с дном	Стоковое течение	Плотностные течения	Компенсационные течения	Дрейфовые течения	Сбросы гидроузла	Уход в атмосферу	Дыхание фитопланктона	Затраты на нитрификацию	Окисление детрита	Дыхание зоопланктона	Окисление лабильного ОВ	Окисление стойкого ОВ	Окисление восстановленных веществ	Потребление грунтами дна	Дыхание рыб
Верховой район																
тонн	12	378	869	313	1879	0	1110	1485	44	170	96	295	415	1	243	72
%	0,2	5	12	4,2	25	0	15	20	1	2,3	1,3	4	6	0	3	1
Центральный район																
тонн	13	400	428	3514	5585	0	1715	1883	109	133	234	493	641	6	47	96
%	0,1	2,6	3	23	37	0	11	12	0,7	0,9	2	3	4	0	0,3	0,6
Нижний район																
тонн	17	0	1076	3240	2046	209	1902	2249	219	144	395	798	1026	11	34	126
%	0,1	0	8	24	15	1,6	14	17	1,6	1	3	5,9	7,6	0,1	0,2	0,9

Список литературы

1. Даценко Ю.С., Ерина О.Н., Пуклаков В.В. Моделирование режима растворенного кислорода в стратифицированном водохранилище // Водная стихия: опасности, возможности прогнозирования, управления и предотвращения угроз: материалы всероссийской научной конференции. Новочеркасск: изд-во «ЛИК», 2013. С.309–314.
2. Пуклаков В.В. Гидрологическая модель водохранилища: руководство для пользователей. М.: ГЕОС, 1999. 96 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПО ДЛИНЕ ВОДОТОКА

Клименко О.А., Геков В.Ф.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi@aanet.ru

В отличие от таких развитых стран как Америка, Англия, Германия на территории Российской Федерации створы наблюдения за качеством вод в водных объектах отстоят друг от друга на весьма значительных расстояниях. Тем не менее, в стране все больше востребованным становится бассейновый подход к оценкам качества воды водных объектов. Это связано с тем, что все организуемые водоохранные мероприятия ориентированы на бассейновый подход улучшения состояния поверхностных вод.

В настоящее время по результатам гидрохимических наблюдений сети Росгидромета для водных объектов имеются только данные по отдельным точкам наблюдения в створах выше и ниже крупных населенных пунктов, некоторым основным притокам, устьям рек – везде чаще всего в одной вертикали в середине или у берега реки. Что происходит в створе наблюдения в целом и тем более в бассейне реки можно делать только ориентировочные предположения. В перспективе такие результаты мониторинга не будут устраивать потребителей информации Росгидромета, в том числе организаций Росводресурсов, задачи и потребности которых быстро растут в данном направлении.

Как изменить сложившуюся ситуацию в мониторинге загрязненности водных объектов? Выход фактически один: нужно совместить мониторинг и моделирование изменения содержания загрязняющих веществ (ЗВ) по длине контролируемых водных объектов.

Использование такого принципа организации мониторинга позволяет:

- оценивать роль в загрязнении водных объектов основных источников ЗВ (сточных вод и притоков первого порядка);
- выявлять наиболее проблемные участки рек, где действующая система наблюдений неэффективна в части наблюдений в сечении реки и по ее длине;
- обоснованно осуществлять корректировку системы наблюдений.

Рассматриваемая задача математического моделирования сводится к аппроксимации двух основных факторов воздействия:

- смешение и разбавление загрязненных вод (физический фактор);
- совокупное влияние преимущественно химических и биохимических процессов превращения ЗВ в толще воды (химико-биологический фактор).

Интенсивность воздействия первого фактора зависит от гидроморфометрических параметров водного потока (скорости течения воды, глубины и ширины реки, извилистости и шероховатости русла), а также от направленности (угла) сброса сточных вод в русло водотока, соотношения скоростей течения воды в выпуске сточных вод и в реке, наличие в русле островов и т.д. Влияние указанных характеристик на формирование в речной воде химического состава по мере удаления от источника ЗВ уменьшается в связи с уменьшением гради-

ента концентраций ЗВ в сечении водного объекта и на определенном расстоянии от источника ЗВ становится не значимым.

Влияние второго фактора на изменение концентрации ЗВ в максимально загрязненной струе речной воды зависит от целого ряда особенностей условий формирования качества воды, имеющих место на отдельных участках водотока: состава и строения ЗВ; температуры воды; степени контакта водных масс с донными отложениями; заселенности воды микроорганизмами; зарастаемости русла макрофитами; скорости движения воды; количества взвешенных веществ в толще воды, их минерального состава, крупности и сорбционной способности и т.д. Помимо указанного, существенное влияние на содержание ЗВ в реке могут оказывать такие обычно неконтролируемые факторы, как диффузное поступление в русло реки ЗВ с подземным стоком, а также со склоновым стоком с территории населенных пунктов и сельхозугодий. В связи с этим, для описания особенностей второго фактора воздействия обычно используют суммарный коэффициент скорости самоочищения (трансформации) ЗВ, отражающий влияние всей совокупности перечисленных факторов на формирование концентрации ЗВ на отдельных речных участках.

Таким образом, для математического моделирования трансформации ЗВ целесообразно ориентироваться на использование обобщенных, желательно полученных на конкретных участках водного объекта коэффициентов, совокупно отражающих указанные процессы и факторы воздействия на трансформацию ЗВ в максимально загрязненной струе.

В частности, для обобщенного описания чисто физических стационарных процессов трансформации ЗВ в водотоке можно использовать коэффициент поперечной дисперсии вещества в речном потоке; для совокупного учета воздействия физико-биохимических процессов и неучтенных диффузных поступлений ЗВ – суммарный коэффициент скорости трансформации ЗВ.

С целью решения прогностических задач по моделированию изменения концентраций ЗВ по длине контролируемых водотоков в ФГБУ «Гидрохимический институт» были разработаны рекомендации Р 52.24.811–2014 «Усовершенствованная система режимных и специальных наблюдений за трансформацией загрязняющих веществ по длине водотоков с использованием математического моделирования происходящих процессов» с соответствующим программным обеспечением для осуществления математического моделирования (программа «ГХМ-трансформЗВ»).

В соответствии с данными рекомендациями на первом этапе моделирования решается задача по верификации модели путем введения поправочных коэффициентов, позволяющих избежать существенных невязок между фактическими и расчетными данными. Если моделирование позволяет достаточно точно прогнозировать трансформацию ЗВ по длине рассматриваемой реки, то становится возможным представление заинтересованным потребителям информации результатов моделирования и оптимизация действующей системы режимных гидрохимических наблюдений.

Рассматриваемая река или выделенная для моделирования ее часть делится на участки и подучастки. Границами участков являются: фоновый створ и узло-

вые створы, в которых существенно (более чем на 20 %) резко меняется расход речной воды в результате поступления вод конкретного притока или крупного сброса сточных вод, а также замыкающий створ на моделируемой части реки (например, устье реки). Внутри участка реки по морфометрическим характеристикам могут быть выделены подучастки, для которых условно принимается, что расход реки существенно не меняется, а могут меняться только ширина, глубина или скорость течения речного потока. Количество расчетных вертикалей (или сегментов) в узловом створе принимается равным числу сегментов на предыдущем участке реки плюс сегменты образуемые источником ЗВ в этом узловом створе (общее их количество в сечении реки во всех случаях составляет более 300). Сегменты, образуемые источником ЗВ, имеют одну и ту же концентрацию и один и тот же расход, что и сегменты перенесенные с предыдущего участка (концентрация ЗВ в каждом перенесенном в узловой створ сегменте будет той, которая получилась при расчетах в замыкающем створе на предыдущем участке реки). Для учета различных объемов сбрасываемых водных масс в водоток их рассматривают как условный многоточечный сброс, захватывающий определенную часть сечения реки (рисунок 1).

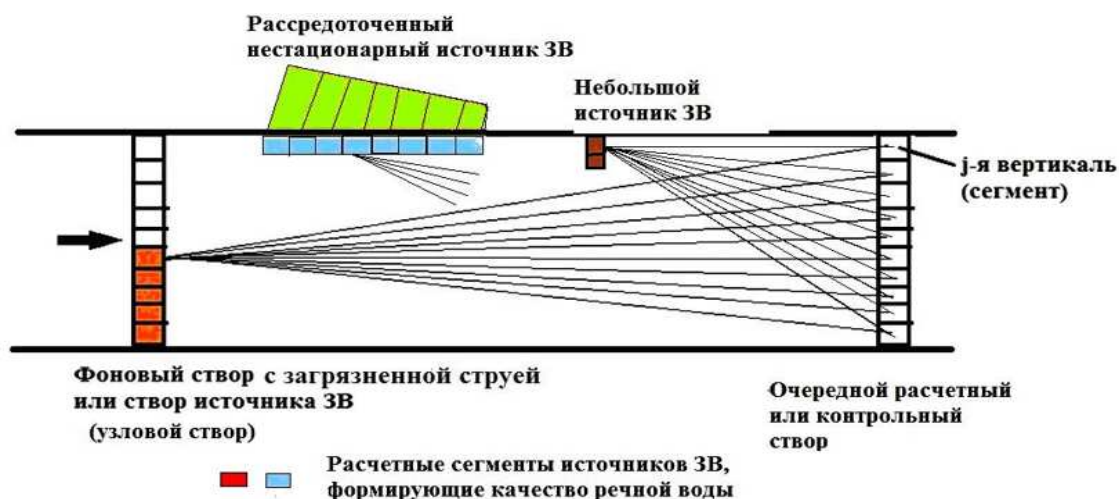


Рисунок 1 – Схема моделирования изменения концентраций ЗВ по длине реки

С целью получения поперечного профиля концентраций в каждом заданном расчетном и контрольном створе ниже поступления ЗВ рассчитывают проекцию совокупного влияния рассматриваемых условных многоточечных сбросов ЗВ на распределение концентраций в заданном створе. В отношении суммарных коэффициентов скорости самоочищения речных вод от ЗВ на первом этапе моделирования можно использовать сведения из литературных источников, а также результаты экспериментов, например, с использованием мезокосмов, если таковые имеются. В настоящее время, к сожалению, ни в одной системе мониторинга не организованы натурные наблюдения за самоочищающей способностью речных вод.

Для моделирования трансформации ЗВ по длине реки использована следующая балансовая формула

а) без учета суммарных коэффициентов скорости самоочищения

$$C_{jK} = C_{\min} + \sum_{n=1}^{N_{\text{сег}}^p} (C_n^p - C_{\min}) \cdot \psi_{K,j,n}^p + \sum_{n=1}^{N_{\text{сег}}^m} (C_n^m - C_{\min}) \cdot \psi_{K,j,n}^m; \quad (1)$$

б) с учетом самоочищения в формуле (1) заменяются параметры $C_{\min}$ на $C_{\min}^*$, C_n^m на C_n^{m*} и C_n^p на C_n^{p*} , которые определяются по формулам (2) - (4):

$$C_{\min}^* = C_{\text{нз}}^p + (C_{\min} - C_{\text{нз}}^p) \exp(-\gamma_p K_p \tau_{K_m}), \quad (2)$$

$$C_n^{p*} = C_{\text{нз}}^p + (C_n^p - C_{\text{нз}}^p) \exp(-\gamma_p K_p \tau_{K_m}), \quad (3)$$

$$C_n^{m*} = C_{\text{нз}}^m + (C_n^m - C_{\text{нз}}^m) \exp[-\gamma_m K_m (\tau_{K_m} - \tau_{3m})] \quad (4)$$

где C_{jK} - концентрация ЗВ в j -ой вертикали (сегменте) в K -м расчетном створе; $C_{\min}$ - минимальная концентрация ЗВ в узловом створе из всех имеющихся, мг/л; C_n^m - концентрация ЗВ, поступившего от m -го источника ЗВ в n -й сегмент узлового створа, мг/л; C_n^p - концентрация ЗВ, поступившего с вышележащего участка реки в n -й сегмент узлового створа, мг/л; $C_{\text{нз}}^m$ - концентрация ЗВ, обнаруженного в m -м источнике, до которой реально может происходить снижение его содержания в воде водотока, мг/л; $C_{\text{нз}}^p$ - концентрация ЗВ, поступившего с вышележащего участка реки в узловой створ, до которой реально может происходить снижение его содержания в воде водотока, мг/л; $\psi_{K,j,n}^m$ - коэффициент смешения для n -го сегмента m -го источника ЗВ, рассчитанный для j -ой вертикали K -го расчетного или контрольного створа; $\psi_{K,j,n}^p$ - коэффициент смешения для n -го сегмента речной водой, пришедшей с вышерасположенного участка реки, рассчитанный для j -ой вертикали расчетного или контрольного створа; $N_{\text{сег}}^m$ - число сегментов в узловом створе, занятых m -м источником ЗВ; $N_{\text{сег}}^p$ - число сегментов в узловом створе, занятых речными водами, поступившими с вышерасположенного участка реки; K_p - суммарный коэффициент скорости самоочищения ЗВ, поступившего с вышележащего участка реки в узловой створ, 1/сут; K_m - коэффициент скорости самоочищения ЗВ, поступившего со сточными водами m -го источника ЗВ, 1/сут; y_m , y_p - соответственно поправочные коэффициенты для параметров K_m и K_p (по умолчанию принимаются равными единице); τ_{3m} - время задержки процесса самоочищения ЗВ, поступающего от m -го источника (в том числе с выделенной загрязненной струей в фоновом створе), сут (по умолчанию принимается равной нулю).

Используя аналитическое решение уравнения турбулентной диффузии [1, 2], параметр $\psi_{K,j,n}$ для существенных источников ЗВ, формирующих загрязненную струю в узловом створе, рекомендовано определять по формуле

$$\begin{aligned} \Psi_{K,j,n} = & \frac{Q_c}{2H_{Km}^* \sqrt{\pi \gamma_{D,Km}^* D_{Km}^* v_{cp,Km}^* L_K}} \left[\exp \left(-\frac{(y_{Kj} - y_{0,n})^2 v_{cp,Km}^*}{4 \gamma_{D,Km}^* D_{Km}^* L_K} \right) + \exp \left(-\frac{(y_{Kj} + y_{0,n})^2 v_{cp,Km}^*}{4 \gamma_{D,Km}^* D_{Km}^* L_K} \right) + \right. \\ & + \exp \left(-\frac{(2B_{Km}^* - y_{Kj} - y_{0,n})^2 v_{cp,Km}^*}{4 \gamma_{D,Km}^* D_{Km}^* L_K} \right) + \exp \left(-\frac{(-2B_{Km}^* - y_{Kj} + y_{0,n})^2 v_{cp,Km}^*}{4 \gamma_{D,Km}^* D_{Km}^* L_K} \right) + \\ & \left. + \exp \left(-\frac{(2B_{Km}^* - y_{Kj} + y_{0,n})^2 v_{cp,Km}^*}{4 \gamma_{D,Km}^* D_{Km}^* L_K} \right) + \exp \left(-\frac{(-2B_{Km}^* - y_{Kj} - y_{0,n})^2 v_{cp,Km}^*}{4 \gamma_{D,Km}^* D_{Km}^* L_K} \right) \right], \quad (5) \end{aligned}$$

где y_{Kj} - расположение j -ой вертикали (центра сегмента) в K -м расчетном или контрольном створе на расстоянии от левого берега, м; $y_{0,n}$ - расположение середины n -го сегмента m -го источника ЗВ в узловом створе на расстоянии от левого берега, м; L_K - расстояние между узловым створом и K -м контрольным или расчетным створом, м; Q_c - расход воды в сегменте узлового створа, м³/с; $\gamma_{D,Km}^*$ - поправочный коэффициент для параметра D_{Km}^* (по умолчанию принимается равным единице).

В вышеуказанных рекомендациях для рассматриваемого моделирования дополнительно предусмотрен учет поступления ЗВ от небольших сбросов сточных вод и различных нестационарных источников.

На рисунке 2 для примера приведена иллюстрация результата моделирования программными средствами изменения содержания ЗВ по длине реки.

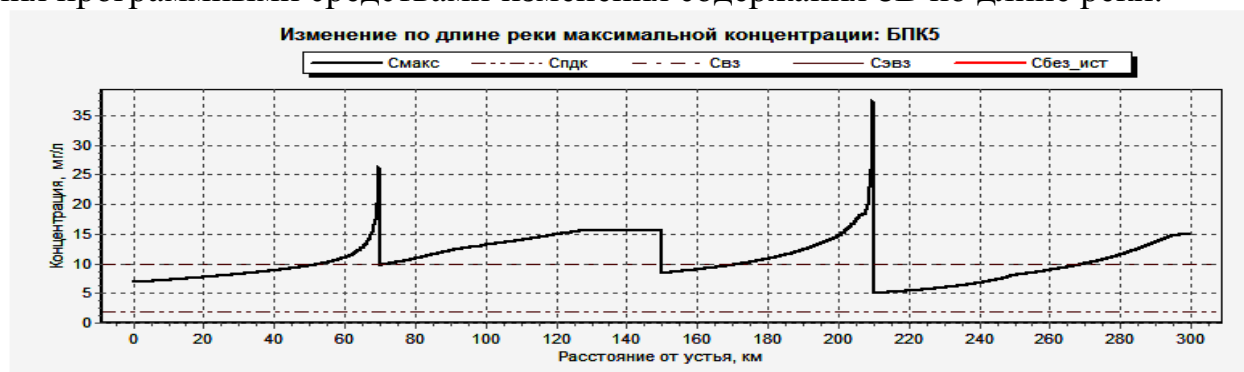


Рисунок 2 – Пример графической иллюстрации изменения содержания ЗВ в максимально загрязненной струе по длине реки (пики на графике соответствуют местоположению на реке основных источников ЗВ)

Список литературы

1. Кондюрина Т.А., Филькин Г.В. К вопросу о теоретическом решении распространения примеси в потоке // Тр. Грузинского с-х. и-та. – 1981.- Т. 12. С. 96-100.
2. Кондюрина Т.А., Филькин Г.В. Математическая модель процессов смешения сточных вод в водотоках // Тр. Южгипроводхоза. Ростов-на-Дону, 1990. С. 136-140.

ДЕТЕРМИНИРОВАННО-СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ ОЦЕНКИ СТОКА И ВЫНОСА БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ВОДОСБОРОВ ПРИ НЕДОСТАТКЕ ДАННЫХ НАТУРНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ

Кондратьев С.А., Шмакова М.В.

ФГБУН Институт озерадения РАН, Санкт-Петербург, Россия

kondratyev@limno.org.ru

В настоящее время при решении широкого круга прикладных задач, связанных с оценкой и прогнозом стока, выноса взвешенных и растворенных примесей с водосборов, а также формированием нагрузки на водные объекты, возникает потребность расчета не только средних значений искомых характеристик, но и диапазонов их возможных изменений (параметров функций распределения, позволяющих рассчитывать соответствующие обеспеченности превышения). В тоже время современное состояние системы государственного мониторинга водных объектов далеко не всегда позволяет получить необходимые многолетние ряды характеристик, требующихся для расчета их функций распределения.

Одним из возможных способов решения такого рода задач является использование детерминировано-стохастических (ДС) моделей, включающих блок генерирования продолжительных рядов метеорологических элементов в качестве входа в последующие детерминированные блоки модели, описывающих сток и вынос примесей с водосбора. Ориентация на метеоинформацию в качестве основы ДС моделирования объясняется тем, что, как правило, ряды измеренных значений метеорологических параметров существенно более продолжительны, чем стоковые ряды и, тем более, ряды измеренных значений выноса примесей с водосбора.

Целью настоящего исследования является разработка ДС модели стока и выноса биогенных веществ с водосборов, а также использование ДС модели для вероятностной оценки биогенной нагрузки на Финский залив с Российской части водосбора.

Основными этапами решения поставленной задачи являются:

1. Оценка статистических параметров наблюдаемых рядов метеорологических элементов (среднесуточная температура воздуха, суточные слои осадков).
2. Генерирование рядов метеорологических элементов заданной продолжительной длины с пересчетом суточных значений метеорологических элементов в среднемесячные значения.
3. Моделирование месячных (годовых) слоев стока по гидрологической модели, прошедшей верификацию в изучаемом регионе.
4. Моделирование годовых значений нагрузки по модели биогенной нагрузки, прошедшей верификацию в изучаемом регионе.
5. Оценка параметров распределения значений стока и биогенной нагрузки (среднего значения, среднего квадратичного отклонения и значений различной обеспеченности превышения).

Итогом ДС моделирования в данном случае является набор кривых распределения годовых значений стока и биогенной нагрузки для изучаемого объекта. Схема разработанной ДС модели, включающей описанные ниже основные составляющие, приведена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема ДС модели стока и биогенной нагрузки

Стохастическая модель погоды – СМП (Шмакова, 2000) является генератором продолжительных рядов метеозадающих элементов, сохраняющих статистические параметры рядов наблюдаемых характеристик. Модель обеспечивает поток метеорологической информации на вход модели формирования стока. В основу модели положена гипотеза о функционально-нормальном законе распределения метеорологических характеристик, которая позволяет использовать хорошо разработанный для нормального закона распределения корреляционный аппарат. При создании алгоритмов модели также использовалась гипотеза стационарности случайных процессов, а также однородности и изотропности случайных полей. Расчет метеорологических элементов осуществляется для назначенных на водосборе расчётных точек или для метеорологических станций. В случае несовпадения расчётных точек с метеостанциями параметры СМП интерполируются по данным соседних метеостанций в расчётные точки.

Оценка параметров СМП проводилась на основании данных наблюдений за метеорологическими элементами на болотной станции ГТИ Ламмин-Суо (Ленинградская область) за период 1983 – 2010 гг. На основании полученных параметров СМП сгенерированы ряды суточных значений метеорологических элементов – температуры воздуха и слоев осадков – продолжительностью 100 лет.

Модель формирования стока с водосбора (ИЛНМ -Institute of Limnology Hydrological Model) разработана в Институте озероведения РАН (Кондратьев, 2007) и предназначена для расчётов гидрографов талого и дождевого стока с водосбора, а также уровня воды в водоёме. Модель имеет концептуальную основу и описывает процессы снегонакопления и снеготаяния, испарения и увлажнения почв зоны аэрации, формирования стока, а также регулирования стока водоёмами в пределах однородного водосбора, характеристики которого принимаются постоянными для всей его площади. Модель может работать как

с месячным шагом по времени, так и с годовым. В процессе моделирования водосбор представляется в виде однородной имитирующей ёмкости, накапливающей поступающую воду и затем постепенно её отдающей. Также предусмотрен расчёт глубины водоёма, принимающего сток с водосбора, в результате решения уравнения водного баланса в предположении равенства значений испарения с водной поверхности и испаряемости.

Модель прошла верификацию на ряде объектов, расположенных в Северо-западном регионе России (водосборы рек Тигода, Лижма, Сяньга, Олонка, Сунна, Шуя, Оять, Сясь, Вуокса, Свирь, Великая, Нева) и Финляндии (водосборы рек Мустайоки и Харайоки). В настоящее время успешно применяется для решения задач оценки воздействия климатических изменений на сток рек Северо-запада РФ, а также в качестве основы для расчетов выноса биогенных веществ с водосборов.

Модель формирования биогенной нагрузки (ILLM- Institute of Limnology Load Model) (Кондратьев и др., 2011) предназначена для решения задач, связанных с количественной оценкой биогенной нагрузки, сформированной точечными и рассредоточенными источниками загрязнения, и прогнозом её изменения под влиянием возможных антропогенных и климатических факторов. Модель учитывает вклад точечных и рассредоточенных источников в формирование биогенной нагрузки на водосбор, позволяет рассчитывать вынос примесей с водосбора с учётом влияния гидрологических факторов и удержания биогенных веществ водосбором и гидрографической сетью. Итогом моделирования является количественная оценка биогенной нагрузки на водоём со стороны водосбора и отдельных его составляющих.

Модель прошла верификацию на водосборах рек Великая, Луга, Мга, Ижора, Славянка (Кондратьев и др., 2011), расположенных в Северо-западном регионе России. По результатам выполнения проекта EU BaltHazAR (2012) сделан вывод о том, что «модель *ILLM* может быть использована для приближенной оценки биогенной нагрузки на Балтийское море с неизученных и малоизученных водосборов России».

Расчет фосфорной нагрузки на Финский залив с Российской части водосбора. Финский залив – одна из наиболее эвтрофированных акваторий Балтийского моря. На долю Российской Федерации в 1997–2003 гг. приходилось > 3/4 фосфора (Eutrophication..., 2009). В ноябре 2007 г. на сессии Хельсинкской комиссии ХЕЛКОМ принят План действий по Балтийскому морю ПДБМ (HELCOM..., 2007) который представляет собой долгосрочную стратегию оздоровления Балтийского моря. Для выполнения рекомендаций ПДБМ необходимо иметь научно-обоснованную оценку биогенной нагрузки на Финский залив. Расчеты с использованием ДС моделирования выполнялись в первую очередь для частного водосбора Финского залива площадью $\sim 9200 \text{ км}^2$, сток и вынос биогенных веществ с которого поступают непосредственно в Финский залив (рисунок 2). При этом системой государственного мониторинга эта территория в настоящее время практически не контролируется.



Рисунок 2 – Частный водосбор Финского залива

В 2013 г. на 17 малых притоках залива, расположенных на изучаемой территории и занимающих площадь $\sim 4300 \text{ км}^2$, проведена серия натурных измерений и рассчитан вынос фосфора с водосборов этих рек. На основе полученных данных проведена калибровка модели ILLM, после чего расчеты выполнялись уже для всей площади частного водосбора Финского залива. Результаты ДС моделирования стока, фосфорной нагрузки и ее природной (фоновой) составляющей приведены в таблице 1. Расчеты показали, что в настоящее время среднее значение фосфорной нагрузки на залив с его частного водосбора составляет 285 т/год (без учета точечных сбросов), ее природная составляющая – 84,2 т/год при среднем квадратичном отклонении соответственно 25,1 и 1,3.

Таблица 1 – Средние значения ($X_{\text{ср}}$), средние квадратичные отклонения (s) и значения различной обеспеченности ($X_{\%}$) стока и фосфорной нагрузки на Финский залив с российского частного водосбора

	$X_{\text{ср}}$	s	$X_{1\%}$	$X_{5\%}$	$X_{25\%}$	$X_{75\%}$	$X_{95\%}$	$X_{99\%}$
Сток, мм/год	304	57,5	438	399	343	265	209	170
Нагрузка, тР/год	285	25,1	343	326	302	268	244	227
Природная составляющая нагрузки, тР/год	84,2	13,2	115	106	93	75	62	53

Выводы. С использованием разработанных ранее и верифицированных в Северо-западном регионе РФ компонентов построена ДС модель формирования стока и биогенной нагрузки. Показано, что ДС моделирование является эффективным инструментом оценки параметров распределения стока и выноса химических веществ с водосборов в условиях ограниченности данных натурных наблюдений. С использованием модели рассчитаны параметры функций распределения стока и фосфорной нагрузки на Финский залив Балтийского моря с Российского частного водосбора.

Перспективы теоретического развития ДС моделирования в области изучения процессов формирования стока и внешней нагрузки на водоемы состоят, прежде всего, в совершенствовании методов детерминированной оценки выноса примесей с водосбора и в русловой сети. Прогресс в этом вопросе зависит от существенной перестройки и совершенствования системы мониторинга водных объектов, а также проведения специальных натурных исследований с целью уточнения структуры модели и ее параметров.

Перспективы практического использования ДС моделей заключаются в возможности планирования хозяйственной деятельности на водосборе в соответствии с водностью, с учетом изменений условий формирования стока, а также при отсутствии или недостатке данных гидрометрических наблюдений.

Список литературы

1. Кондратьев С.А. Формирование внешней нагрузки на водоемы: проблемы моделирования // СПб, Наука, 2007. 255 с.
2. Кондратьев С.А., Казмина М.В., Шмакова М.В., Маркова Е.Г. Метод расчета биогенной нагрузки на водные объекты // Региональная экология, 3-4, 2011. с. 50-59
3. Шмакова М.В. Стохастическая Модель Погоды в системе детерминировано – стохастического моделирования характеристик стока // Автореф. дис., СПб: 2000. 25 с.
4. BaltHazAR II project. Component 2.2: Building capacity within environmental monitoring to produce pollution load data from different sources for e.g. HELCOM pollution load compilations. Testing the nutrient load model for the Luga river // SYKE, Helsinki, Finland, 2012. 29 p.
5. Eutrophication in the Baltic Sea // Baltic Sea Environment Proceedings No 115B. Helsinki Commission Publ., Helsinki, Finland, 2009. 148 p.
6. HELCOM Baltic Sea Action Plan // Helsinki Commission Publ., Helsinki, Finland, 2007. 103 p.

ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ (V) НА АКТИВНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ СЕСТОНА И НЕКОТОРЫЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ В ЛАБОРАТОРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Предеина Л.М., Хорошевская В.О., Андреев Ю.А., Котова В.Е.,
Тамбиева Н.С., Климерий К.С.

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ghi7@aanet.ru

Тяжелые металлы относятся к наиболее токсичным загрязняющим веществам, присутствующим в поверхностных водах суши, что привлекает исследователей к изучению их влияния на различные показатели функционирования водных экосистем. Одним из наименее изученных металлов в части оценки влияния его соединений на функционирование гидробиоценозов является ванадий. Содержание этого металла в природных водах редко контролируется в рамках государственного мониторинга. Однако, как показали исследования [7], соединения этого металла достаточно часто обнаруживаются в воде рек Ростовской области в концентрациях, превышающих предельно допустимые. В этой связи были проведены эксперименты по изучению влияния этого металла на активность щелочной фосфатазы сестона, как одного из ключевых ферментов круговорота фосфора в водных объектах, и некоторые гидрохимические показатели: БПК₅, концентрации фосфатов, нитритного и аммонийного ионов.

В исследованиях, проведенных на модельных водных экосистемах, установлено влияние соединений некоторых металлов: меди, цинка, ртути и железа, на активность щелочной фосфатазы [2–4].

Эксперименты проводили в лабораторных условиях при естественном освещении в стеклянных аквариумах вместимостью 10 л в течение 3-х суток. Воду для экспериментов отбирали в реке Дон на участке, расположенном выше сбросов сточных вод. Ванадий добавляли в воду в анионной форме в виде ванадата аммония NH_4VO_3 . В аквариумы вносили ванадат аммония в концентрациях 0,5; 5,0; 25,0 и 100 мкг/л в расчете на элемент V, что составляет соответственно 0,5; 5,0; 25,0 и 100 ПДК ванадия в воде водоемов рыбохозяйственного значения. В один из аквариумов, который служил в качестве контроля (к), ванадат аммония не добавляли.

Активность щелочной фосфатазы (АЩФ) сестона определяли по модифицированной методике [5] с использованием в качестве субстрата *n*-нитрофенилфосфат в трис-НСI буфере, 0,1 моль/л, при рН 8,0. В инкубационную среду добавляли взвесь клеток планктона, которую получали путем фильтрования 0,5 л воды из аквариумов через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм и смывания осевших клеток 10 мл профильтрованной воды. Таким образом, определили активность внеклеточных сестон-связанных ферментов.

Гидрохимические показатели определяли стандартными методиками [6].

Как показали результаты проведенного эксперимента, АЩФ в контрольном аквариуме в течение 3-х суток увеличилась с 1,14 до 2,02 мкмоль/(л·ч) *n*-нитрофенола (рисунок 1а). В аквариумах с добавками ванадия также наблюдалось увеличение АЩФ в течение эксперимента, однако темпы ее роста были

замедленны и максимальные значения достигли лишь 1,50 мкмоль/(л·ч) *p*-нитрофенола. Снижение активности фермента на 11 % по сравнению с контролем было отмечено уже через 2 ч после внесения ванадия в концентрации 100 мкг/л (рисунок 1б). Через 1 сут. после добавки металла снижение активности фермента на 20 % наблюдалось при концентрациях ванадия 5, 25 и 100 мкг/л. Наиболее значительное снижение АЩФ, на 40 %, отмечено при добавке 100 мкг/л ванадия через 2 суток после внесения металла. Следует отметить, что через 2-е и 3-е суток после внесения металла уменьшение АЩФ на 20 % - 30 % по сравнению с контролем наблюдалось во всех опытных аквариумах, даже при самой низкой концентрации добавки ванадия, не превышающей ПДК.

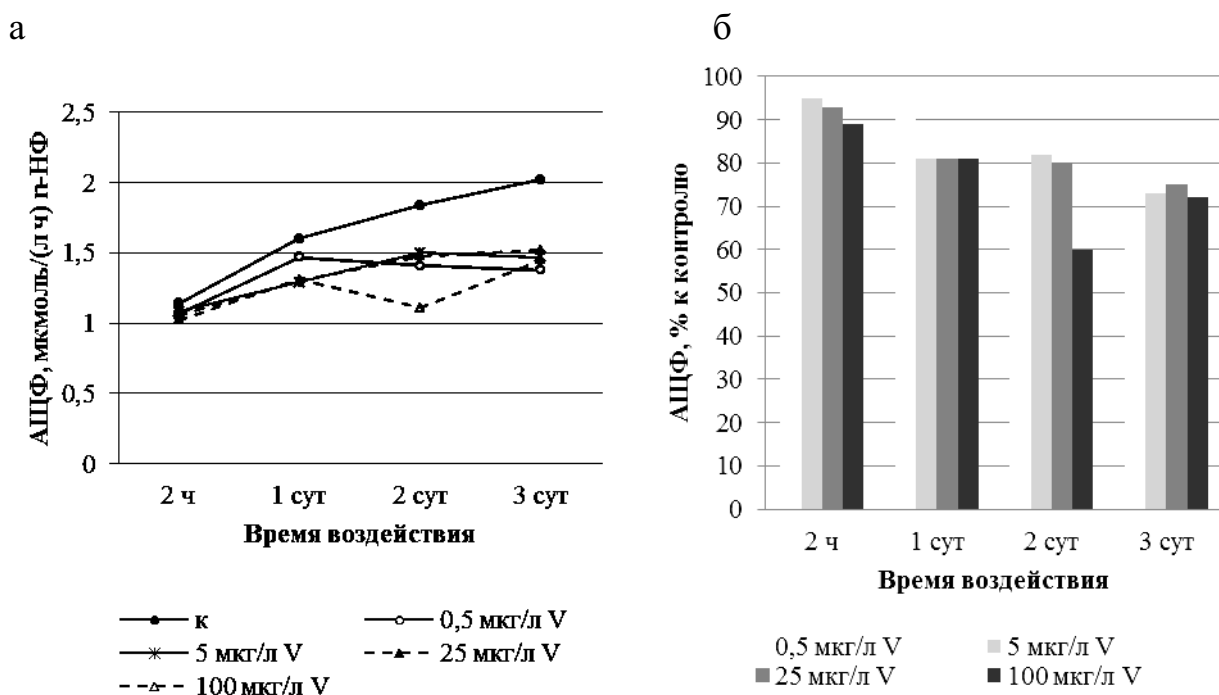


Рисунок 1 – Влияние добавок ванадата аммония на изменение АЩФ сестона

Таким образом, результаты эксперимента показали, что анионная форма ванадия (V) может оказывать угнетающее воздействие на АЩФ, а, следовательно, и на процесс регенерации минерального фосфора, даже при концентрациях, не превышающих ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения. При увеличении концентрации ванадия уменьшается время наступления угнетающего эффекта.

Анализ динамики концентрации фосфатов также выявил влияние ванадия на скорость его потребления планктонным сообществом. В контрольном аквариуме концентрации фосфаты в течение эксперимента постепенно уменьшились с 0,085 до 0,043 мг/л (рисунок 2). В аквариумах с добавками ванадия наблюдалось более быстрое снижение концентраций фосфатных ионов. Через 2 сут. после внесения 100 мкг/л ванадия концентрация фосфатов в этом аквариуме была на 20 % ниже, чем в контроле, составив 0,041 мг/л. Через 3-е сут. концентрации фосфатных ионов были снижены на 16 % при добавках 0,5 и 5,0 мкг/л ванадия и на 35 % – при добавках 25 и 100 мкг/л этого металла.

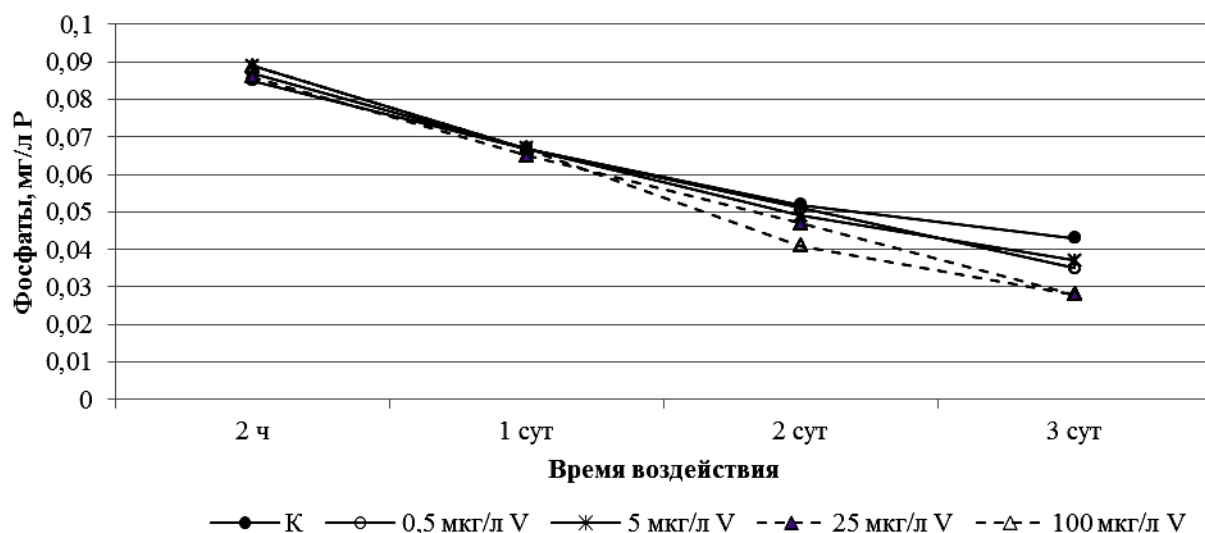
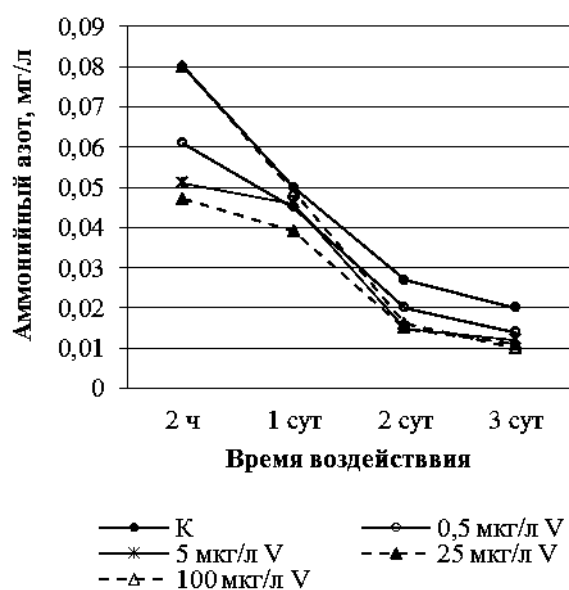


Рисунок 2 – Динамика концентраций фосфатов в эксперименте с добавками ванадата аммония

Следовательно, правомочно предположить, что анионная форма ванадия (V) может оказывать существенное влияние на круговорот фосфора в водных экосистемах, увеличивая интенсивность потребления фосфатов и уменьшая скорость минерализации его органических форм.

а



б

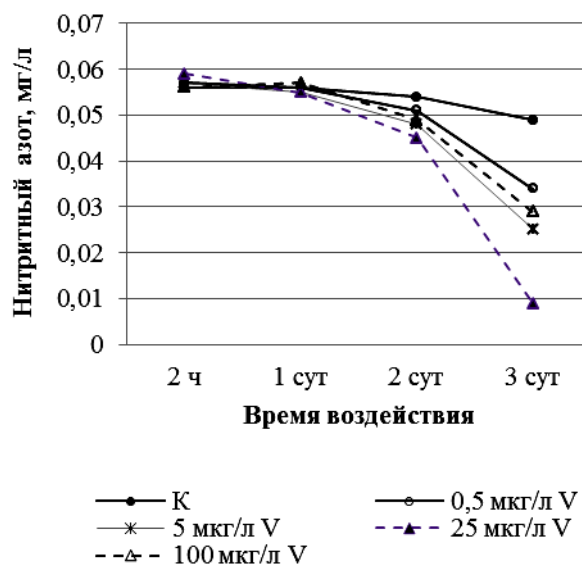


Рисунок 3 – Динамика концентраций аммонийного (а) и нитритного (б) азота в эксперименте с добавками ванадата аммония

Присутствие VO_3^- в природной воде оказывало влияние не только на круговорот фосфора, но и на обмен азота. Как и в случае с фосфатами, в воде аквариумов с добавками ванадия наблюдалось более быстрое снижение концентраций аммонийного и нитритного азота, которое проявлялось через 2-е и 3-е сут. после внесения металла (рисунки 3 а, б). Снижение концентраций аммонийных и нит-

ритных ионов при внесении самой низкой концентрации ванадия, 0,5 мкг/л, не превышало 30 %. В присутствии более высоких концентраций металла отмечено уменьшение концентраций аммонийного и нитритного азота на 40 % - 50 % по сравнению с контролем.

Для анализа интенсивности микробиологических процессов определяли БПК₅. Как показали результаты проведенного эксперимента, абсолютные значения БПК₅, как и АЩФ увеличились к концу наблюдений во всех аквариумах, включая контрольный, на 30 % -70 % по сравнению с исходными (рисунок 4). Однако, в отличие от АЩФ, добавки ванадия в воду приводили в отдельные периоды наблюдений (через 2 ч и 2 сут. после внесения ванадата аммония) к увеличению значений БПК₅ по сравнению с контролем на 15 % - 30 %. Отмечена тенденция увеличения значений этого показателя при повышении концентраций ванадия.

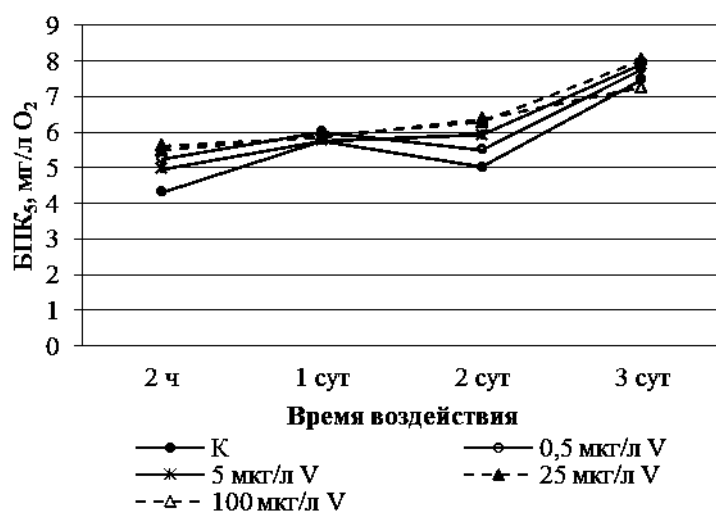


Рисунок 4 – Влияние добавок ванадата аммония на показатель БПК₅ в лабораторном эксперименте на природной воде

Корреляционный анализ показал наличие достоверной отрицательной связи между значениями БПК₅ и минеральными формами фосфора и азота (таблица). Достоверные отрицательные коэффициенты корреляции установлены также между АЩФ и концентрациями фосфатных и аммонийных ионов. Коэффициенты корреляции между значениями БПК₅ и АЩФ были недостоверными. Таким образом, присутствие ванадата аммония несколько нарушает связь между БПК₅ и АЩФ, которая выявлялась в относительно незагрязненных природных водах [1].

Таблица – Коэффициенты корреляции между показателями АЩФ, БПК₅ и соединениями азота и фосфора (n = 20)

	БПК ₅	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻
АЩФ	0,42 (P > 0,05)	- 0,29 (P > 0,05)	- 0,55 (P < 0,05)	- 0,60 (P < 0,01)
БПК ₅		- 0,82 (P < 0,01)	- 0,72 (P < 0,01)	- 0,81 (P < 0,01)

Таким образом, проведенный эксперимент показал, что анионная форма ванадия (V) при попадании в пресноводные экосистемы в широком диапазоне концентраций от 0,5 до 100 мкг/л в расчете на элемент ванадия может оказывать существенное влияние на функционирование планктонных сообществ, вызывая угнетение активности ключевого фермента круговорота фосфора, щелочной фосфатазы, и повышение значений БПК₅, как показателя интенсивности микробиологических процессов. Интенсификация микробиологической активности, в свою очередь, приводит к увеличению скорости потребления фосфатов и аммонийного азота, а также процессов, сопровождающихся снижению концентраций нитритов в воде.

Список литературы

1. Предеина Л.М., Федоров Ю.А., Морозова Е.В., Уразаев К.К., Предеин М.Н. Показатели активности щелочной фосфатазы и эстераз в мониторинге поверхностных вод – теоретические предпосылки и перспективы использования // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естеств. науки. 2003. № 4. С. 91-95.
2. Предеина Л.М. Влияние добавок меди и цинка на активность щелочной фосфатазы и эстераз сестона в экспериментах на природных водах. //Изв. ВУЗов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2008. № 6. С. 101-107.
3. Предеина Л.М., Бейсуг О.И., Предеин М.Н. Влияние повышенных концентраций цинка и железа на активность внеклеточных эстераз и щелочной фосфатазы в природных и модельных пресноводных экосистемах // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 7. С. 69-81.
4. Предеина Л.М., Федоров Ю.А., Бейсуг О.И., Предеин М.Н. Влияние ионов меди и ртути на показатели активности внеклеточных эстераз и щелочной фосфатазы в водных экосистемах // Биология внутренних вод. 2006. № 2. С. 89-96.
5. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры / Под ред. А.И. Агатовой. М.: Из-во ВНИРО, 2004. 123 с.
6. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч.1 / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: Из-во НОК, 2009. 1044 с.
7. Хорошевская В.О., Алешина Е.Г. Особенности содержания ванадия в осеннее-зимнюю межень и в весенний паводок в реках Ростовской области // Питьевая вода в XXI веке / Материалы науч.-практ. конф. с междунар. участием, Иркутск, 23-28 сент. 2013 г. Иркутск: Из-во Института географии СО РАН, 2013. С. 93-95.

МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИИ ЭКОСИСТЕМ ВОДОХРАНИЛИЩ НА ИЗМЕНЕНИЕ ВНЕШНЕЙ ФОСФОРНОЙ НАГРУЗКИ

Пуклаков В.В., Даценко Ю.С.

*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова,
yuri0548@mail.ru*

Примерно с середины прошлого столетия математическое моделирование прочно вошло в комплекс методов, направленных на разработку теории водных экосистем и поиски путей управления качеством воды в водных объектах. Математическое моделирование не только помогает формализовать описание процессов формирования качества воды в водных объектах, но и может дать количественную оценку процессов и предсказать его ход и эффективность. Это особенно важно для экосистем глубоких водохранилищ, характеризующихся исключительно большой нестационарностью гидрологического режима при регулировании речного стока и внешнего воздействия в виде непредсказуемо меняющихся синоптических условий. При невозможности воспроизвести это воздействие в натурных условиях используются расчеты по математической модели с использованием различных сценариев, позволяющих выявить особенности отклика экосистемы на это воздействие.

В настоящей работе с целью оценки изменений качества воды в водохранилищах систем водоснабжения г.Москвы проведены многовариантные диагностические расчеты по различным сценариям внешних воздействий с использованием математической модели водохранилища, разработанной на кафедре гидрологии суши МГУ им. М.В.Ломоносова (ГМВ-МГУ). Эта модель неоднократно верифицировалась по данным независимых полевых наблюдений и показала высокую степень достоверности описания процессов внутриводоемного тепло-массообмена. [1, 2]. В соответствии с пространственной схематизацией водохранилища представляется в модели в виде отдельных лопастей, разделенных на отсеки, границы между которыми задаются в виде вертикальной плоскости, перпендикулярной продольной оси речной долины. Отсеки состоят из совокупности горизонтальных слоев, в пределах которых тепло и растворенное в воде вещество считается равномерно распределенным. При такой схематизации водохранилища к каждому отсеку применима хорошо разработанная структура одномерных математических моделей водоемов, в которых изменения температуры и концентрации веществ рассчитываются только в вертикальном направлении. Гидрологический режим имитируется с шагом по времени 1 сутки. Внутренний водообмен между смежными отсеками происходит в результате плотностных, компенсационных и ветровых течений. Внешний водообмен включает приток воды с водосбора, поступление атмосферных осадков, испарение, подземный водообмен с береговой зоной водохранилища, отток воды в нижний бьеф, перенос стоковыми течениями. При этом в модели учитываются условия возникновения явления селективного водоотбора при наличии плотностной стратификации водной толщи в приплотинном отсеке.

Вертикальное перераспределение тепла и растворенных в воде веществ между слоями осуществляется путем процессов свободной конвекции, вынужденной конвекции (циркуляций Ленгмюра), вертикальной адвекции и динамического перемешивания.

Математическая структура модели представляет собой дифференциальное уравнение, которое отражает закон сохранения вещества и энергии в каждом горизонтальном слое. В общем виде это уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{d}{dt}V_j C_j = A_{j1}C_{j1} - A_{j2}C_j + A_{j3}C_{j+1} + B_{j1}C_{in} - B_{j2}C_j \pm P_j,$$

где j - номер горизонтального слоя в расчетной сетке, C - концентрация вещества, V - объем слоя, A - факторы, отражающий вертикальный перенос, B - факторы, отражающие горизонтальный перенос (приток и отток), P - фактор, отражающий внутримассовые эффекты, оказывающие влияние на концентрацию неконсервативного параметра. Это уравнение представляет собой общую форму расчета для любой переменной в каждом слое.

Для оценки реакции экосистем водохранилищ на антропогенное воздействие анализировались изменения концентраций фосфора - элемента, определяющего одно из самых сложных и крайне неблагоприятных последствий биогенного загрязнения - явления эвтрофирования и связанного с ним цветения водоемов. Эта оценка основывалась на модельных расчетах основных балансовых составляющих фосфора и концентраций фосфора в нижнем бьефе для Можайского, Истринского, Вазузского и Иваньковского водохранилищ.

Цикл сценарных расчетов имел целью определить вероятное изменение трофического статуса отдельных районов сложнодолинных водохранилищ Подмосковья в случае роста фосфорной нагрузки при средних, наиболее часто повторяющихся гидрометеорологических условиях. Для Можайского водохранилища первоначально рассмотрено 4 сценария изменения фосфорной нагрузки по сравнению с наблюдавшейся в средневодном 1984 г. С целью упрощения задачи предполагалось, что в последующее трехлетие погодные условия сохранятся такими же, как и в 1984 г. Показано, что при 100%-ном увеличении фосфорной нагрузки уже в последующий год произойдет гипертрофирование верховьев водоема. Там среднегодовая концентрация общего фосфора TP в воде возрастет в 4 раза, а спустя три года гипертрофия охватит и центральный район водохранилища. При ежегодном 50%-ном увеличении нагрузки этот район сохранит эвтрофный статус. А при 50%-ном снижении фосфорной нагрузки к концу третьего года средняя концентрация TP снизится на 20% по сравнению с исходным 1984 г. И только при полном прекращении фосфорного загрязнения водохранилища в первый же год содержание TP снизится на 30%, и водоем станет мезотрофным.

Затем подобные прогностические расчеты были выполнены и по модифицированной версии ГМВ-МГУ (также на базе гидрометеорологической информации 1984 г.) для сложнодолинных водоемов - Истринского, Вазузского и Иваньковского - при существенном повышении фосфорной нагрузки на их притоки. Обобщенные до среднегодовых характеристик результаты модельных

расчетов показали, что во всех водохранилищах с ростом фосфорной нагрузки увеличивается интенсивность седиментации фосфора, увеличивается также и концентрация фосфора в нижнем бьефе (рисунок 1А,В).

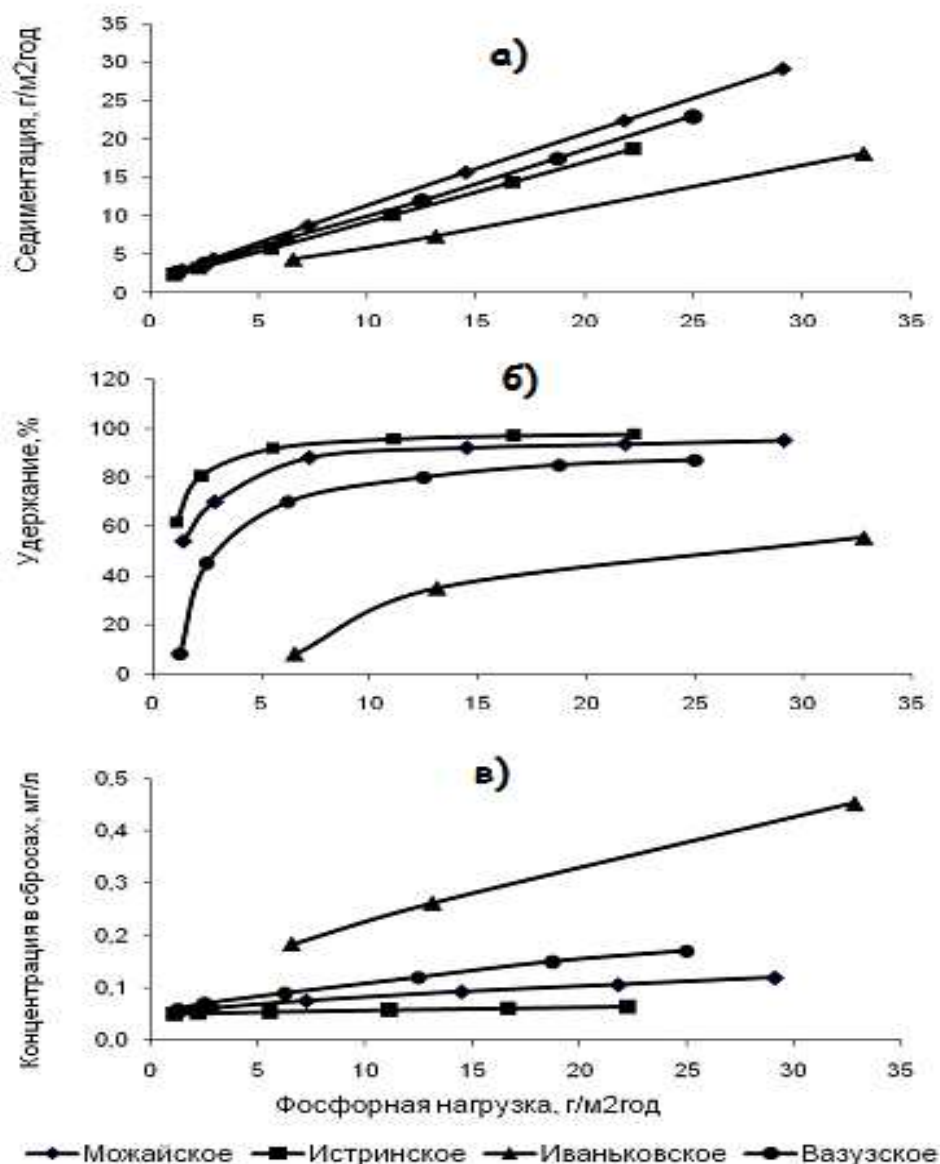


Рисунок 1 – Прогнозируемое изменение седиментации фосфора (а), его удержания (б) и концентрации (в) в Можайском, Истринском, Иваньковском и Вазузском водохранилищах при увеличении фосфорной нагрузки.

Истринское водохранилище, характеризующееся самым слабым водообменом и сложным многолопастным строением своего ложа, наиболее эффективно работает на самоочищение проходящих через него речных водных масс при увеличении фосфорной нагрузки. В Иваньковское водохранилище, водообмен которого на порядок выше, а морфологическое строение существенно проще, эффективность самоочищения воды при росте фосфорной нагрузки заметно ниже. Таким образом, чем медленнее водообмен и чем сложнее морфологическое строение ложа, тем сильнее водоем трансформирует сток фосфора в нижний бьеф гидроузла и наиболее эффективно работает на самоочищение проходящих через него речных водных масс при увеличении фосфорной нагрузки.

Расчеты показали, что в Иваньковском водохранилище – водоеме сезонного регулирования стока – более 50% поступившего в него за год фосфора было пропущено в нижний бьеф и водозабор канала имени Москвы в апреле-июне, а в москворецких водохранилищах многолетнего регулирования – во время летней и зимней межени. Регенерация фосфора в Иваньковском водохранилище оказалась в 2 раза выше, чем в подмосковных водохранилищах, что связано, вероятно, как с большей загрязненностью его грунтов, так и со значительно большими площадями затапливаемой весной береговой полосы.

При одинаковой фосфорной нагрузке в самом малопроточном Можайском водохранилище процессы соосаждения фосфора с взвесью и его седиментации протекают интенсивнее, чем в наиболее проточном Иваньковском. При неизменности в проведенных расчетах гидрометеорологических условий и внешнего водообмена этот факт можно объяснить только влиянием морфологических особенностей водоема и связанной с ними специфики его внутреннего водообмена. С увеличением фосфорной нагрузки процент удержания фосфора (R_p) во всех водохранилищах увеличивается (рисунок 1Б) тем быстрее, чем меньше в них водообмен. С ростом фосфорной нагрузки фосфороудерживающая способность водоема достигает предела, индивидуального для каждого водохранилища, и этот предел тем выше, чем меньше его проточность. При увеличении притока фосфора с водосборов в 2 раза рост среднегодовой концентрации фосфора в них составит в Истринском водохранилище 15 %, в Можайском – 23 %, в Вазузском – 29 %, в Иваньковском – 47 %. При увеличении нагрузки в 5 раз этот рост составит, соответственно, 48 %, 72 %, 96 % и 159 %.

Анализ многолетних наблюдений за экологическим состоянием долинных водохранилищ России показывает, что для сохранения в них высоких питьевых и технологических качеств воды необходимы, наряду с консервативными профилактическими, конструктивные меры по предотвращению загрязнения и эвтрофирования как одиночных водоемов, так и каскадов. Особое внимание в последнее время уделяется таким конструктивным преобразованием водоемов, которые обеспечивают возможность управления внутренним водообменом [3].

Численными экспериментами показано, что если превратить их в полисекционные водоемы, возведя в них межсекционные дамбы, то станет возможным управлять интенсивностью их внутреннего водообмена (не изменяя диспетчерских правил регулирования речного стока).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №13-05-00137а и №15-05-06108а

Список литературы

1. Даценко Ю.С., Пуклаков В.В., Эдельштейн К.К. Экспериментальная оценка погрешности модельного расчета стратификации водной толщи в водохранилище // Вестник МГУ, сер. География. 2005. № 6. С.21-24
2. Эдельштейн К.К., Гречушникова М.Г., Даценко Ю.С., Пуклаков В.В. Диагностическое моделирование внутриводоемных процессов в водохранилищах // Водные ресурсы. 2012. Т.39. № 4. С. 437–451.
3. Эдельштейн К.К., Даценко Ю.С., Пуклаков В.В., Пуклакова Н.Г. Научно-методические основы проектирования экологической реконструкции водохранилищ // Вода и экология. Проблемы и решения. 2013. № 2. С. 46-55.

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИКОМПАРТМЕНТАЛЬНОЙ БАЛАНСОВОЙ МОДЕЛИ ДИНАМИКИ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ ДОНА

Цыганкова А.Е.*, Бердников С.В.**

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, aetsygankova@yandex.ru

**Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, berdnikov@ssc-ras.ru

В рамках проекта Российского географического общества «Интегральная оценка эколого-геохимического состояния аквальных систем устьевой области Дона» (грант РФФИ 13-05-41528 РГО_а) проводятся полевые исследования с целью количественной параметризации геохимических потоков соединений тяжелых металлов (ТМ) и биогенных элементов. Проект является совместной работой географического факультета МГУ, Южного научного центра РАН, Института аридных зон ЮНЦ РАН, кафедры океанологии Южного федерального университета.

Физико-химические условия миграции соединений ТМ в речных и прибрежных морских водах существенно различаются. Это обстоятельство вызывает значительный интерес к оценке возможного влияния этих различий на формы миграции и потоки химических элементов в водах промежуточной солености. Одной из задач является изучение влияния устьевой области на изменение форм миграции химических соединений, поступающих со стоком р. Дон, в результате совместного действия комплекса физико-химических, биогеохимических и гидродинамических процессов. Выделить при этом влияние отдельных факторов бывает затруднительно. Существенную помощь при решении этих проблем может оказать математическое моделирование.

Имеется опыт применения математического моделирования для изучения закономерностей переноса и седиментации соединений ТМ в экосистеме Белого моря (ТМ) [1-3] и искусственных радионуклидов в экосистемах Баренцева [9] и Азовского морей [5-8].

Применение методики балансовых расчетов на основе компартментального подхода содержит ряд этапов (модулей) [1].

Первый этап связан с районированием водоема, выделением в нем набора компартментов (боксов) и построением модели крупномасштабного водообмена. Базовый гидрологический модуль включает балансовые модели водного обмена, солености, температуры воды и характеристик ледового режима. Задача гидрологического блока – количественная оценка водных потоков между районами в результате действия разнообразных динамических процессов.

На втором этапе для расчета переноса и седиментации взвешенных веществ используется подход, предложенный в работе [8]. В качестве переменных состояния рассматриваются пять размерных фракций взвешенных частиц: пелитовая, мелко- и крупноалевритовая, мелко- и среднепесчаная (средний размер частиц 0.005; 0.03; 0.075; 0.15 и 0,5 мм, соответственно).

Третий этап исследований связан с моделированием переноса соединений ТМ, имеющих растворенную и взвешенную формы миграции. Модельное описание их динамики основано на предположении, что в любой момент времени для суммарной концентрации рассматриваемого металла (М) в воде справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned}x_{\text{вал}} &= x_p + \sum_i x_{\text{взв}}^i; \\x_{\text{взв}}^i &= 10^{-3} y_i c_i; \\K_D^i &= 10^3 c_i / x_p,\end{aligned}\tag{1}$$

где: $x_{\text{вал}}$ – валовое содержание М, мкг/л; x_p – концентрация растворенной формы М, мкг/л; y_i – содержание частиц взвеси i -го размера, мг/л; $x_{\text{взв}}^i$, c_i –общая (мкг/л) и удельная (мкг/г) концентрация взвешенной формы М на частицах соответствующего размера, соответственно, K_D^i – коэффициенты распределения М ((мкг М/кг)/(мкг М/л), представляющие собой равновесное отношение концентраций М в породе и водном растворе.

Используя (1), с учетом размера частиц выражаем валовое содержание М в воде через растворенную форму, концентрацию взвеси и коэффициенты распределения (2):

$$\begin{aligned}x_{\text{вал}} &= x_p + 10^{-3} \sum_i y_i c_i = \\&= x_p (1 + 10^{-3} \sum_i (c_i / x_p) y_i) = \\&= x_p (1 + 10^{-6} \sum_i K_D^i y_i), i=1, \dots, n,\end{aligned}\tag{2}$$

или для растворенной формы:

$$x_p = x_{\text{вал}} / (1 + 10^{-6} \sum_i K_D^i y_i), i=1, \dots, n.\tag{3}$$

Кроме этого получаем оценки (4):

а) суммарной концентрации взвеси в воде (y , мг/л),

б) общего содержания М во взвешенной форме ($x_{\text{взв}}$, мкг/л),

в) средней для взвешенных частиц удельной концентрации М (c , мкг/г), среднего коэффициента распределения (K_D , л/кг):

$$\begin{aligned}y &= \sum_i y_i; \\x_{\text{взв}} &= \sum_i x_{\text{взв}}^i; \\c &= 10^3 x_{\text{взв}} / y; \\K_D &= 10^3 c / x_p; \\K_D &= \sum_i K_D^i y_i / y, i=1, \dots, n.\end{aligned}\tag{4}$$

Ключевыми в данной модели являются значения таких параметров как K_D^i , K_D , которые определяются в результате лабораторного модельного эксперимента или натурных исследований. Именно на оценку этих параметров направлены экспериментальные исследования в дельте Дона, его устьевой области и Таганрогском заливе.

Непосредственно для целей данного проекта разработанная ранее модель модифицирована для более подробного анализа пространственно-временных особенностей поведения ТМ в дельте Дона (рисунки 1).

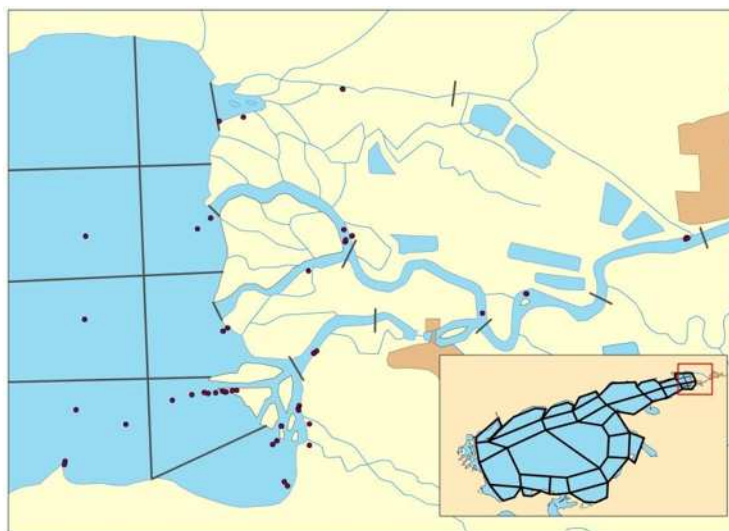


Рисунок 1 - Схема районирования Азовского моря [5, 8] с детализацией для устьевой области р. Дон. Основные протоки дельты также включены в модельную схему районирования. Точками показаны места отбора проб в 2013 –2014 гг.

Для оценки потоков воды в дельте Дона в условиях сгонно-нагонных явлений (рисунок 2) планируется применить гидрологическую модель HEC-RAS [10], разрабатываемую в Гидрологическом инженерном центре Корпуса американских военных инженеров (Hydrologic Engineering Center US Army Corps of Engineers).

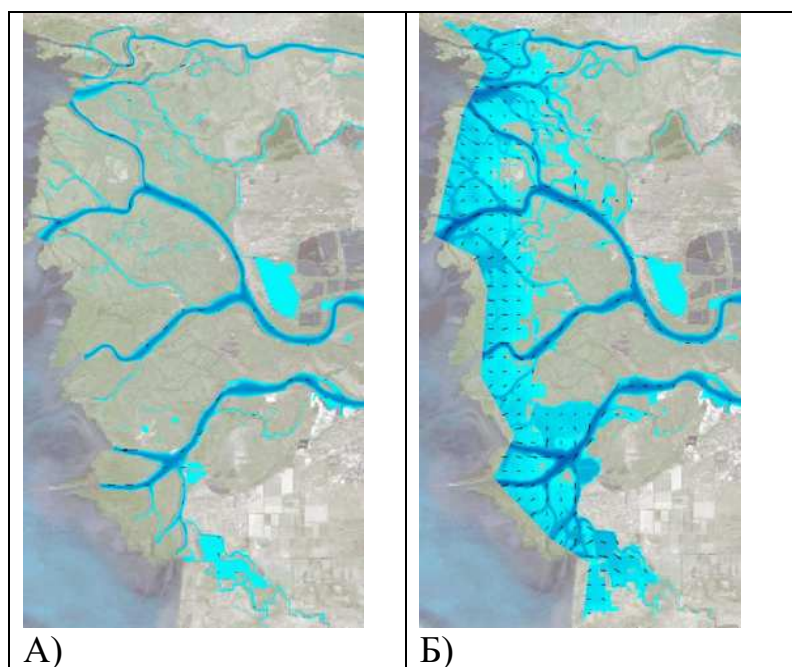


Рисунок 2 – Пример расчета уровня и потоков воды в дельте Дона во время сгона – 23.09.2014 03:00 (А) и во время нагона (подъем уровня на +1,3 м) – 23.09.2014 13:00 (Б) с применением модели HEC-RAS

Список литературы

1. Бердников С.В. Разработка и применение математических моделей для прогнозирования изменений гидрохимического режима в устьевых областях и на шельфе северных морей России // Современные информационные и биологические технологии в освоении ресурсов шельфовых морей. М.: Наука, 2005. С. 60-82.
2. Бердников С.В. Цыганкова А.Е. Применение балансовых моделей для оценки седиментации терригенного материала в Белом море и его выноса в арктический бассейн // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сообщества (НЦ ЧЭС). 2004. № 3. С. 29-41.
3. Бердников С.В., Цыганкова А.Е. Математическое моделирование влияния гидрологических и литодинамических процессов на перенос и накопление химических соединений в Белом море // Комплексные исследования процессов, характеристик и ресурсов российских морей североευропейского бассейна. Вып. 2. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2007. с. 334-380.
4. Касаткина Н.Е., Бердников С.В., Матишов Д.Г. Применение математического моделирования для оценки радиэкологической ситуации в Азовском море) // Труды Южного научного центра Российской академии наук. Том 4: Моделирование гидрологических процессов в Азовском море. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. С.172-185.
5. Матишов Г.Г., Гаргопа Ю.М., Бердников С.В., Дженюк С.Л. Закономерности экосистемных процессов в Азовском море. М.: Наука, 2006. 304 с.
6. Матишов Г.Г., Матишов Д.Г., Буфетова М.В., Бердников С.В. Структура потоков радионуклидов в Азовском море // Изв. АН, серия геогр., 2004. №3. С. 84-91.
7. Матишов Д.Г., Касаткина Н.Е., Бердников С.В. Математическое моделирование динамики ^{137}Cs в воде и донных отложениях Азовского моря в период 1960–2006 гг. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС). 2007. № 2. С. 20-27
8. Сорокина В.В., Бердников С.В. Математическое моделирование терригенного осадконакопления в Азовском море // Океанология. 2008. Том 48. № 3. С. 456-466.
9. Усягина И.С., Бердников С.В. Моделирование динамики ^{137}Cs в воде и донных отложениях Баренцева и Белого морей в период 1960-2010 гг. // Биологические ресурсы Белого моря и внутренних водоемов Европейского Севера: материалы XXIX междунар. Конф. (Мурманск, 27-29 марта 2013 г.) – Мурманск, Изд-во ПИНРО, 2013 – С. 338-350.
10. <http://www.hec.usace.army.mil/software/hec-hms/>

Аннотации к статьям

Раздел 5

УДК 543.2:543.61 Андреев Ю.А., Тамбиева Н.С. Химический состав лечебной грязи озера Пелёнкино «вчера» и сегодня (из истории Гидрохимического института)

Представлено сравнение методов и результатов анализа лечебной грязи из озера Пелёнкино. Приведены данные по минеральному составу, содержанию металлов, сульфидов и метана.

Ключевые слова: лечебная грязь, донные отложения, методы анализа

УДК 543.2:543.61 Andreev Yu.A., Tambieva N.S. Chemical composition of curative mud from lake Pelenkino "yesterday" and today (from the history of the Hydrochemical Institute).

A comparison of methods and results of the analysis of curative mud from the lake Pelenkino is described. The data of the mineral composition, the content of metal, sulfides and methane are shown.

Keywords: curative mud, sediments, methods of analysis.

УДК 543.382:543.242.52 Евдокимова Т.С., Михайленко О.А., Боева Л.В. Применение термореактора для минерализации проб воды при титриметрическом определении ХПК

Приводится методика определения химического потребления кислорода, основанная на измерении титриметрическим методом из малого объёма пробы и предназначенная для анализа природных и очищенных сточных вод. Использование термореактора для минерализации проб позволяет повысить воспроизводимость получаемых результатов и увеличить производительность методики. Мешающее влияние хлоридов устраняется добавлением сульфата ртути в виде раствора с концентрацией 100 мг/см³.

Ключевые слова: Химическое потребление кислорода, бихроматная окисляемость, термореактор, виалы

УДК 543.382:543.242.52 Evdokimova T.S., Mikhaylenko O.A., Boeva L.V. The use of thermal reactor for the mineralization of water samples in the titrimetric determination of COD

A method of determination of chemical oxygen demand based on measuring by titrimetry from a small volume of sample is described and intended for analysis of natural and treated wastewater. Using a thermal reactor for mineralization of samples improves the reproducibility of the results and increases productivity of the method. The interfering effect of chlorides is eliminated by addition of mercuric sulfate as a water solution with a concentration of 100 mg/cm³.

Keywords: chemical oxygen demand, dichromate oxidation, thermal reactor, vials.

УДК 543.3:543.05:542: 543.062:546. Евтухова В.О., Князева Т.В. Тяжелые металлы в малых реках Краснодарского края

Воды и донные отложения малых рек Краснодарского края исследованы на содержание свинца, меди, цинка и марганца с использованием атомно-абсорбционного анализа. Для вод установлено постоянное превышение величин ПДК рыбохозяйственного значения растворенных форм тяжелых металлов, кроме свинца. Отмечено загрязнение донных отложений марганцем.

Ключевые слова: поверхностные воды, донные отложения, ионы металлов, атомно-абсорбционный анализ, загрязнение

УДК 543.3:543.05:542: 543.062:546. Evtuhova V.O., Knyazeva T.V. Heavy metals in small rivers of Krasnodar krai.

Water and bottom sediments of small rivers of Krasnodar region was investigated on the content of lead, copper, zinc and manganese using atomic absorption analysis. For water there is a fixed excess quantities of MPC for fishery values of dissolved forms of heavy metals, except lead. Observed contamination of bottom sediments with manganese.

Keywords: surface water, bottom sediment, ions of metals, atomic absorption analysis, contamination.

УДК 551.481 Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н. Об определении микропластика в донных отложениях

Рассмотрены современные подходы к определению микропластика в донных отложениях. Выполнено обобщение методов отбора проб и особенностей их анализа с целью установления обилия, типа, размера, формы, цвета, стадии деградации, химического состава и возможных источников поступления микропластика.

Ключевые слова: донные отложения, микропластик, методы определения.

УДК 551.481 Kazmiruk V.D., Kazmiruk T.N. On methods for the detection of microplastics in sediments

The current approaches for the detection of microplastics in sediments are considered. The sampling techniques and analytical methods for identification and quantification of microplastics are reviewed. Several main goals for the detection of microplastics were indicated: abundance, type, size, shape, color, degradation stage, chemical composition, and possible sources.

Keywords: sediments, microplastics, methods for identification.

УДК 504.064, 504.423 Катунина Е.В. Кинетические показатели качества морских вод при оценке экологического состояния акватории бухты «Ласпи» в черном море

На основании гидрохимических исследований, проведенных в бухте Ласпи (Черное море), получены натурные данные, которые впервые были применены в методике определения кинетических показателей качества природных вод для морской акватории. Проведенные исследования по кинетическим показателям представили сивелированную картину экологического состояния водоема. В период исследований отмечалось полное отсутствие перекиси водорода как в поверхностных, так и придонных водных слоях, что позволило констатировать нарушение редокс-состояния водной среды и ее биологическую неполноценность для гидробионтов.

Ключевые слова: экология, Черное море, морская вода, естественное самоочищение, токсиканты.

УДК 504.064, 504.423 Katunina E.V. Kinetic indicators of quality of sea waters at the assessment of the ecological condition of the water area the Laspi bay in the black sea

At hydrochemical researches natural data are obtained at the Laspi Bay (The Black Sea). For the first time they were applied in technique a definitions of kinetic indicators of quality of natural waters for the Sea water area. The conducted researches on kinetic indicators presented the leveled picture of an ecological condition the bay. During researches was noted total absence of peroxide of hydrogen as at the surface, and the near- bottom layers. It is violation of a redoks-condition of the water environment and it is biological inferiority for hydrobionts.

Keywords: ecology, Black Sea, sea water, natural self-purification, toxicants.

УДК 543.33:543.34 Килейнова Е.С., Боева Л.В. Применение термореактора для минерализации проб воды при спектрофотометрическом определении общего азота.

В данной статье приводится разработанная методика определения массовой концентрации общего азота, основанная на окислении азотсодержащих соединений персульфатом калия при нагревании в щелочной среде и последующем определении образующихся нитратов фотометрическим методом (вариант 1) либо по собственному поглощению в УФ-области (вариант 2). Предел обнаружения общего азота равен 0,05 мг/дм³ по варианту 1 и 0,04 мг/дм³ по варианту 2.

Применение термореактора для минерализации проб увеличивает воспроизводимость результатов измерений. Мешающее влияние солей щелочно-земельных металлов устраняют фильтрованием пробы после минерализации и коррекцией pH пробы.

Ключевые слова: общий азот, спектрофотометрический метод, термореактор, виалы, окисление персульфатом калия, минерализация проб, восстановление нитратов.

УДК 543.33:543.34 Kileynova E. S., Boeva L. V. Use of the thermoreactor for a mineralization of tests of water at spektrofotometrichesky definition of the general nitrogen.

This article provides a method of determination of the mass concentration of total nitrogen, based on the oxidation of nitrogen-containing compounds by heating with potassium persulfate in alkaline medium and subsequent determination of nitrate produced by the photometric method (Option 1) or by intrinsic absorption in the UV range (option 2). The detection limit of the total nitrogen is 0,05 mg/dm³ of Embodiment 1, and 0,04 mg/dm³ of Embodiment 2.

Application of thermal reactor for mineralization of samples increases the reproducibility of the measurement. The interfering effect of salts, alkaline earth metal filtration eliminates sample after mineralization and pH adjustment of the sample.

Keywords: general nitrogen, spektrofotometrichesky method, thermoreactor, viols, oxidation by potassium persulphate, mineralization of tests, restoration of nitrates.

УДК 543.3:543.05:542: 543.062:546 Князева Т. В., Евтухова В. О. Атомно-абсорбционное определение растворимых форм металлов в природных водах

Аттестованная методика определения растворимых форм тяжелых металлов основана на предварительном концентрировании водных проб выпариванием и последующей атомизации полученных растворов в пламени. Метрологические характеристики методики показали ее взаимозаменяемость с более чувствительным, но дорогостоящим методом электротермической атомизации проб.

Ключевые слова: природные воды, растворимые формы тяжелых металлов, выпаривание, атомно-абсорбционный анализ.

УДК 543.3:543.05:542: 543.062:546 Кnyazeva T. V., Evtuhova V. O. Atomic absorption determination of soluble forms of metals in natural waters

The certified method of determination of soluble forms of heavy metals based on the pre-concentration of samples of water evaporation and subsequent atomization of solutions obtained in the flame. The metrological characteristics of a technique demonstrated its interoperability with more sensitive, but expensive by electrothermal atomization of samples.

Keywords: natural water, soluble forms of heavy metals, evaporation, atomic absorption analysis.

УДК 543.544.5.068.7: 543.635.62:543.054.2/9 Котова В. Е., Андреев Ю.А. Методы подготовки и анализа проб донных отложений при определении полициклических ароматических углеводородов.

Статья посвящена изучению различных способов пробоподготовки при определении ПАУ в донных отложениях. Приведён и обоснован оптимальный режим для ВЭЖХ разделения всех целевых соединений. Проведено сравнение результатов, полученных при анализе лиофилизированных и влажных донных отложений. Показана возможность применения данного метода к реальным образцам, проведена апробация при анализе донных отложений озера Байкал

Ключевые слова: ПАУ, ВЭЖХ, донные отложения, экстракция

УДК 543.544.5.068.7: 543.635.62:543.054.2/9 Kotova V. E., Andreev Yu. A. Preparation and analysis methods of sediments samples for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Paper is devoted to different ways of sample preparation research for PAH determination in sediments. Optimal mode of chromatograph for target compounds separation is presented. Results received by analysis of freeze dried and wet sediments are compared. The opportunity of this method applying to the real samples – Baikal lake sediments.

Keywords: PAH, HPLC, sediments, extraction.

УДК: 543.3 Лозовик П.А., Ефременко Н.А., Зобков М.Б., Зобкова М.В., Ефремова Т.А., Галахина Н.Е., Рыжаков А.В., Родькина И.С., Потапова И.Ю. Совершенствование методов аналитического контроля в воде «проблематичных» компонентов

Статья содержит описание методик количественного определения различных химических компонентов и характеристик природных вод, разработанных и усовершенствованных в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии Института водных проблем Севера КарНЦ РАН. Большинство из этих методик, проводимых в «классическом» варианте сопряжены с определенными трудностями и ограничениями, которые были устранены в предлагаемых разработках.

Ключевые слова: гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды, цветность, мутность, прозрачность, органический углерод, элементный состав, автохтонное и аллохтонное органическое вещество, углеводы, липиды, мочевины, лигнинные вещества, буферная емкость.

УДК: 543.3 Lozovik P.A., Efremenko N.A., Zobkov M.B., Zobkova M.V., Efremova T.A., Galahina N.E., Ryzhakov A.V., Rodkina I.S., Potapova I.Yu. Perfection of analytical control methods of “problem” components in water.

The article contains the description of the quantitative determination methods of various chemical components and characteristics of natural waters, worked out and improved in the laboratory of hydrochemistry and hydrogeology of Northern Water Problems Institute KRC of RAS. Most of these methods conducted in a “classic” variant are attended with certain difficulties and limitations that were removed in the offered developments.

Key words: Bicarbonates, sulfates, chlorides, color, turbidity, transparency, organic carbon, elemental composition, autochthonous and allochthonous organic matter, carbohydrates, lipids, urea, lignin substance, buffering capacity).

УДК 681.5.08/543.31 Назарова А.А., Гончарова Т.О., Селютин Е.Л. Контроль качества аналитических измерений и его роль в системе мониторинга состояния водных объектов.

Рассмотрены элементы системы контроля качества измерений и результаты внутрилабораторного и внешнего контроля качества результатов анализа в лабораториях Росгидромета за 2012-2014 гг.

Ключевые слова: Контроль качества измерений, мониторинг водных объектов

УДК 681.5.08/543.31 Nazarova A.A., Goncharova T. O., Selyutina E.L. Quality control of analytical measurements and its role in the system of state monitoring of water objects.

Considered the elements of the system of quality control measurements and results of laboratory and external quality control analysis in the laboratories of Roshydromet for 2012-2014 g.

Keywords: Quality control of measurements, monitoring of water objects.

УДК 543.383.2.068 Павленко Л.Ф. Особенности методического обеспечения оценки уровня нефтяного загрязнения водных экосистем

Показана история развития методик определения нефтепродуктов в природных водах, разработанных в Гидрохимическом институте в период 1967-2007 гг. Рассмотрены основные достоинства и недостатки методик измерения, используемых при мониторинге нефтяного загрязнения водных объектов. В связи с практически повсеместным снижением загрязнения нефтью и нефтепродуктами поднимается вопрос о дифференциации нефтяных и биогенных углеводородов.

Ключевые слова: мониторинг нефтяного загрязнения, смолистые вещества, биогенные углеводороды.

УДК 543.383.2.068 Pavlenko L.F. Some methodological features of assessment of water ecosystem pollution by petroleum products

The history is shown of assessment methodology of petroleum products in natural waters which was developed in Hydrochemical Institute in 1967-2007. Advantages and disadvantages have been considered of the methods that are used to monitor contaminated water environment. Because of almost ubiquitous decrease in oil and petroleum products, a question arises concerning differentiation between petroleum and biogenic hydrocarbons.

Keywords: monitoring of water pollution, resins, biogenic hydrocarbons.

УДК 556.114.7:556.55 Соколов Д.И. Содержание органических веществ в Можайском водохранилище в летний период

Рассмотрены особенности режима окисляемости и цветности воды в летний период в Можайском водохранилище – головном водоёме Москворецкой системы водоснабжения г. Москвы – по данным детальных полевых наблюдений 1984, 2012 и 2013 гг. Установлена статистически значимая связь между окисляемостью, цветностью воды и содержанием в ней органического углерода.

Ключевые слова: органическое вещество, окисляемость воды, цветность воды, водохранилище.

УДК 556.114.7:556.55 Sokolov D.I. Organic matter content in Mozhaysk reservoir in summer

Water oxidizability and color regime features in summer in Mozhaysk reservoir – main water body of Moskvoretskaya water supply system – are studied using data of detailed field measurements in the years 1984, 2012, 2013. Significant relation between water oxidizability, color and organic carbon content is determined.

Keywords: organic matter, water oxidizability, water color, reservoir.

УДК 543.862/.862.34:543.054:543.635.62 Тамбиева Н.С., Михайленко О.А., Андреев Ю.А. Газохроматографическое парофазное определение летучих органических веществ для выявления нефтяного загрязнения.

Разработан экспрессный метод газохроматографического парофазного определения летучей части нефтепродуктов, теряемой полностью при упаривании экстрактов. Содержание их может составлять до 50 % общей суммы. Метод позволяет не только приблизиться к вопросу их учета, но и к количественному и качественному определению, идентификации, распределению, поведению и возможностью выявления соотношения летучих углеводородов к определяемым нефтяным компонентам. При возникновении аварийной ситуации определение летучих углеводородов даст возможность оперативно выявить зону нефтяного загрязнения, при необходимости оконтурить её, проследить за распределением по акватории, глубине и т.д.

Ключевые слова: нефтепродукты, газовая хроматография, анализ равновесного пара, летучие ароматические углеводороды

УДК 543.862/.862.34:543.054:543.635.62 Tambieva N.S., Mikhaylenko O.A., Andreev Yu.A. Gas chromatography headspace determination of volatile organic substances for identification of oil pollution

A rapid method of gas chromatographic headspace determination of the volatile oil products which can be lost completely at evaporation of extracts is developed. The contents of them can be to 50% of total amount. The method allows not only to come nearer to a question of their account, but also provides quantitative and qualitative determination, identification, distribution, behavior and possibility of identification of a ratio of flying hydrocarbons to the defined oil components. At environmental accidents definition of volatile hydrocarbons will give the chance quickly to reveal a zone of oil pollution, if necessary to delineate it, to track distribution on the water area, depth, etc.

Keywords: oil products, gas chromatography, headspace analysis, volatile aromatic hydrocarbons.

Раздел 6

УДК: 574.58(262.5) Афанасьев Д.Ф., Цыбульский И.Е., Морозова М.А., Ларин А.А., Сазыкина М.А. Оценка токсичности компонентов экосистем морских водоемов на основе флуориметрии аборигенных микроводорослей

Разработан метод оценки качества водной среды с использованием аборигенных микроводорослей Азовского и Черного морей. На основании изучения спектральных характеристик выделенных микроводорослей и оценке чувствительности к стандартным токсикантам предложена методика биотестирования компонентов среды по изменению интенсивности флуоресценции *Scenedesmus apiculatus* в фиолетовой и сине-фиолетовой областях спектра.

Ключевые слова: биотестирование, микроводоросли, флуоресценция, Азовское и Черное моря.

УДК: 574.58(262.5) Afanasyev D.F., Tsybulsky I.E., Morozova M.A., Larin A.A., Sazykina M.A. Estimation of toxicity of marine ecosystems components based on aboriginal microalgae fluorimetry

A method for assessing the quality of the water environment using native microalgae of the Azov and Black Seas has been developed. By studying the spectral characteristics of the selected microalgae and assessment of sensitivity to toxicants has been proposed standard method of bioassay water environment components based on changing the intensity of the fluorescence *Scenedesmus apiculatus* in violet and blue-violet regions of the spectrum.

Keywords: bioassay, microalgae, fluorescence, Azov and Black Seas.

УДК 582.21:574.583:504.064 Афонина Е.А., Трифонова И.С. Оценка экологического состояния и качества воды реки Великой по фитопланктону

Река Великая является важнейшим водоемом Псковской области и основным притоком Псковско-Чудского озера. Было изучены особенности таксономического состава, сезонную динамику структуры и биомассы фитопланктона и оценено экологическое состояние реки и качество ее вод по фитопланктону. В альгофлоре реки Великой идентифицировано 463 вида (511 таксонов) водорослей, принадлежащих к 8 отделам. По числу видов наиболее разнообразны Bacillariophyta. Биомасса фитопланктона изменялась от 0,02 до 2,42 мг/л. Наибольшие значения отмечены в верхнем течении реки, где большое влияние оказывает фитопланктон озер, в среднем течении биомасса снижается и затем увеличивается в нижнем течении. На станциях ниже плотин ГЭС и после порогов происходит сокращение числа видов и снижение биомассы. Средняя величина индекса сапробности составляла $2,0 \pm 0,1$. По содержанию биогенных элементов и хлорофилла «а» (ср. 2,3 мг/м³) р. Великую можно отнести к мезотрофному типу вод, а по уровню биомассы фитопланктона (ср. 0,7 мг/л) и первичной продукции (ср. 0,5 мгО₂/л сутки) – к олиго-мезотрофному. Воды реки занимают промежуточное положение между 3 и 4 классом качества (от «слабо загрязненных» до «умеренно загрязненных»).

Ключевые слова: Фитопланктон, экологическое состояние, река Великая

УДК 582.21:574.583:504.064 Afonina E.A., Trifonova I.S. Assessment of ecological state and water quality in Velikaya river by phytoplankton community

Velikaya river is one of the most important water objects in Pskov region and main inflow of the Pskovskoye- Chudskoye lake. Were investigated species composition, seasonal dynamics of phytoplankton structure and biomass and estimated ecological state and water quality of the river using phytoplankton. 511 algae taxons from 8 divisions have been found in phytoplankton community. Bacillariophyta was the most diverse. Biomass of phytoplankton varied from 0,02 to 2,42 mg/l. High biomass values found in the upper stream, where influences lake phytoplankton, in the middle course biomass decreases and reaches higher values in the lower course. Species amount and biomass decrease on stations after hydroelectric dams and rapids. Average saprobity index reached $2,0 \pm 0,1$. According to nutrients and chlorophyll «a» (av. 2,3 mg/m³) concentration river Velikaya can be determined as mesotrophic water type, and based on biomass level (av. 0,7 mg/l) and primary production (av. 0,5 mgO₂/l day) – as oligo-mesotrophic water type. Water quality of the river is between 3 and 4 quality class (from «slightly polluted» to «moderately polluted»).

Keywords: Phytoplankton, ecological state, Velikaya river.

УДК 574.5: 502.55 Бакаева Е.Н., Никаноров А.М., Игнатова Н.А. Аспекты методологии оценки экотоксичности малых рек Восточного Донбасса

Статья посвящена разработке методологии оценки экотоксичности малых рек бассейна Нижнего Дона на территории Восточного Донбасса в условиях реструктуризации угольной отрасли. Приведены биологические последствия воздействия техногенных шахтных вод. Предложен комплекс интегральных биологических характеристик для оценки экотоксичности водных экосистем.

Ключевые слова: малые реки, техногенные шахтные воды, методология, экотоксичность, интегральные биологические показатели.

УДК 574.5: 502.55 Bakaeva E.N., Nikanorov A.M., Ignatova N.A. Aspects of the methodology for assessment ecotoxicity of the small rivers Eastern Donbass

The article is devoted to the development of methodology for assessing the ecotoxicity of the small rivers of the basin of the Lower don river in the Eastern Donbas region in terms of restructuring the coal industry. Given the biological effects of technogenic mine water. The authors propose a set of integral biological characteristics to assess ecotoxicity aquatic ecosystems.

Keywords: small rivers and man-made mine water, methodology, ecotoxicity integral biological indicators.

УДК 574.587:574.633 Беляков В. П., Бажора А. И. Макрозообентос, как индикатор загрязнений водной системы нижнего Суздальского озера.

В период с апреля по сентябрь 2013 г исследовался состав и сезонная динамика количественных характеристик макрозообентоса водной системы озера Нижнее Суздальское (Санкт-Петербург). С помощью индикаторных показателей зообентоса была получена оценка загрязненности водной системы. В зонах с токсичным загрязнением был отмечен рост доли особей с морфологическими отклонениями и снижение функциональной активности бентосных сообществ.

Ключевые слова: пресноводный макрозообентос, биоиндикация, загрязнение вод, городские водоемы

УДК 574.587:574.633 Belyakov V. P., Bazhora A. I. Macrozoobenthos as an indicator of pollution of the water system of lake nizhnee suzdalskoe

The composition, seasonal dynamics of the quantitative characteristics of macrozoobenthos were investigated in the water system of Lake Nizhnee Suzdalskoe (St-Petersburg) in 2013 from April to September. Evaluation of pollution of the water system was obtained with the aid of biological indicators, based on the structural characteristics of macrozoobenthos. Growth in the share of individuals with morphological deformities and decreased functional activity of the zoobenthos community were observed in the contaminated (toxic) areas of the water system.

Keywords: freshwater macrozoobenthos, bioindication, water pollution, urban water bodies.

УДК 504.064 Вишняков А. Н., Григорьев Ю. С Сравнение чувствительности к тяжелым металлам биотестов на основе регистрации замедленной флуоресценции и роста водоросли хлорелла.

Проведено сравнение чувствительности к тяжелым металлам и бихромату калия двух биотестов на водоросли *Chlorella vulgaris*. Оценка воздействия токсикантов на рост тест-культуры проводилась в течение 22 часов. Изменение относительного показателя замедленной флуоресценции (ОПЗФ) суспензии водоросли при действии этих токсикантов наблюдалось уже после 1 часа экспозиции. При этом токсический эффект ионов меди и бихромата калия проявлялся на ОПЗФ при более низких концентрациях, чем на приросте тест-культуры. Для ионов кадмия ситуация была противоположная.

Ключевые слова: замедленная флуоресценция, биотестирование, токсичность вод, тяжелые металлы, водоросль хлорелла, прирост культуры водоросли.

УДК 504.064 Vishnyakov A. N., Grigoriev Yu.S. The sensitivity of alga *Chlorella* growth and delayed fluorescence based bioassays to heavy metals

The sensitivity of two bioassays on algae *Chlorella vulgaris* to heavy metals and potassium dichromate was compared. The effect of the toxicants on growth of test-culture was estimated for 22 hours. The alteration of the relative indicator of delayed fluorescence (RIDF) of algal suspension under toxic effect was assessed after 1 hour exposure. At that the toxic effect of copper ions and potassium dichromate on RIDF was observed at lower concentrations than on growth of test-culture. For ions of cadmium the situation was the opposite.

Keywords: Delayed chlorophyll fluorescence, bioassay, water toxicity, heavy metals, alga *Chlorella*, growth of algal culture.

УДК 504.064.3 Григорьев Ю. С., Шашкова Т. Л., Стравинскене Е. С. Аппаратно-методическое обеспечение оперативного биотестирования водных сред.

Разработаны новые методики и оригинальный комплект оборудования для оперативного биотестирования токсичности водных сред. В качестве тест-организмов используются водоросль хлорелла и рачки дафний. Оценка токсического воздействия на клетки водоросли производится путем измерения прироста тест-культуры за 22 часа и относительного показателя замедленной флуоресценции (ОПЗФ) после 1 часа экспонирования клеток в тестируемой воде.

Ключевые слова: биотестирование, токсичность, рачки дафний, водоросль хлорелла, замедленная флуоресценция, трофическая активность рачков, климатостаты, культиваторы, флуориметр.

УДК 504.064.3 Grigoriev Yu. S., Shashkova T. L., Stravinskene E. S. Hardware-methodical provision of rapid bioassay of water samples.

The new methods and original equipment are developed for rapid bioassay of water samples toxicity. As test organisms alga *Chlorella* and daphnids are used. Toxic effect on alga cells is estimated by measuring of test culture growths in 22h and relative indicator of delayed fluorescence (RIDF) after 1h exposure in water sample.

Keywords: bioassay, toxicity, daphnids, chlorella, delayed fluorescence, feeding rate of crustaceans, climatic chambers, cultivators, fluorimeter.

УДК 504.064.3 Давыдова Н. С., Григорьев Ю. С. Чувствительность к тяжелым металлам биотеста по воздействию на рост водоросли хлорелла при разных температурах.

Проведено сравнение чувствительности биотеста на основе роста термофильного штамма *Chlorella vulgaris* Beijer к ионам меди и бихромату калия при температурах 25 и 36 °С. Показано, что, несмотря на различия в скорости роста тест-культур водоросли, их чувствительность к токсикантам после 45 часов культивирования при низкой температуре и 22 часов при высокой была примерно одинаковой.

Ключевые слова: биотестирование, токсичность, водоросль хлорелла, тяжелые металлы, влияние температуры.

УДК 504.064.3 Davydova N. S., Grigoriev Yu. S. The sensitivity of alga *Chlorella* growth to the effects of heavy metals at different temperatures.

The toxic effect of copper ions and potassium dichromate on growth of thermophilic strain of algae *Chlorella vulgaris* Beijer cultured at 25 and 36 °C was compared. The growth rate of the test cultures at these temperatures was different. However, their sensitivity to toxicants after 45 hours of culturing at a low temperature and 22 hours at a high temperature practically did not differ.

Keywords: bioassay, toxicity, algae *Chlorella*, heavy metals, the effect of temperature.

УДК 574.64 Исакова Е.Ф., Гершкович Д.М., Воробьева О.В., Хазанова К.П., Ростанец Д.В. Оценка токсичности вод реки Москвы в нижнем течении методом биотестирования с использованием *Ceriodaphnia affinis* Lillj.

В результате проведенного исследования была оценена токсичность вод р. Москвы в ее нижнем течении методом биотестирования с использованием ракообразных *Ceriodaphnia affinis* Lillj. Пробы воды со всех исследованных станций обладали токсическим действием, заключавшимся в изменении репродуктивной функции цериодафний. Острое летальное действие было выявлено только для воды со станций ниже выпуска очистных сооружений.

Ключевые слова: *Ceriodaphnia*, токсичность, природные воды, река Москва, биотестирование.

УДК 574.64 Isakova E. F., Gershkovich D.M., Vorobeva O.V., Khazanova K.P., Rostanets D.V. Evaluation of toxicity of the Moskva river waters in the lower flow by bioassay using *Ceriodaphnia affinis* Lillj.

The study was evaluated the toxicity of water in the lower flow of Moscow river by bioassay using crustacean *Ceriodaphnia affinis* Lillj. Water samples from all the stations had a toxic effect, consisted in changing reproductive functions of test-organism. Acute lethal effect was found only for the water release from the station below Wastewater Treatment Plant.

Keywords: *Ceriodaphnia*, toxic, natural water, the river Moscow, bioassay.

УДК 576.2:282.232/275 Полева А.О., Шкундина Ф.Б. Биоиндикационная оценка экологического состояния Павловского водохранилища

Оценка экологического состояния Павловского водохранилища по данным фитопланктона показала увеличение степени эвтрофирования с 2003 по 2009 г. Водоем трансформировался из эвтрофного в высокоэвтрофный. Показатель возрастания антропогенной нагрузки – исчезновение в пробах 2008–2009 гг. представителей отдела Xanthophyta. Полученные авторами результаты показывают, что в водохранилище происходит переход от β -мезосапробной зоны в α -мезосапробную.

Ключевые слова: водоросли, цианобактерии, фитопланктон, водохранилище, биоиндикационная оценка.

УДК 576.2:282.232/275 Poleva A.O., Shkundina F.B. Bioindicative assessment of environmental status of Pavlovskoe reservoir

Assessing the environmental status of the Pavlovskoe reservoir according phytoplankton showed an increase in the degree of eutrophication from 2003 to 2009, Water transformed from eutrophic in high eutrophic. The index increasing anthropogenic load - disappear in the samples of 2008-2009 representatives of the Section Xanthophyta. Our results indicate that the reservoir is a transition from β -mezosaprobic zone to α -mezosaprobic.

Keywords: algae, Cyanobacteria, phytoplankton, reservoir, bioindicative assessment.

УДК: 574.24 Поляк Ю.М., Маячкина Н.В. Оценка качества донных отложений восточной части Финского залива методами биотестирования

Финский залив Балтийского моря на протяжении многих лет испытывает серьезную антропогенную нагрузку. Основной вклад в загрязнение восточной части Финского залива вносят медь и свинец, которые накапливаются в донных отложениях, создавая вторичное загрязнение водного объекта. Оценка качества донных отложений прибрежной зоны восточной части Финского залива проводили с помощью метода биотестирования. В качестве тест-объектов были использовали дафнии *Daphnia magna* Straus и зеленые микроводоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. Среди исследованных образцов, донные отложения Лужской губы (южное побережье) и донные отложения г. Приморск (северное побережье), характеризовались слабой степенью токсичности. В пробах, отобранных в районе г. Ломоносов наблюдалась стимуляция роста зеленых водорослей *S. quadricauda*, что может быть связано как с повышенной концентрацией биогенных веществ, так и с присутствием токсикантов в концентрациях, к которым водоросли способны адаптироваться. На остальных станциях наблюдения донные отложения были не токсичны по отношению к исследованным тест-объектам. Полученные результаты указывают на тенденцию к улучшению экологической ситуации в водоеме.

Ключевые слова: Восточная часть Финского залива, донные отложения, биотестирование, *Daphnia magna*, *Scenedesmus quadricauda*.

УДК: 574.24 Polyak Yu.M., Mayachkina N.V. The use of bioassay techniques for assessment of the Eastern Gulf of Finland sediment quality

The Gulf of Finland is exposed to anthropogenic pressure for many decades. Copper and Lead are the main pollutants of the Eastern Gulf of Finland. They accumulate in sediments forming secondary pollution of the aquatic ecosystem. The assessment of the Eastern Gulf of Finland sediment quality was performed using bioassay techniques. The test-objects were daphnids *Daphnia magna* Straus and green algae *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. Sediments from Luga Bay (South coast) and Primorsk (North coast) were characterized by the low level of toxicity. Sediments from Lomonosov (South coast) stimulated the growth of green algae *S. quadricauda*. The stimulation can be induced by nutrient contamination as well as by adaptation to low concentrations of toxic substances. Sediments from the other stations were not toxic for the test objects studied. The results indicate that a positive trend can be noticed in the Eastern Gulf of Finland ecosystem.

Keywords: The Eastern Gulf of Finland, sediments, bioassay, *Daphnia magna*, *Scenedesmus quadricauda*.

УДК 574 Руднева И.И., Скуратовская Е.Н., Омельченко С.О., Ковыршина Т.Б. Ихтиомониторинг прибрежных вод Севастополя.

Аннотация. Целью настоящей работы явилось исследование содержания токсичных элементов и активности антиоксидантных ферментов в печени морского ерша, обитающего в бухтах г. Севастополя (Черное море), находящихся в зоне интенсивной антропогенной активности. Результаты исследований свидетельствуют о неоднозначной реакции биомаркеров тканей рыб на загрязнение среды обитания, что следует учитывать при планировании и проведении мониторинговых работ.

Ключевые слова: Черное море, рыбы, тяжелые металлы, антиоксидантные ферменты

УДК 574 Rudneva I.I., Skuratovskaya E.N., Omelchenko S.O., Kovyrshina T.B. Ichthyomonitoring of the Sevastopol coastal waters

Abstract The aim of the present study was to evaluate concentration of heavy metals and activity of antioxidant enzymes in the liver of scorpion fish inhabited several Sevastopol bays (Black Sea) with different level of anthropogenic impact. The results obtained demonstrated that the biomarkers response of fish tissues on anthropogenic impact was not uniform that should take into account in monitoring activities.

Keywords: Black Sea, fish, heavy metals, antioxidant enzymes.

УДК 556.388:597.1 – 11(262.54) Сергеева С.Г., Бугаев Л.А., Валиуллин В.А., Карпушина Ю.Э. Особенности патоморфологических изменений яичников азовской тарани *Rutilus rutilus* L. в условиях пестицидного загрязнения Азовского моря

В воспроизводстве тарани ведущую роль играют кубанские нерестово-выростные хозяйства (НВХ). В последние годы в пробах воды и грунта, которые отбирали в Таганрогском и Ясенском заливах Азовского моря в непосредственной близости от сбросных шлюзов этих хозяйств, обнаруживалось 13-16 наименований пестицидов. В тканях производителей тарани в период нереста отмечались имидаклоприд, римсульфурон, тиабендазол, цинидон-этил и ципроконазол. Исследования особенностей гонадо- и гаметогенеза тарани показали, что различные патологии развития яичников

отмечались у 10-20 % половозрелых самок. Причиной возникновения таких патологий может быть длительное воздействие «малых» доз токсикантов, вызывающее репродуктивные эффекты, проявляющиеся в снижении или прекращении воспроизводства.

Ключевые слова: тарань, нерестово-выростные хозяйства (НВХ), токсикологические исследования, пестициды, репродуктивная функция, патологии развития, яйцеклетки, резорбция, воспроизводительная способность.

УДК 556.388:597.1 – 11(262.54) Sergeeva S.G., Bugaev L.A., Valiullin V.A., Karpushina Yu.E. Pathomorphological changes in the gonads of the azov sea roach *Rutilus rutilus* L. under conditions of pesticide pollution in the Azov Sea

The Kuban fish-breeding farms play a leading part in the rearing of roach. Last years we found regularly 13-16 pesticides in water and sediment samples taken not far from discharged locks of these farms in the Taganrog and Yassenskij bays of the Azov Sea. Imidaklopid, rimsulfuron, tiabendazol, cinidon-ethyl and cyproconazole were observed in tissues of spawning roach breeders. Our studies of gonado- and gametogenesis in the roach have revealed pathological development of ovaries in 10-20% of mature females. The reason of such pathologies is rather not a direct (lethal) effect of pesticides but a prolonged action of low toxic concentrations causing sexual disruptions with the following impairment or even interruption of reproductive process.

Keywords: roach, fish-breeding farms, toxicological studies, pesticides, reproductive function, pathological development, oocytes, resorption, reproductive ability.

УДК 574.586:574.633 Станиславская Е.В. Сапробиологическая характеристика эпифитона разнотипных озер Карельского перешейка

Летом 2009-2012 гг. были проведены исследования водорослей эпифитона разнотипных озер Карельского перешейка. Выявлены массовые виды водорослей и особенности их пространственного распределения. Рассчитаны величины индекса сапробности, на основе этого дана оценка экологического состояния исследованных озер.

Ключевые слова: эпифитон, массовые виды водорослей, озера, индекс сапробности, качество воды.

УДК 574.586:574.633 Stanislavskaya E.V., Saprobiological characteristics of epiphyton in various lakes of the Karelian Isthmus

In summer 2009-2012 study of epiphytic algae was conducted in various lakes of Karelian Isthmus. It was revealed mass species and especially their spatial distribution. Saprobic index was calculated. Based on this calculation ecological conditions in studied lakes were assessed.

Keywords: Epiphyton, mass species of algae, lakes, saprobity index, water quality.

УДК 504.064.3 Стравинскене Е.С., Григорьев Ю.С., Тарасова А.Н. Оперативный метод биотестирования морских вод на водоросли *Dunaliella tertiolecta*.

Показана потенциальная возможность создания оперативного биотеста для оценки качества морских вод на основе микроводоросли *Dunaliella tertiolecta*. Исследованы пути оптимизации и стандартизации питательной среды для проведения такого биотеста. При выращивании в специализированных устройствах KBM-05 и УЭР-03 тест-объект характеризовался сравнительно быстрым ростом и при этом обладал достаточно высокой чувствительностью к модельному токсиканту.

Ключевые слова: биотестирование, токсичность, морские воды, *Dunaliella tertiolecta*

УДК 504.064.3 Stravinskene E.S., Grigoriev Yu.S., Tarasova A.N. The rapid method with alga *Dunaliella tertiolecta* for marine waters bioassay.

The potentiality of developing of rapid bioassay on microalga *Dunaliella tertiolecta* for marine waters quality assessment has been shown. The possibilities of optimization and standardization of culture medium for such bioassay were investigated. The alga grown in specialized devices KBM-05 and УЭР-03 was characterized by relatively high growth rate and at the same time by high sensitivity to model toxicant.

Keywords: bioassay, toxicity, marine waters, *Dunaliella tertiolecta*.

УДК 574.5:577.4 Трифонова И.С., Афанасьева А.Л. Мониторинг эвтрофирования озер Карельского перешейка по фитопланктону

Все усиливающееся антропогенное воздействие на озера Карельского перешейка вызывает необходимость мониторинга их эвтрофирования. Оценка современного состояния 50 озер в 2010-2014 гг. по фитопланктону показала, что большинство озер региона можно считать мезотрофными, но среди них много эвтрофных и даже гипертрофных. По мере увеличения трофности увеличивается не только общая биомасса водорослей, но и доля в ней синезеленых водорослей, вызывающих постоянное цветение воды. Для усовершенствования экологического мониторинга озер Северо-

Запада России необходима разработка классификации степени цветения воды, соответствующей экологическим условиям региона и уточнение индивидуальных индикаторных валентностей планктонных водорослей.

Ключевые слова: Карельский перешеек, озера, эвтрофирование, фитопланктон, мониторинг

УДК 574.5:577.4 Trifonova I.S., Afanasieva A.L. Monitoring of eutrophication of the Karelian Isthmus lakes by phytoplankton

Constantly growing anthropogenic influence on the Karelian Isthmus lakes causes the necessity of monitoring of their eutrofication. The assessment of modern state of 50 lakes in 2010-2014 by phytoplankton showed that the majority of lakes in the region can be considered mesotrophic, but there are many eutrophic and even gypertrophic among them. In process of increase of lake trophy not only total biomass increases, but also the share of blue-green algae producing persistent waterbloom. For the improvement of ecological monitoring of the Northwest of Russia lakes it is necessary to work out new classification of waterbloom degree corresponding to ecological conditions of the region and specification of individual indicator significances of plankton algae.

Keywords: Karelian Isthmus, lakes, phytoplankton, eutrophication, monitoring.

УДК 574.58 Уваров А.Г. Накопление тяжелых металлов макрофитами реки Москвы.

Исследование направлено на изучение накопления тяжелых металлов (ТМ) макрофитами. Рассмотрена биоаккумуляция и распределение ТМ: Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb между различными органами растений, произрастающих в Москве-реке. Определение ТМ в воде, донных отложениях и макрофитах проводили масс-спектрометрическим методом. По результатам анализа, растения: *Potamogeton perfoliatus* L., *Sparganium emersum* Rehm., *Potamogeton lucens* L. перспективны в качестве организмов-биомониторов для оценки загрязнения ТМ р. Москвы.

Ключевые слова: Река Москва, тяжелые металлы, макрофиты, водные экосистемы, биоаккумуляция

УДК 574.58 Uvarov A.G. Heavy metals accumulation in macrophytes from Moskva river.

The study was aimed at understanding the metals accumulation in macrophytes. The bioaccumulation of: Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb, and distribution between the organs of the macrophytes grow in the Moskva river was investigated. Heavy metal content (in water, bottom sediments and water plants) was determined using ICP-MS method. According to results of analysis, macrophytes *Potamogeton perfoliatus* L., *Sparganium emersum* Rehm., *Potamogeton lucens* L. indicates their good potential as organisms-biomonitors for heavy metals pollution in the Moskva river.

Keywords: Moskva River, heavy metals, macrophytes, aquatic ecosystems, bioaccumulation.

УДК 574.633 Хазанова К.П., Ростанец Д.В., Хромов В.М. Методические особенности использования индекса IBD (Biological diatom index) в оценке качества вод водотоков с антропогенно трансформированным гидрологическим режимом.

Гидробиологический мониторинг состояния водных объектов и оценка качества воды методами биоиндикации являются важной составляющей системы мониторинга пресных вод, поскольку позволяют получить информацию о состоянии биоты водного объекта. В водотоках с антропогенно трансформированным гидрологическим режимом наблюдается изменение «естественной» структуры сообщества и сезонной динамики его развития. В таких водных объектах применение методов биоиндикации может иметь свои особенности. В своей работе мы изучили особенности оценки качества воды по сообществу диатомовых водорослей при помощи индекса IBD на р. Москве – водотоке, который подвергался сильной техногенной трансформации.

Ключевые слова: Качество воды, биоиндикация, микрофитобентос, диатомовые водоросли, антропогенная трансформация

УДК 574.633 Khazanova K.P., Rostanets D.V., Khromov V.M. Methodological features of the application index IBD (Biological diatom index) to assess the water quality of rivers with anthropogenically transformed hydrological regime.

Hydrobiological monitoring of water bodies and water quality assessment by bioindication methods are an important component of fresh water monitoring system, as it allows to obtain information on the status of the biota of the water body. In streams with anthropogenically transformed hydrological regime the "natural" community structure and seasonal dynamics of its development are changed. In such water bodies in the application of methods of bioindication can have its own features. In their study, we examined the features of of water quality assessment by benthic diatoms community with IBD index on the Moskva river - the river which strong technogenic transformation of hydrological regime.

Keywords: Water quality, bioindication, microphytobenthos, diatoms, anthropogenic transformation.

УДК 556.165:581.5/504.455 Хоружая Т.А., Мартышева Н.А., Юрасова Е.Б. Обоснования разработки метода оценки токсического влияния фитоценозов планктона на качество воды «цветущих» водоемов

Проведен анализ развития фитопланктона Цимлянского водохранилища за многолетний период наблюдений Росгидромета (1984-1992 гг.) и за последние годы (по данным исследований за 2009-2013 гг.). Количественные сопоставления с данными синхронизированных исследований по биотестированию токсичности воды показали, что только по наличию «токсичных» видов водорослей в фитоценозе нельзя с уверенностью судить об их токсическом влиянии на качество воды - необходимы дополнительные сведения о токсичности биомассы водорослей цветущего водоема, степени цветения, а также данные по уровню и составу химического загрязнения. На основе исследований предложен метод оценки токсического влияния природных фитоценозов на формирование качества поверхностных вод и подготовлены рекомендации для использования в мониторинге качества поверхностных вод (Р 52.24.809-2014).

Ключевые слова: токсичность, фитоценозы, водохранилища, эвтрофирование, цветение, качество воды, метод оценки

УДК 556.165:581.5/504.455 Khoruzhaya T.A., Martyshova N.A., Yurasova E.B. Basis of the working out a evaluation method the toxic effects of phytocenoses on water quality "blooming" reservoirs

The analysis of the phytoplankton development of Tsimlyansk reservoir for long-term observation period of Roshydromet (1984-1992) and in recent years (according to studies for 2009-2013) was made. Quantitative comparison with synchronized biotesting data on water toxicity have shown that only by the presence of a "toxic" algae species in phytocenoses cannot safely judge their toxic effects on water quality, needs additional data on the toxicity of algal biomass of "blooming" reservoirs, extent of the "blooming", as well as data on the level and composition of chemical pollution.

Method of evaluation of planktonic phytocenoses toxic effects on the surface waters quality forming based on the research, prepared recommendations for use in monitoring the surface waters quality (RD 52.24.809-2014).

Keywords: toxic effects, phytocenoses, reservoirs, eutrophication, "blooming", water quality forming, evaluation method.

УДК 556.531+556.165 Хоружая Т.А., Юрасова Е.Б. Биотестирование токсичности природных вод Пролетарского и Веселовского водохранилищ

С целью изучения формирования качества вод Пролетарского и Веселовского водохранилищ на 4-х створах сети Росгидромета в вегетационный сезон 2014 г. проведены исследования по оценке токсичности вод в биотесте на дафниях *Daphnia magna* St.; одновременно отобраны и проанализированы пробы фитопланктона. Практически везде в разные периоды выявлена токсичность воды, выраженная в разной степени: как острая, подострая или хроническая. Пространственное распределение токсичности образует следующий ряд по убыванию: Буденновская – Пролетарский гидроузел – Новоселовка – Валуйский.

Анализ комплекса полученных данных с привлечением многолетней информации сети Росгидромета (из базы данных ФГБУ «Гидрохимический институт») показал, что токсичность воды, не связана с особенностями состава и уровнем химического загрязнения, по-видимому, не зависит от синезеленых водорослей (доля их в фитопланктоне невелика), и от направления течения воды. Наиболее очевидной причиной токсичности воды водохранилищ могут быть остаточные количества стойких гербицидов, длительное время поступавших в Пролетарское и Веселовское водохранилища.

Ключевые слова: формирование качества вод, водохранилища, токсичность

УДК 556.531+556.165 Khoruzhaya T.A., Yurasova E.B. Biotesting of toxicity of natural waters on the Proletarian and Veselovsky reservoirs

For a studying water quality forming of the Proletarian and Veselovsky reservoirs in the 4-th observation stations of Roshydromet network in vegetative season 2014 year studies on the assessment of the toxicity of waters in bioteste on *Daphnia magna* St. was made; at the same time selected and analyzed samples of phytoplankton. Almost everywhere in different periods the water toxic revealed, it expressed in varying degrees as acute, subacute or chronic toxicity. The spatial distribution of toxicity forms the following descending order: Budennovskaja-Proletarian hydrostation- Novoselovka- Valuisky.

Comparative analysis of the complex investigation data together with the assistance multi-year information of Roshydromet network (database of the Hydrochemical Institute) showed that the water toxicity not connected with the peculiarities of the composition and level of chemical contamination, apparently, does not depend on *Cyanophyta* (their share in phytoplankton is low), and from the direction of the water current.

The most obvious cause of water toxicity of the reservoirs can be residues of persistent herbicides, come for a long time in the Proletarian and Veselovsky reservoirs.

Keywords: water quality forming, toxicity, reservoirs.

УДК 574.6 (470+571) Хромов В.М., Буйволов Ю.А, Уваров А. Г., Малашенков Д.В. Концепция модернизации биологических методов наблюдения и оценки состояния пресноводных экосистем России на сети Росгидромета

В докладе приводится сравнительный анализ состояния российской сети наблюдения за качеством поверхностных вод суши по гидробиологическим показателям и передовой практики ведения гидробиологического мониторинга в странах Европы и Америки. Предложены основные концептуальные направления модернизации гидробиологических методов мониторинга качества поверхностных вод и состояния пресноводных экосистем в сети Росгидромета.

Ключевые слова: биоиндикация, гидробиологические показатели, государственная наблюдательная сеть, мониторинг, пресноводные экосистемы

УДК 574.6 (470+571) Khromov V.M., Buyvolov Yu.A, Uvarov A.G, Malashenkov D.V.. Modernization concept of bioassay techniques for observation and assessment of freshwater ecosystems in Russia on the Roshydromet's network

A comparative analysis between the Russian surface water monitoring based on hydrobiological data and advanced practices of hydrobiological monitoring management in Europe and USA is presented in report. The basic conceptual directions of modernization of methods for hydrobiological surface water quality and freshwater ecosystem monitoring in the Roshydromet's network are proposed for implementation.

Keywords: bioindication, hydrobiological indicator, state observation network, monitoring, freshwater ecosystems

УДК 556.388:597.585.1 – 11(262.54) Цема Н.И. Биоиндикация загрязненности азовского моря по физиолого-биохимическим показателям рыб

Представлены результаты исследований физиолого-биохимических показателей бычка-кругляка из разных акваторий Азовского моря в нерестовый период 2014 г. Показано негативное влияние загрязнения среды на репродуктивное качество производителей в некоторых районах исследования. Делается вывод о том, что исследуемые биомаркеры рыб можно использовать для биоиндикации качества и загрязнения среды их обитания.

Ключевые слова: загрязнение среды, биоиндикация, биомаркеры, бычок-кругляк, гепатосоматический индекс, гонадосоматический индекс, каротиноиды, репродуктивный потенциал, резорбция гонад.

УДК 556.388:597.585.1 – 11(262.54) Tsema N.I. Bioindication of the azov sea pollution by physiological and biochemical parameters of fish

Results are presented on the studies of physiological and biochemical parameters of the round goby sampled in different areas of the Azov Sea during the spawning season of 2014. Reproductive abilities of breeders are shown to be affected by the polluted environment in some regions under study. It is concluded that the biomarkers in question can be used to monitor the quality and pollution of the fish habitat.

Keywords: environmental pollution, bioindication, biomarkers, round goby, hepatosomatic index, gonadosomatic index, carotinoids, reproductive potential, gonad resorption.

УДК: 574.58(262.5) Цыбульский И.Е., Сазыкина М.А., Афанасьев Д.Ф. Биосенсоры для мониторинга токсичности среды на основе морских аборигенных биолюминесцентных бактерий

С целью разработки метода оценки качества водной среды на основе светящихся бактерий, из воды Азовского и Черного морей на селективных питательных средах выделено соответственно 2 и 14 штаммов биолюминесцентных бактерий, принадлежащих к родам *Photobacterium* sp. и *Vibrio* sp. На основании депонированных штаммов *Vibrio fischeri* разработана тест-система для оценки токсичности компонентов среды морских водоемов.

Ключевые слова: биотестирование, биолюминесцентные бактерии, *Vibrio fischeri*, Азовское и Черное моря.

УДК: 574.58(262.5) Tsybulsky I.E., Sazykina M.A., Afanasyev D.F. Biosensors for water environment toxicity monitoring based on native marine bioluminescent bacteria

In order to develop a method for assessing the quality of the water environment based on luminous bacteria, 2 and 14 strains of bioluminescent bacteria belonging to the genus *Photobacterium* sp. and *Vibrio* sp. respectively have been isolated from the water of the Azov and Black Seas on selective nutrient media. On the basis of the deposited strains of *Vibrio fischeri* test system designed to assess the toxicity of environmental components of marine waters.

Keywords: bioassay, bioluminescent bacteria, *Vibrio fischeri*, Azov and Black Seas.

УДК 574.52 Шашкова Т.Л., Григорьев Ю.С. Влияние температуры на трофическую активность рачков *Daphnia magna* и их чувствительность к тяжелым металлам

Исследовано влияние температуры среды в диапазоне 20-28 °С на трофическую активность дафний и ее чувствительность к тяжелым металлам. Установлено, что за 18 часов экспозиции максимальное потребление корма дафниями в контрольном варианте и наибольшая чувствительность биотеста к ионам меди и кадмия, а также бихромату калия имеет место при температуре 24 – 26 °С. Показано, что, не зависимо от температуры среды, трофическая активность дафний является более чувствительным показателем токсического воздействия, чем выживаемость рачков.

Ключевые слова: Трофическая активность дафний, биотестирование, тяжелые металлы, токсичность, температура

УДК 574.52 Shashkova T., Grigoriev Yu. S. The Influence of Temperature on Feeding Rate of Daphnids and their Sensitivity to Heavy Metals

The influence of temperature in the range of 20-28 °C on feeding rate of *Daphnia magna* and its sensitivity to heavy metals has been researched. It is found that in 18 hours of an exposure the maximum consumption of food by *Daphnia* in control and its greatest sensitivity to copper, cadmium and potassium dichromate take place at a temperature 24 – 26 °C. It is shown also that the feeding rate of *Daphnia* is more sensitive indicator of toxic influence than survival of crustaceans irrespective of environment temperature.

Keywords: Feeding rate of *Daphnia*, bioassay, heavy metals, toxicity, temperature.

Раздел 7

УДК 502.51:504.5:547.91 (282.247.367) Анохина Н.С., Клименко Т.Л., Ларин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В. Характеристика загрязнения нижнего Дона нефтяными компонентами и полиаренами

Представлены результаты исследований загрязнения р. Дон в нижнем его течении, проведенные весной, летом и осенью 2013-2014 гг. Выделены наиболее загрязненные участки исследуемой акватории Нижнего Дона. Дана сравнительная характеристика нефтяного загрязнения донных отложений с учетом их типа.

Ключевые слова: Нижний Дон, загрязнение, нефтепродукты, ПАУ.

УДК 502.51:504.5:547.91 (282.247.367) Anochina N.S., Klimenko T.L. Larin A.A., Pavlenko L.F., Skrypnik G.V. Characteristics of the Lower Don pollution by petroleum products and polyarenes

The pollution of the river Don in its lower reaches was studied in spring, summer and autumn of 2013-2014, and now we present the results. The most contaminated sites of the area studied have been found. The oil pollution of bottom sediments has been analyzed and compared according to their types.

Keywords: Lower Don, pollution, petroleum products, PAH.

УДК 556.5 (470. 324) Анциферова Г. А., Беспалова Е.В. Современное состояние водной среды Воронежского водохранилища

В статье приводится анализ экологического состояния водной среды Воронежского водохранилища, проведенный на основе изучения сообществ низших водорослей. Использование биоиндикационного метода позволяет проследить временное изменение качества водной среды, а также ее токсичности.

Ключевые слова: биоиндикация, водная экосистема, диатомовые водоросли, микрофитобентос, фитопланктон, цианобактерии, цианотоксины.

УДК 556.5 (470. 324) Antsiferova G.A, Bepalova E.V. Current state of the water environment of the Voronezh reservoir

The analysis of an ecological state of the water environment of the Voronezh reservoir which is carried out on the basis of studying of the coenosis of the lowest algae is provided in this article. Application of a bioindication method allows to trace temporary change of quality of the water environment, and also its toxicity.

Keywords: bioindication, water ecosystem, diatoms, microphytobentos, phytoplankton, cyanobacteria, cyanotoxins.

УДК 504.4.064.02 Барцев О.Б., Никаноров А.М., Гарькуша Д.Н., Зубков Е.А. Оценка стока грунтовых вод с застроенных территорий юга Ростовской области и его влияние на качество вод нижнего течения реки Дон.

Проведена оценка влияния стока грунтовых вод с застроенных территорий левобережья Дона в пределах Ростовской области на формирование химического состава и качества поверхностных вод

нижнего течения реки Дон. Показано, что суммарный среднегодовой объем стока грунтовых вод с застроенных территорий левобережья реки очень мал и составляет в среднем 0,002 км³/год или 0,01% от среднегодового расхода воды в устьевом створе. Общая масса веществ, поступающих ежегодно в составе грунтового стока с застроенных территорий левобережья, составляет в среднем около 4,9 тыс. тонн или 0,04% от общей массы веществ, выносимых рекой Дон в Таганрогский залив.

Ключевые слова: застроенные территории, грунтовые воды, химический состав, загрязнение, подземный сток.

УДК 504.4.064.02 Bartsev O.B., Nikanorov A.M., Gar'kusha D.N., Zubkov E.A. Assessment of groundwater runoff with built-up areas south of Rostov region and its impact on the water quality lower reaches of the river Don.

The influence of groundwater flow from the built-up areas on the left bank of the Don in the Rostov region within the formation of the chemical composition and surface water quality of the lower reaches of the river Don. It is shown that the total average annual flow of groundwater from built-up areas on the left bank of the river is very low, with an average 0,002 km³ / year, or 0.01% of the average annual flow of water at the mouth alignment. The total mass of substances released annually as part of the soil runoff from built-up areas on the left bank, on average about 4.9 thousand. Tons, or 0.04% of the total weight of the substances submitted in the River Don, Taganrog Bay.

Keywords: built-up areas, groundwaters, chemical composition, pollution, subterranean runoff.

УДК 519.633 Бестужева А.Н., Горячая М.М. Сравнение численного и аналитического решений задачи загрязнения водной среды

В данной статье проведен сравнительный анализ численного и аналитического решений задачи загрязнения водной среды. В зависимости от типа загрязняющих веществ выделены три математические модели, которые позволяют описать процессы распространения загрязняющих веществ.

Ключевые слова: Водные объекты, аварийная ситуация, загрязняющее вещество, уравнение диффузии.

УДК 519.633 Bestuzheva A.N., Goriachaia M.M. Comparative analysis of numerical and analytical solutions to the problem of water pollution.

This article is representing the results of the comparative analysis of numerical and analytical solutions to the problem of water pollution. There are three mathematical models that describe the processes of distribution of contaminants depending on the type of pollutants identified.

Key words: Water objects, emergency situation, pollutant, diffusion equation.

УДК. 504.453:504.4.054 Брызгалов В.А., Никаноров А.М., Минина Л.И., Косменко Л.С., Решетняк О.С., Кондакова М.Ю., Даниленко А.О. Многолетняя изменчивость степени загрязненности воды и состояния водных объектов России в различных широтных зонах

Впервые была проведена комплексная оценка многолетней изменчивости степени загрязненности воды и состояния водных экосистем с учетом особенностей функционирования в различных широтных зонах для более, чем 400 рек. Результаты анализа многолетней гидрохимической информации показали, что число рек со степенью загрязненности воды «грязная» при переходе от зон тундры и лесотундры к зоне степей увеличивается. Более 50 % из исследованных речных экосистем находятся в состоянии переходном из «естественного» и (или) «равновесного» в «кризисное».

Ключевые слова: физико-географические страны, широтные зоны, качество воды, состояние водных экосистем.

УДК. 504.453:504.4.054 Bryzgalo V. A., Nikanorov A.M., Minina L.I., Kosmenko L.S., Reshetnyak O.S., Kondakova M. Yu., Danilenko A.O. Long-term variability of the water contamination's degree and the water bodies' condition of Russia in different latitudinal zones

The first was undertaken comprehensive assessment of long-term variability of the degree of water contamination and the status of aquatic ecosystems taking into account the peculiarities of their functioning in different latitudinal zones for more than 400 rivers. Results of analysis of long-term hydrochemical data showed that the number of rivers with the degree of water pollution "dirty" during the transition from «tundra and forest tundra zones» to «the steppe zone» increases. More than 50% of the investigated river ecosystems are in state «the transitional from the "natural" and (or) the "equilibrium" in "crisis"».

Keywords: physiographic country, latitudinal zones, water quality, the status of aquatic ecosystems

УДК 502.51(282.02):556.3 (043.2) Буймова С.А., Бубнов А.Г., Цветкова А.Ю., Морозкин Б.С. Мониторинг и оценка риска от употребления родниковых вод городов Иваново и Кохма.

В работе представлены результаты химического анализа проб родниковой воды, отобранной из источников, расположенных на территории городов Иваново и Кохма. Проведено сравнение полу-

ченных значений показателей качества с нормативными требованиями. Исследована динамика контролируемых показателей за период 2014 – 2015 гг. Проведены расчёты величины потенциальной опасности и риска заболеваемости человека от употребления воды данного качества. Оценена величина возможного ущерба (выраженная в денежном эквиваленте) наносимого здоровью населения

Ключевые слова: качество воды, родник, риск, заболеваемость населения.

УДК 502.51(282.02):556.3 (043.2) Buymova S.A., Bubnov A.G., Tsvetkova A.Yu., Morozkin B.S. Monitoring and risk assessment of the use of spring water in Ivanovo and Kohma.

In this work results of chemical analysis of samples of spring water have been selected from sources located in the Ivanovo and Kohma urban areas were presented. The obtained values of quality indicators with regulatory requirements were compared. The dynamics of controllable parameters for the period 2014 - 2015 years was investigated. The calculations of the magnitude of the potential hazards and the risk of disease human from drinking water of a given quality were calculated. The value of potential damage (expressed in money equivalent) applied to public health was evaluated.

Keywords: water quality, a spring, a risk of morbidity of the population.

УДК 574 [574.5] [579] Бурдиян Н.В. Анаэробные бактерии в донных отложениях бухты Севастопольской (мониторинговые исследования: 2003-2012 гг.)

Получены данные по численности и особенности распределения сульфатредуцирующих, тионовых и денитрифицирующих бактерий в донных отложениях бухты Севастопольской (Севастополь, Чёрное море) летом 2003, 2006, 2009 и 2012 г. Установлено, что исследуемые группы бактерий распространены повсеместно. Колебания численности сульфатредуцирующих бактерий за исследуемый период составляли от 1 до 2.5×10^3 кл./г, тионовых – от 25 до 9.5×10^5 кл./г, денитрифицирующих – от 1 до 2.5×10^6 кл./г. Наибольшая численность всех групп бактерий выявлена в районах, подверженных значительной антропогенной нагрузке.

Ключевые слова: сульфатредуцирующие, тионовые, денитрифицирующие бактерии, донные отложения, Чёрное море.

УДК 574 [574.5] [579] Burdiyan N.V. Anaerobic bacteria in the bottom sediments of Sevastopolskaya Bay (monitoring studies: 2003-2012)

The abundance and distribution of sulfate-reducing, thiobacteria and denitrifying bacteria inhabiting in the bottom sediments of Sevastopolskaya Bay (Sevastopol, the Black Sea) were investigated in the summer of 2003, 2006, 2009 and 2012. The researched groups of bacteria allocated everywhere. For the period 2003-2012 in the coastal sediments the abundance of sulfate-reducing, thiobacteria and denitrifying bacteria varied from 1 to 2.5×10^3 , 25 to 9.5×10^5 and 1 to 2.5×10^6 cell/g, respectively. The greatest number of groups of bacteria found in areas prone to significant anthropogenic pressure.

Keywords: sulfate-reducing, thiobacteria and denitrifying bacteria, bottom sediments, Black sea.

УДК 628.113 Веницианов Е.В., Щеголькова Н.М., Кирпичникова Н.В., Лепихин А.П. Комплексное исследование Учинского водохранилища с целью улучшения качества воды

Комплексные исследования на Учинском водохранилище в период 2011-2013 гг. организованы с целью оценки качества воды, анализа сезонной изменчивости и основных источников загрязнения. Исследовались гидродинамика водохранилища, временные ряды компонентов качества, состав донных отложений как потенциальных источников вторичного загрязнения. Разработана цифровая и гидродинамическая модели водохранилища на базе ГИС. Выделены основные факторы, влияющие на вторичное загрязнение из донных отложений, распространение загрязняющих веществ по водохранилищу, поступающих из донных отложений, возможность управления качеством воды в водохранилищах. Разработаны показатели и алгоритм анализа картографического материала для выявления опасных зон вторичного загрязнения.

Ключевые слова: водохранилище, качество воды, донные отложения, гидродинамика, вторичное загрязнение.

УДК 628.113 Venitsianov E. V., Shegolkova N.M., Kirpichnikova N.V., Lepikhin A.P. Integrated research Uchinskaya reservoir to improve of water quality

Complex studies were carried out in Uchinskaya reservoir during 2011-2013. Were organized in order to: assessment of water quality, establish its seasonal variability, identify the main sources of pollution. It was developed digital and reservoir simulation model based on GIS. We investigated the hydrodynamics of the reservoir, the dynamics of the main indicators of water quality, as well as the composition of sediments as a potential source of secondary pollution. The basic factors affecting the intensity of the secondary removal of contaminants from bottom sediments, their distribution in the waters of the reservoir. The possibility to control the quality of water in reservoirs. Develop indicators and algorithm analysis of cartographic material to identify dangerous zones of secondary pollution

Keywords: reservoir, quality of water, bottom sediments, hydrodynamic model, secondary pollution.

УДК 504.456.054 Воробьева Т.И., Реутова Т.В., Гущина Л.П., Жинжакова Л.З., Чередник Е.А. Оценка загрязненности рек Центрального Кавказа

На основании результатов наблюдений за уровнями концентраций микропримесей (Cr, Ni, Mo, Mn, Zn, Pb, Ag, V, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+) в водах 13 рек Центрального Кавказа, проводившихся в период 2005-2014 годов, проведена оценка загрязненности рек, в том числе путем сравнения рассчитанных коэффициентов комплексности загрязнения (К) и УКИЗВ. Анализ накопленных за десятилетие данных показал, что по совместному содержанию микропримесей тяжелых металлов и минеральных форм азота отдельные ледниковые реки оценивались как «загрязненные», неледниковые – как «сильно загрязненные», что, по-видимому, обусловлено наложением на природные уровни загрязнений антропогенного характера. Из общего спектра загрязняющих веществ наибольшую опасность представляли Mo, Pb, Zn, V, NO_2^- , NH_4^+ .

УДК 504.456.054 Vorobyova T.I., Reutova T.V., Guschina L.P., Zhinzhakova L.Z., Cherednik E.A. Rivers Pollution Assessment in the Region of Central Caucasus

Based on the results of measuring of impurities concentrations (Cr, Ni, Mo, Mn, Zn, Pb, Ag, V, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+) in waters of 13 rivers in the region of Central Caucasus carried out at the period 2005-2014 the rates of pollution were assessed including comparison of different design factors. Analyzing data for 10 years it became evident that by total content of heavy metals and inorganic nitrogen compounds some rivers of glacial origin could be characterized as “polluted” and certain of the non glacial ones – as “heavy polluted” due to superimposing of anthropogenic pollution on natural level. Among overall pollutants the main danger represented Mo, Pb, Zn, V, NO_2^- , NH_4^+ .

УДК 551.510.42:547.211 Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Калманович И.В., Крукер М.Л. Оценка эмиссии метана водными объектами Ростовской области.

Для определения эмиссии метана водными экосистемами Ростовской области использована широко известная отечественным и зарубежным ученым, занимающимся данной проблематикой, формула, которая аппроксимирует зависимость между концентрацией метана в поверхностном слое воды и его потоком в атмосферу. Согласно расчетам, суммарная эмиссия метана водными объектами Ростовской области составляет около 137 тыс. м^3 в сутки или 11% от общей эмиссии природными и антропогенными источниками области. Наибольший вклад в эмиссию метана региона вносят реки (42%) и Таганрогский залив (33%), вклад водохранилищ и озер составляет 20% и 5% соответственно.

Ключевые слова: Ростовская область, водные объекты, метан, содержание, эмиссия. of reservoirs and lakes is 20% and 5%, respectively.

УДК 551.510.42:547.211 Gar'kusha D.N., Fedorov Yu.A., Tambieva N.S., Kalmanovich I.V., Krukier M.L. Estimation of methane emission water bodies of the Rostov region.

To determine the methane emissions from aquatic ecosystems of the Rostov region is used widely well-known domestic and foreign scholars dealing with this issue, the formula, which approximates the dependence between the concentration of methane in the surface water and its flow into the atmosphere. According to calculations, the total methane emission water bodies of the Rostov region is about 137 thousand m^3 per day or 11% of the total emissions of natural and anthropogenic sources in the area. The largest contribution to the emission of methane in the region make the river (42%) and the Taganrog Bay (33%), the contribution

Keywords: Rostov region, water ecosystems, methane, concentration, emission.

УДК 504.453:504.4.054 Даниленко А. О. Трансформация компонентного состава водной среды речных экосистем материковой части Российской Арктики.

Проанализированы пространственно-временные особенности трансформации компонентного состава водной среды рек Российской Арктики. Установлены гидрохимические компоненты, имеющие стабильные колебания концентраций с 1985г. На основании полученной информации сформирован перечень стабильных и нестабильных гидрохимических ингредиентов для каждого региона Российской Арктики

Ключевые слова: гидрохимия, реки Российской Арктики, трансформация компонентного состава водной среды

УДК 504.453:504.4.054 Danilenko A. O. The component composition transformation of the river ecosystems' water environment of mainland Russian Arctic.

The spatio-temporal features of the component composition transformation of Russian Arctic rivers' aquatic environment were analyzed. Hydrochemical components with stable concentration fluctuations since

1985 were revealed. Based on this information, a list of stable and unstable hydrochemical ingredients for each region of the Russian Arctic was formed.

Keywords: hydrochemistry, Russian Arctic rivers, transformation of the aquatic environment component composition.

УДК 574.5:574:579(262.5) Дорошенко Ю.В. Микробиологический мониторинг прибрежных наносов и обрастаний на примере бухты Троицкая (Севастополь, Чёрное море).

Получены данные по численности гетеротрофных и нефтеокисляющих бактерий в прибрежных наносах и обрастаниях бухты Троицкая (Севастополь, Чёрное море). Численность гетеротрофных бактерий в прибрежных наносах была на порядок ниже по сравнению с обрастаниями. Численность нефтеокисляющих бактерий изменялась от единичных клеток до тысяч. Отмечено увеличение численности нефтеокисляющих бактерий в прибрежных наносах, причём максимальные значения приходятся на зимние месяцы. Микробиологический мониторинг контактных зон (прибрежных наносов и обрастаний) может служить для оперативного контроля состояния прибрежных акваторий.

Ключевые слова: Мониторинг, гетеротрофные и нефтеокисляющие бактерии, Чёрное море

УДК 574.5:574:579(262.5) Doroshenko Yu.V. Microbiological monitoring of coastal sediments and fouling on the example of the Troitskaya bay (Sevastopol, the Black Sea).

Data on the quantity of heterotrophic and oil-oxidizing bacteria in the coastal sediments and fouling Troitskaya Bay (Sevastopol, the Black Sea) are given. The number of heterotrophic bacteria in the coastal sediments was much lower compared to fouling. The number of oil-oxidizing bacteria varied from a single cell to the thousand. The increase of the quantity of oil-oxidizing bacteria in coastal sediments are observed in the winter months. Microbiological monitoring of the contact zones (coastal sediments and fouling) can be used to control the operational state of the coastal waters.

Keywords: Monitoring, heterotrophic and oil-oxidizing bacteria, Black Sea.

УДК 504.45.064.36.2.054.(282.247.415) Емельянова В. П., Листопадова Н.Н. Оценка тенденций многолетней изменчивости химического состава, загрязнённости воды р. Чусовая

Проведены дифференцированная и комплексная оценки химического состава, картографирование загрязнённости воды р. Чусовая по течению реки за более, чем двадцатилетний период с 1991 по 2014 гг.

Показано, что сложный химический состав, загрязнённость воды р. Чусовой, обусловленные сочетанием природных особенностей формирования, различием масштабов и интенсивности антропогенного воздействия на разных участках, обуславливают существенную вариабельность степени загрязнённости воды по течению и в многолетнем плане.

Выявлена устойчивая загрязнённость воды реки соединениями меди, железа и цинка, сопровождающаяся тенденцией снижения во времени уровней концентраций. Отмечен хронический характер наибольшей для реки антропогенной нагрузки в районе г. Первоуральск, где химический состав воды характеризуется высокой комплексностью загрязнённости.

Ключевые слова: река Чусовая, химический состав воды, динамика качества воды, изменение загрязнённости по длине реки, комплексная оценка, картографирование.

УДК 504.45.064.36.2.054.(282.247.415) Emelyanova V. P., Listopadova N. N. An estimate of the long term variability of the chemical composition, water pollution Chusovaya river

Conducted differentiated and integrated assessment of the chemical composition, mapping water pollution the Chusovaya river for more than twenty-year period from 1991 to 2014.

It is shown that a complex chemical composition, contamination of the Chusovaya river water, due to a combination of natural features of the formation, the difference in the scale and intensity of anthropogenic impact in different areas, cause significant variability in the degree of contamination of the water downstream and in the multi-year plan.

Identified sustainable water pollution of the river by copper, iron and zinc, accompanied by a trend of decrease in time of concentration levels. Marked chronic for most of the river anthropogenic pressure in the region of Pervouralsk, where the water chemistry is characterized by high complexity of contamination.

Keywords: river Chusovaya, the chemical composition of water, dynamics of water quality, change of contamination along the length of the river, integrated assessment, mapping.

УДК 504.45.064.2.054 Емельянова В. П., Лобченко Е. Е., Минина Л. И. О развитии системы оценки загрязнённости воды водотоков в трансграничных пунктах наблюдений

Показана необходимость при комплексной оценке качества поверхностных вод использования не только содержания химических веществ в воде, но и учет гидрологических характеристик (внутри и межгодовых колебаний расходов воды).

Сформирована структурная основа технологии оценивания загрязненности воды водных объектов в трансграничных пунктах наблюдений. Предлагается определение вклада каждого контролируемого химического вещества в общую загрязненность воды с учетом возможности существования в водной массе на трансграничном сечении водотока различных комбинаций уровней и устойчивости загрязненности воды.

Ключевые слова: качество воды, трансграничные пункты наблюдений, внутри и межгодовые колебания расходов воды, водный сток, гидрохимические и гидрологические параметры.

УДК 504.45.064.2.054 Emelyanova V. P., Lobchenko E. E., Minina L. I. About the development of system assessment of water pollution in transboundary watercourses observation

Shows the need for integrated assessment of surface water quality using not only the content of chemicals in the water, but also the consideration of hydrological characteristics (intra-and interannual variations in water discharge).

Formed the structural basis of technology assessment of water pollution of water bodies in transboundary observation points. The proposed definition of contribution of each of the controlled chemicals in general water pollution taking into account the possibility of existence in the water mass at the transboundary section of the watercourse of different combinations of levels and sustainability of water pollution.

Keywords: water quality, transboundary monitoring points, inside and interannual fluctuations of water discharge, water flow, hydrochemical and hydrological parameters.

УДК 556.555.6 Законнов В.В. Донные отложения Волжских водохранилищ (результаты мониторинга)

На основе материалов многолетних наблюдений оценено пространственно-временное распределение и накопление донных осадков водохранилищ Волги. Полученные результаты используются в различных научных направлениях, обеспечивающих геоэкологический подход (водосбор – водные массы – донные осадки – биота).

Ключевые слова: водохранилища Волги, донные осадки, мониторинг

УДК 556.555.6 Zakonnov V.V. Bottom sediments in the Volga reservoirs (results of monitoring)

Based on materials of long-term observations, this study evaluates spatial and temporal distribution and accumulation of sediments in the Volga reservoirs. The results are used in different areas of research which provide geo-ecological approach (catchment – water masses – bottom sediments – biota).

Keywords: Volga reservoirs, bottom sediments, monitoring.

УДК 502.175-027.21; 504.5:001.891 Клименко О.А., Геков В. Ф. Прогнозирование загрязненности водных объектов по гидрохимическим показателям

Представлен обзор рекомендуемых для практического использования методов прогнозирования загрязненности воды водных объектов во времени по результатам систематических гидрохимических наблюдений, а также методов моделирования изменения содержания загрязняющих веществ по длине водотоков.

Ключевые слова: прогнозирование, загрязненность, водные объекты, гидрохимические показатели.

УДК 502.175-027.21; 504.5:001.891 Klimenko O. A., Gekov V. F. Forecasting zagryaznennosti water object on hydrochemical factor

The presented review recommended for practical use the methods of the forecasting contamination water object at time on result systematic hydrochemical observations, as well as methods of modeling of the change the contents polluting material on length streams

Keywords: forecasting, pollution, water objects, hydrochemical factors

УДК 502.2 Козловская О.Н., Вареник А.В. Оценка поступления кремния с атмосферными осадками на поверхность Черного моря в районе пос. Кацевели.

На основе первичных данных о концентрации Si в атмосферных осадках и метеоусловиях на момент их выпадения были установлены статистически значимые связи между содержанием Si в атмосферных выпадениях и четырьмя метеопараметрами: количеством выпадающих осадков, скоростью ветра, направлением ветра и относительной влажностью. С использованием метода Брандона получено уравнение множественной нелинейной регрессии зависимости содержания кремния от метеопараметров. Корреляционное отношение для полученного уравнения множественной нелинейной регрессии составило -0,56. Различие измеренных и расчетных величин для летних месяцев существенно выше, чем для зимних, что, возможно, связано с сезонными переносами воздушных масс.

Ключевые слова: Кремний, атмосферные выпадения, Черное море, нелинейная регрессия, метод Брандона.

УДК 502.2 Kozlovskaya O.N., Varenik A.V. Assessment of silica atmospheric deposition on the Black Sea surface near Katsively.

With the primary data of silica concentrations in atmospheric deposition and appropriate meteorological conditions four meteorological variables (precipitation rate, wind speed, wind direction, and relative humidity) have been identified of having relevant and statistically significant influence on the concentration of silicon in atmospheric depositions. Using the method of Brandon multiple nonlinear regression equation has been reconstructed. Correlation coefficient obtained for the multiple nonlinear regression equation was 0.56. The difference between measured and calculated values for the summer months is significantly higher than for the winter, possibly due to the seasonal air mass transfer.

Keywords: Silica, atmospheric deposition, Black sea, nonlinear regression, Brandon's method.

УДК 504.453:504.4.054 Кондакова М.Ю. Многолетняя изменчивость степени загрязненности речных вод и состояния водных экосистем на территории Западной Сибири в современных условиях антропогенного воздействия.

Проведена оценка изменчивости степени загрязненности вод и состояния речных экосистем, расположенных в различных широтных зонах Западной Сибири. Результаты анализа многолетней режимной гидрохимической информации о содержании загрязняющих веществ в речных водах (47 рек, 81 пункт наблюдений) позволили заключить, что наибольшее количество водных объектов региона характеризуется степенью загрязненности воды «грязная» и «очень грязная», но в последние годы наблюдается тенденция улучшения качества воды. При этом, на территории Западной Сибири в основном преобладают речные экосистемы в состоянии, «переходном из естественного или равновесного в кризисное».

Ключевые слова: Западная Сибирь, реки, степень загрязненности воды, состояние водных экосистем.

УДК 504.453:504.4.054 Kondakova M.Yu. Long-term variability of the river water contamination's degree and the aquatic ecosystem's status in Western Siberia in the modern conditions of anthropogenic influence.

The estimation of variability of the water pollution's degree and the status of river ecosystems, located in different latitudinal zones of Western Siberia, was carried out. Results of the analysis of long-term regime hydrochemical information about the content of pollutants in the river waters (47 rivers, 81 observation point) allow to conclude that the largest number of watercourses in the region is characterized by a degree of water pollution "dirty" and "very dirty", but in recent years there is a trend to improve the quality of water. Herewith, in Western Siberia is mainly dominated by the river ecosystem in the state of "transition from "natural" or "equilibrium" toward "crisis".

Keywords: Western Siberia, rivers, the degree of water pollution, the aquatic ecosystems' status.

УДК 502.2 Кременчуцкий Д.А., Коновалов С.К., Батраков Г.Ф., Станичный С.В. Пространственно-временная изменчивость поступления бериллия-7 (^7Be) на поверхность Черного моря

В работе описана одномерная модель, позволяющая оценить поступления ^7Be с влажными атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность. Используя эту модель, была исследована пространственно-временная изменчивость потока ^7Be на поверхность Черного моря. Показано, что максимальные величины потока наблюдаются в зимний сезон в южном и юго-восточном регионе моря, а минимальные в летний сезон в северном и северо-западном регионе.

УДК 502.2 Kremenchutsky D.A., Konovalov S.K., Batrakov G.F., Stanichny S.V. Spatial and temporal variability of deposition of beryllium-7 (^7Be) on the surface of the Black Sea.

In this work one-dimensional model, which allows to estimate wet atmospheric deposition of ^7Be onto underlying surface, is described. By using this model spatial-temporal variability of the flux of ^7Be on the surface of the Black Sea has been studied. It was shown that the maximum values of the flux was observed in the winter season in the southern and south-eastern region of the sea, and the minimum in the summer season in the northern and north-western region.

УДК: 504.064.2 Лозовик П.А. Оценка состояния и загрязнения водных объектов и нормирование допустимой антропогенной нагрузки на них с учетом процессов, происходящих в водной среде.

Предложен новый подход к оценке состояния и нормирования допустимой биогенной и органической нагрузки на водные объекты. Он включает расчет ассимиляционной способности водоема и констант скоростей трансформации лабильных веществ. В случае загрязнения токсичными веществами оценивается также количество загрязненных вод, как произведение региональных ИЗВ на объем годового стока из водоема.

Ключевые слова: биогенные элементы, органическое вещество, классификация водных объектов, кинетика БПК, ассимиляционный потенциал, антропогенная нагрузка.

УДК: 504.064.2 Lozovik P.A. State estimation and pollution of water objects and rationing of permissible anthropogenic load with account of processes happening in aquatic environment.

The new approach of the estimation of the state and setting of norms of the possible biogenic and organic loading on water bodies is offered. This approach includes the calculation of assimilatory ability of water bodies and constants of speeds of labile matter transformation. In the case of contamination with toxic substances, the amount of waste water is estimated as the product of local water pollution index (WPI_{loc}) on the annual flow of the water body.

Keywords: biogenic elements, organic matter, classification of water bodies, kinetics of BOD, assimilatory potential, anthropogenic loading.

УДК 574.64 (282.6) Макаренкова И. Ю., Уварова В.И. Экологическое состояние донных отложений Обской губы в районе проведения дноуглубительных работ

Госрыбцентром проводился мониторинг за экологическим состоянием Обской губы в районе строительства Арктического терминала. Отмечено повышение содержания в грунтах всех исследуемых загрязняющих компонентов в районе дноуглубительных работ. Содержание нефтепродуктов, мышьяка, никеля, кобальта на некоторых станциях превышает допустимые концентрации в 1,2–3 раза. Результаты биотестирования донных грунтов также свидетельствуют о загрязненности грунтов. В большей степени загрязненные участки расположены с левой стороны канала (в сторону доминирующего течения) и на участке отвала грунта.

Ключевые слова: Обская губа, мониторинг, загрязнение, донные отложения, токсичность.

УДК 574.64 (282.6) Makarenkova I. Yu, Uvarova V. I. Ecological state of the Ob Bay sediments in the area of dredging

Gosrybtsentr monitored the environmental state of the Ob Bay in the Arctic area of construction of the terminal. An increased content in the soils of all studied contaminants in the area of dredging. Oil content, arsenic, nickel and cobalt at some stations exceeds the allowable concentration of 1.2-3 times. The results of biological testing of bottom soils also indicate contamination of soil in more polluted areas are located on the left side of the channel (in the direction of the dominant currents) and in the area dumping.

Keywords: gulf of Ob, monitoring, pollution, sediment toxicity.

УДК 502.2 (262.5) Мальченко Ю.А., Боброва С.А., Рябинин А.И., Данилова Е.А. Результаты определения микроэлементного состава вод Чернореченского водохранилища нейтронно-активационным методом;

Представлены результаты многолетнего мониторинга вод источников питьевого водоснабжения г. Севастополя в период 1992-2010 гг. Даны средние значения концентрации 28 микроэлементов и тяжелых металлов определение которых выполнялось с использованием нейтронно-активационного метода анализа.

Ключевые слова: Микроэлементы, тяжелые металлы, мониторинг, нейтронно-активационный метод.

УДК 502.2 (262.5) Malchenko Yu.A., Bobrova S.A., Ryabinin A.I., Danilova E.A. The results of determination of trace-element composition of water reservoirs Chernorechensk neutron activation method

The results of long-term monitoring of water sources of drinking water supply of Sevastopol during the 1992-2010 biennium. Given the mean concentration of 28 trace elements and heavy metals determination which is performed with the use of neutron activation analysis method.

Keywords: Trace elements, heavy metals, monitoring, neutron activation method.

УДК 504.064 Никаноров А.М., Закруткин В.Е., Решетняк О.С. Современный химический состав речных вод на территории Восточного Донбасса

Выявлены особенности химического состава речных вод в бассейнах Северского Донца и Тузлова. Минерализация воды рек изменяется в широких пределах до $6,8 \text{ г/дм}^3$. Наибольшая кратность превышения и частота превышения ПДК (70-100%) отмечена по содержанию в воде сульфат-ионов, ионов натрия и магния. Выявлена группа металлов, концентрации которых в речных водах значительно превышают допустимые нормы, которые являются приоритетными загрязнителями поверхностных вод Восточного Донбасса.

Ключевые слова: Реки Восточного Донбасса, макро- и микрокомпоненты, уровень загрязнения воды, приоритетные загрязнители.

УДК 504.064 Nikanorov A.M., Zakrutkin V. Y., Reshetnyak O.S. Modern chemical composition of river waters on the Eastern Donbas territory

The chemical composition peculiarities of the river water in the Seversky Donets and Tuzlov basins was indentified. Mineralization of river water varies widely to 6.8 g/dm³. The highest rate of excess and the frequency of the maximum allowable concentration (70-100%) was observed in the water content of sulfate ions, sodium ions and magnesium. It was indentified a group of metals whose concentrations in river waters is much higher than the allowable limits. They are priority pollutants of surface waters of the Eastern Donbas.

Keywords: Rivers of the Eastern Donbas, macro- and micro-component, contamination level of the water, priority pollutants.

УДК 574.5, 504.054 Павлова О. А. Оценка экологического состояния малого водохранилища по фитопланктону (в условиях урбанизированного ландшафта)

По данным 1990-х и 2012-2014 гг. проведен сравнительный анализ сезонной динамики, количественных показателей фитопланктона и трофического статуса малого водохранилища, расположенного в черте г. Санкт-Петербурга. Отмечено резкое увеличение уровня биомассы, содержания хлорофилла и роли синезеленых водорослей, обусловленное возрастанием биогенной нагрузки.

Ключевые слова: фитопланктон, синезеленые водоросли, малые водохранилища, урбанизированные ландшафты, эвтрофирование

УДК 574.5, 504.054 Pavlova O.A. Estimation of the ecological state of small reservoir by phytoplankton (under the conditions of the urbanized landscape)

Characteristics of phytoplankton of small reservoir located within the precincts of St.-Petersburg are given based on the data of 2012-2014. The results were compared with the data of previous studies. Seasonal dynamics and long-term succession of algae influenced by the increase of nutrient loading and eutrophication have been traced.

Keywords: phytoplankton, Cyanophyceae, small reservoirs, urbanized landscapes, eutrophication.

УДК 504.064 Решетняк О.С. Оценка состояния устьевых экосистем крупных рек России по изменчивости компонентного состава водной среды

Рассмотрена изменчивость компонентного состава водной среды устьевых экосистем крупных рек России. Показано, что экосистемы рек функционируют в условиях повышенного содержания в воде нефтепродуктов, фенолов, соединений железа и меди. Исследуемые устьевые экосистемы охарактеризованы по устойчивости компонентного состава водной среды как устойчивые или экологически благополучные (устья рек Онега, Лена, Кубань и Камчатка), относительно устойчивые или слабо нарушенные (устья рек Печора, Северная Двина, Енисей, Яна, Индигирка, Колыма, Волга и Дон) и неустойчивые или антропогенно нарушенные (устья рек Обь, Пур, Таз и Амур).

Ключевые слова: устьевые экосистемы рек, компонентный состав воды, состояние экосистемы, устойчивость компонентного состава

УДК 504.064 Reshetnyak O.S. Assessment of the estuarine ecosystems status of the major Russian rivers on the variation of water environment component

The variability of the component composition of the aquatic environment estuarine ecosystems of large rivers of Russia was considered. It is shown that river ecosystems functions at the high concentrations in the water of the oil, phenols, iron and copper compounds. Studied estuarine ecosystems was characterized as stable or ecologically safe (estuaries of the Onega, Lena, Kuban and Kamchatka), relatively stable or slightly disturbed (estuaries of the Pechora, Northern Dvina River, Yenisei, Yana, Indigirka, Kolyma, Volga and Don River) and unstable or anthropogenic disturbances (estuaries of the Ob, Pur, Taz and Amur River) by the stability of the component composition of water environment.

Key words: estuarine ecosystems of rivers, component composition of water environment, ecosystem status, stability of the component composition.

УДК 504.064 Решетняк О.С., Лямперт Н.А., Гришанова Ю.С. Пространственная изменчивость химического состава и качества воды р. Ока

На основе многолетней режимной гидрохимической информации проведена оценка пространственной изменчивости химического состава и качества воды реки Ока. Выявлены характерные загрязняющие вещества, высокое содержание которых обуславливает загрязнение воды на различных участках реки. Степень загрязненности воды меняется от «загрязненной» до «грязной», а наиболее загрязненным является средний участок реки.

Ключевые слова: Река Ока, загрязняющие вещества, степень загрязненности воды.

УДК 504.064 Reshetnyak O.S., Lyampert N.A., Grishanova Yu. S. Spatial variability of the chemical composition and water quality Oka River

The assessment of the spatial variability of the chemical composition and water quality of the river Oka was conducted on the basis of long-term hydrochemical information. It was identified the characteristic pollutants, the high content of water which causes water contamination in different parts of the river. The contamination degree of the river water varies from "contaminated" to "dirty", and the middle section of the river is the most contaminated.

Keywords: River Oka, pollutants, contamination degree of the water.

УДК 504.45.064 Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е. Безэкстрактные спектры показателя поглощения фитопланктона водных экосистем.

Представлены результаты экспериментальных исследований оптических свойств водных экосистем и метод измерения спектров показателей поглощения проб воды на увлажненных фильтрах. Показано, что измеряемые спектры поглощения формирует не только хлорофилл *a*, но и многочисленные пигменты фитопланктона. Регистрируемые спектры не могут быть смоделированы суммированием спектров монокультур отдельных отделов фитопланктона. Полученный результат принципиально важен для понимания механизма формирования спектров яркости восходящего от воды излучения.

Ключевые слова: показатель поглощения, водный объект, коэффициент яркости.

УДК 504.45.064 Sukhorukov B.L., Kovaleva G.E. The non-extract spectra of the phytoplankton's absorption properties for water ecosystems.

The experimental study of the optical properties of water ecosystems and a method of measuring the spectrum of the absorption coefficient of water samples on the hydrated filter are presented. It is shown that the measured absorption spectra were formed not only by a chlorophyll *a*, but numerous phytoplanktonic pigments also. The recorded spectrum cannot be modeled as a superposition of the spectra of the individual monocultures phytoplanktonic registers. The obtained result enables to understand the origin of the spectra of the brightness of the upwelling water radiation.

Keywords: absorption coefficient, water objects, brightness coefficient.

УДК 504.45.064 Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е., Новиков И.В. Оценка трофности водных объектов по данным дистанционной спектрометрии видимого диапазона электромагнитного спектра.

Предложен новый метод оперативной оценки трофического статуса поверхностных водных объектов по дистанционной спектрометрической информации видимого диапазона электромагнитного спектра. Метод базируется на ранжировании по спектральным особенностям массива спектров коэффициентов яркости, собранных в течение более чем пяти лет на различных водных объектах юга России. Выделено шесть групп спектров составивших номенклатурную шкалу трофического статуса водных объектов. Предложенная шкала сопоставлена с традиционной, полученной на основе измерения концентрации хлорофилла *a* фитопланктона.

Ключевые слова: дистанционная спектрометрия, коэффициент яркости, трофический статус, хлорофилл *a* фитопланктона.

УДК 504.45.064 Sukhorukov B. L., Kovaleva G.E., Novikov I.V. Assessment of the trophic water objects according to remote sensing data of water bodies in the visible range of the electromagnetic spectrum.

A new method to rapid estimate of trophic status of water bodies using distance spectrometric information in the visible range of the electromagnetic spectrum is proposed. The method is based on the ranking of the brightness coefficients array spectra collected for more than five years in various water objects in southern Russia over the spectral characteristics. We have identified six typical spectral shapes which produce the nomenclature scale of the trophic status of water bodies. The proposed scale is compared with the traditional one which was applied by measuring the concentration of chlorophyll-*a* of phytoplankton.

Keywords: remote sensing, water bodies, brightness coefficient, trophic status, chlorophyll-*a* of phytoplankton.

УДК 504.45. 064 Сухоруков Б.Л., Новиков И.В. Оценка структурного состава фитопланктона по данным дистанционной спектрометрии видимого диапазона электромагнитного спектра

Предложен новый метод интерпретации дистанционной спектрометрической информации в видимом диапазоне. Впервые показано, что для оценки состояния водных экосистем по такой информации возможно выполнять качественную оценку структурного состава фитопланктона. Метод основан на использовании трехмерного пространства оптических образов, образованного редуцированными спектрами коэффициентов яркости (КЯ).

Ключевые слова: дистанционное зондирование, водный объект, пространство оптических образов, коэффициентов яркости, показатель поглощения, фитопланктон.

УДК 504.45. 064 Sukhorukov B.L., Novikov I.V. Assessment of structural composition of phytoplankton according to remote sensing data of water bodies in the visible range of the electromagnetic spectrum.

A new method of interpreting the remote sensing information in the visible spectral range is presented. It was shown that to estimate the state of water ecosystem it is possible to carry out a qualitative assessment of the structural composition of phytoplankton applying the remote sensing information.

The method is based on the use of three-dimensional space of the optical states formed by the reduced brightness coefficients (BC) spectra.

Keywords: remote sensing, water body, space of optical image, brightness coefficient, absorption coefficient, phytoplankton.

УДК 504.4.054; 504.453; 556.04 Тихонова И.О., Крамер Д.А. Тяжелые металлы в донных отложениях малых рек мегаполиса

В данной работе исследовали загрязнение донных отложений тяжелыми металлами для пяти малых рек г. Москвы. Скрининговый анализ проб донных отложений методом ИСП-МС позволил определить перечень приоритетных для определения тяжелых металлов. Дальнейший анализ содержания тяжелых металлов методом ААС показал, что основными металлами в донных отложениях являются Cu, Zn, Cd и Sr. Для оценки загрязнения были рассчитаны коэффициенты загрязнения C_f (характеризуют загрязнение отдельными металлами) и степень загрязнения C_d (отражает общее загрязнение) для городских рек с различной антропогенной нагрузкой.

Ключевые слова: малые реки, донные отложения, тяжелые металлы, индекс загрязнения

УДК 504.4.054; 504.453; 556.04 Tikhonova I.O., Kramer D.A. Heavy metals in bottom sediments of urban small rivers

In this paper we studied bottom sediments contamination by heavy metals for five small rivers of Moscow. A screening analysis of samples of bottom sediments by the ICP-MS method allowed us to determine the list of priority for determining heavy metals. Further analysis of the heavy metal content by atomic spectroscopy method showed that the main metals in bottom sediments are Cu, Zn, Cd and Sr. To assess the pollution have been calculated the coefficients of pollution C_f (characterize the pollution by individual metals) and the degree of contamination C_d (reflects the total pollution) for urban rivers with different anthropogenic load.

Keywords: small rivers, bottom sediments, heavy metals, danger index.

УДК 556.535.8 Трунов Н.М., Никаноров А.М., Ластенко И.П., Салтыкова Н.Н. Оперативное прогнозирование эволюции зоны аварийного загрязнения в водотоках

В статье рассматриваются методы натурного гидродинамического и химико-биологического моделирования, позволяющие количественно оценивать гидрологические и химико-биологические характеристики водного объекта. Авторы предлагают рассчитывать основные гидродинамические соотношения характеристик водного объекта, подвергающегося аварийному загрязнению, с использованием одномерного уравнения турбулентной диффузии, параметризованного результатами прямых трассерных экспериментов. На всех потенциально опасных участках водного объекта должны проводиться упреждающие трассерные исследования, составляя, таким образом, основу оперативного мониторинга аварийного загрязнения поверхностных вод.

Ключевые слова: гидролого-гидродинамическое моделирование, трассерный эксперимент, поверхностные воды, концентрация загрязняющего вещества, распространение загрязнения, уравнение турбулентной диффузии.

УДК 556.535.8 Trunov N.M., Nikanorov A.M., Lastenko I.P., Saltykova N.N. Operational forecasting the spread of accidental pollution area in watercourses

The paper is devoted to the methods of hydrodynamic, chemical and biological modeling on location to provide the quantitative estimate of hydrological, chemical and biological waterbody characteristics. The authors propose to use the one-dimensional equation of turbulent diffusion with parameters defined during the direct tracer experiments to estimate the main hydrodynamic characteristics of waterbody under an accidental pollution. Some preemptive tracer researches should be carried out on all potentially dangerous parts of the river to provide the base for real-time monitoring of surface waters accidental pollution.

Keywords: Hydrological and hydrodynamic modeling, tracer experiment, surface waters, contaminant Concentration, evaluation of contamination, the equation of turbulent diffusion.

УДК 574.5(282.4) Уварова В.И., Коваленко А.И., Захарова Т.В. Оценка современного качества воды тазовской губы

В статье приводится характеристика современного качества воды Тазовской губы по солевому, биогенному составу, уровню загрязнения нефтепродуктами, фенолами, тяжелыми металлами.

Ключевые слова: состав, поверхностные воды, солевой состав, биогенные вещества, уровень загрязнения, нефтепродукты, тяжелые металлы, фенолы.

УДК 574.5(282.4) Uvarova V.I., Kovalenko A.I., Zakharova T. V. Assessment of the current water quality of the taz bay

The article provides a description of the current water quality of the Taz Bay on salt, nutrient composition, level of pollution with oil products, phenols, heavy metals.

Keywords: the chemical composition, surface waters, salt composition, nutrients, pollution, petroleum products, heavy metals, phenols.

УДК 504.4.054:504.064 Урусова Е.С., Козырева Е.О. Применение интегральных кривых для оценки пространственно-временной динамики загрязненности рек

В работе предпринята попытка применения интегральных кривых для оценки пространственно-временной динамики загрязненности рек. Апробация методики проводилась на нескольких реках разных регионов России. Во всех случаях были получены интересные результаты о динамике загрязненности рек.

Ключевые слова: динамика загрязненности рек, среднегодовые концентрации, годовой объем стока, интегральные кривые.

УДК 504.4.054:504.064 Urusova E.S., Kozyreva E.O. Application of integral curves for estimation the spatio-temporal dynamics of river pollution

In the paper is considered the attempt to use the integral curves to estimate the spatial and temporal dynamics of river pollution. Testing methodology was carried out in several rivers of different regions of Russia. In all cases, interesting results were obtained on the dynamics of river pollution.

Keywords: dynamics of river water pollution, average annual concentrations, annual runoff, integral curves.

УДК 550.4.546.02 Федоров Ю.А. Использование стабильных и радиоактивных изотопов в гидрохимии и экологии

Представлены оригинальные результаты теоретико-экспериментальных исследований стабильных и радиоактивных изотопов. Обосновано их применение при решении вопросов происхождения и формирования водной и солевой масс, выявления источников загрязняющих веществ и их поведения в озере Байкал, Аральском море, устьях рек Дон, Кубань, Волга, Селенга, Аму-Дарья и Сыр-Дарья, других водоемах и водотоках территории бывшего СССР.

Ключевые слова: изотопы, стабильные, радиоактивные, идентификация, источники загрязнения, Байкал, Азовское, Аральское моря, реки Дон, Волга, Селенга, Аму-Дарья, Сыр-Дарья.

УДК 550.4.546.02 Fedorov Yu.A. The use of stable and radioactive isotopes in hydrochemistry and Ecology

Presents original results of theoretical and experimental studies of stable and radioactive isotopes. Their use is justified in dealing with the origin and formation of water and salt masses, to identify the sources of pollutants and their behavior in the Lake Baikal, Aral Sea, the mouths of the rivers Don, Kuban, Volga, Selenga, the Amu Darya and Syr Darya, and other water bodies and streams the former Soviet Union.

Keywords: isotopes, stable, radioactive, identification, pollution sources, lake Baikal, Azov, Aral Sea, the River Don, the Volga, the Selenga, the Amu-Darya, Syr-Darya.

УДК: 504.454 Федоров Ю.А., Зимовец А.А., Овсепян А.Э. Геохимические особенности формирования элементарных аквальных ландшафтов устьевой области р. Северная Двина.

Для устьевой области реки Северная Двина определены типы элементарных аквальных ландшафтов. Установлено, что более высокие концентрации валовых форм большинства тяжелых металлов обнаружены в естественных и антропогенных ландшафтах, где преобладает глеево-сероводородной и сероводорода.

Ключевые слова: элементарные аквальные ландшафты, устья рек, донные отложения, тяжелые металлы, физико-химические условия.

УДК: 504.454 Fedorov Yu.A., Zimovec A.A., Ovsepyan A. Geochemical features of the elementary aquatic landscapes of the Northern Dvina River estuary formation.

In the Northern Dvina River estuary are identified types of elementary aquatic landscapes. It is settled that higher concentrations of total forms of most heavy metals to natural and man-made landscapes, dominated by hydrogen sulfide gley and hydrogen sulfide conditions.

Keywords: elementary aquatic landscapes, river estuary, bottom sediments, heavy metals, physical and chemical conditions.

УДК: 543.74 Хаустов А.П., Редина М.М., Косткина А.Д. Донные отложения как неравновесная гидрохимическая система: интерпретация на основе маркерных соотношений ПАУ

Донные отложения рассматриваются как неравновесная геохимическая система. Представлены основные закономерности поступления и распространения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях. Как маркерные вещества, ПАУ отражают разнообразные природные и техногенные процессы, проходящие с участием компонентов аквальной геосистемы. Показана возможность использования индикаторных (маркерных) соотношений для идентификации природы загрязнений донных отложений.

Ключевые слова: донные осадки, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), индикаторные соотношения, геохимическая система, источник загрязнения

УДК: 543.74 Khaustov A.P., Redina M.M., Kostkina A. D. Bottom Sediments as a Nonequilibrium Hydrochemical System: Interpretation on the Basic of the Marker Ratios of PAHs

Bottom sediments are considered as a nonequilibrium geochemical system. Main patterns of introduction and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in bottom sediments are presented. As marker substances, PAH reflect various natural and technogenic processes with participation of the aquatic geosystem. The opportunity of use of the indicator ratios for the identification of the genesis of pollution of bottom sediments are shown.

Keywords: sediments, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), indicator ratio, geochemical system, source of pollution.

УДК 551.550.42. Черногаева Г.М., Журавлева Л.Р. Антропогенные ландшафтные изменения в бассейнах рек и их влияние на качество речных вод

Анализируются приоритетные источники загрязнения речных вод. Рассматривается ситуация с высокими и экстремальными случаями загрязнения. Обсуждается рассеянное поступление загрязняющих веществ с сельскохозяйственных земель, которое не измеряется на протяжении ряда лет. Глобальное значение начинает принимать механическое (полимерное) загрязнение рек.

Ключевые слова: Загрязнение поверхностных вод, источники загрязнения, возрастающая роль полимерного мусора.

УДК 551.550.42. Chernogaeva G.M., Zhuravleva L.R. Anthropogenic landscape changes in river basins and their impact on river water quality

The priority river waters pollution sources are analyzed. The situation with high and extreme pollution events is considered. Diffusion pollutants intake from agricultural lands which had not been measured for many years is discussed. Mechanical (polymer) river pollution is beginning to take on a global value.

Keywords: Surface water pollution; pollution sources; polymer garbage.

УДК: 504.54 : 504.064 Шелутко В.А., Урусова Е.С. Методические основы учета особенностей геоэкологической информации при оценке пространственно временной динамики загрязненности речных вод.

Рассматриваются современные методы оценки средних годовых концентраций и годовых объемов стока загрязняющих веществ. Показывается, что при использовании этих методов часто не учитываются особенности исходной информации. На этой основе предлагаются методики по усовершенствованию современных методов.

Ключевые слова: динамика загрязненности рек, среднегодовые концентрации, годовой объем стока, методы оценки, особенности геоэкологической информации.

УДК: 504.54:504.064 Shelutko V.A., Urusova E.S. Methodical bases of taking into account of the geoecological information features in the evaluation of the spatial-temporal dynamics of river water pollution.

We consider the present methods for assessing the average annual concentrations and annual runoff of pollutants. It is shown that by using these methods often do not take into account the peculiarities of initial data series. On this basis the methodology for improvement of present methods is proposed.

Keywords: dynamics of river water pollution, average annual concentrations, annual runoff, methods for assessing, geoecological information features.

УДК. 574.522:574.633 Якунина О.В., Матвеев А.А. Современное состояние гидробионтов Северного Байкала.

Показана динамика изменения отдельных групп гидробионтов в водной толще и донных отложениях озера Байкал в районе трассы БАМ. Приводятся данные развития организмов фитопланктона и зообентоса в реках Тья и Верхняя Ангара.

Ключевые слова: гидробиология, бактериопланктон, фитопланктон, зоопланктон, зообентос.

УДК. 574.522:574.633 Yakunina O.V., Matveev A.A. The current state of the Northern Baikal hydrobionts.

Shows the dynamics of individual groups of aquatic organisms in the water column and bottom sediments of lake Baikal in the area of the alignment BAM.

Provides data for the development of organisms of phytoplankton and zoobenthos in rivers Tia and Verxnya Angara.

Ключевые слова: hydrobiology, bacterioplankton, the phytoplankton, the zooplankton, the zoobenthos.

Раздел 8

УДК 574.5/583:502.53 Бакаева Е.Н., Черникова Г.Г., Тарадайко М.Н. Отклик фитопланктона на загрязнение кадмием в натурном модельном эксперименте

В статье приведён анализ отклика фитопланктона на длительное воздействие различных концентраций кадмия в ходе натурного моделирования загрязнения (мезокосмы). Отсутствие чётко выраженного угнетающего действия кадмия на структурные показатели фитопланктона, вероятно, связано со щёлочностью, характерной для поверхностных вод юга России. Восстановление к концу эксперимента (25 сутки) численных значений биомассы фитопланктона сопровождается низкими концентрациями хлорофилла «а», что указывает на угнетение микроводорослей. Показано, что более объективная оценка состояния фитопланктона отражается комплексом структурных и пигментных характеристик.

Ключевые слова: фитопланктон, биомасса, численность, хлорофилл «а», кадмий, натурное моделирование загрязнения (мезокосмы).

УДК 574.5/583:502.53 Bakaeva E.N., Chernikova G.G., Taradayko M.N. Response of phytoplankton on the pollution by cadmium in full-scale model experiment

The article gives an analysis of the response of phytoplankton at prolonged exposure to different concentrations of cadmium during full-scale modeling of pollution (mesocosms). Lack of pronounced oppressing effect of cadmium on structural indicators of a phytoplankton probably is connected with alkalinity, characteristic for a surface water of the South of Russia. Restoration by the end of experiment (the 25th days) of numerical values of biomass of a phytoplankton is accompanied by low concentrations of chlorophyll «a» that points to oppression of microalgae. It is shown that more objective assessment of a condition of a phytoplankton is reflected by a complex of structural and pigmentary characteristics.

Keywords: phytoplankton, biomass, quantity, chlorophyll «a», cadmium, full-scale modeling of pollution (mesocosms).

УДК 556.555. Даценко Ю.С., Пуклаков В.В. Влияние гидрологических условий весеннего заполнения на распределение минерального фосфора и аммонийного азота в водохранилищах.

Анализируется режим минерального фосфора и аммонийного азота в Можайском и Истринском водохранилищах по данным натурных наблюдений и сценарных расчетов по гидрологической модели ГМВ-МГУ при различных гидрометеорологических условиях наполнения водохранилищ.

Ключевые слова: Модельные расчеты, наполнение водохранилища, режим биогенных элементов.

УДК 556.555. Datsenko Y.S., Puklakov V.V. Influence of spring reservoir filling hydrological conditions on mineral phosphorus and ammonia nitrogen distribution in reservoirs.

The regime of mineral phosphorus and ammonium nitrogen in Mozhaisk and Istra reservoirs is analyzed using HMR-MSU. Simulation scenarios are according to field observations, different hydrometeorological conditions and filling reservoirs regimes.

Keywords: Model calculations, reservoir filling, regime of nutrients.

УДК 556.114.2:556.55 Ерина О.Н. Модельная оценка составляющих кислородного баланса Можайского водохранилища в летний период

Рассматривается вклад различных составляющих в баланс кислорода в Можайском водохранилище в летний период. В качестве инструмента исследования используется двухмерная модель ГМВ_МГУ. Впервые количественно оценены потоки кислорода, переносимого внутриводоемными течениями. Выявлены различия в структуре баланса в различных районах водохранилища.

Ключевые слова: Растворенный кислород, экологическое моделирование, водохранилища, кислородный баланс, качество воды.

УДК 556.114.2:556.55 Erina O.N. Model estimation of oxygen balance components of the Mozhaysk reservoir in summer.

Contribution of different processes in oxygen balance of the Mozhaysk reservoir in summer are analyzed. Two dimensional hydroecological model of the reservoir (HMR–MSU) was used as a research tool. Quantitative assessments of oxygen flows with within-water streams are presented. Differences in balance structure between upper and lower regions of reservoir were detected.

Keywords: Dissolved oxygen, ecological modeling, reservoir, oxygen balance, water quality.

УДК 502.175-027.21; 504.5:001.891 Клименко О.А., Геков В. Ф. Моделирование трансформации загрязняющих веществ по длине водотока

Рассмотрен оригинальный метод моделирования изменения содержания загрязняющих веществ в максимально загрязненной струе по длине водотока

Ключевые слова: моделирование, трансформация, загрязняющие вещества, водоток, максимально загрязненная струя

УДК 502.175-027.21; 504.5:001.891 Klimenko O. A., Gekov V. F. Modeling to transformation pollutants on length stream

The considerat original method of modeling of the change the contents pollutants in greatly polluted current on length stream.

Keywords: Modeling, transformations, pollutants, stream, greatly polluted current.

УДК 556.55:504.4 Кондратьев С.А., Шмакова М.В. Детерминированно-стохастическое моделирование как инструмент оценки стока и выноса биогенных веществ с водосборов при недостатке данных наблюдений

Построена детерминированно - стохастическая (ДС) модель формирования стока и биогенной нагрузки. Показано, что ДС моделирование является эффективным инструментом оценки параметров распределения стока и выноса химических веществ с водосборов в условиях недостатка данных натурных наблюдений. С использованием ДС модели рассчитаны параметры функций распределения стока и фосфорной нагрузки на Финский залив Балтийского моря с Российского водосбора.

Ключевые слова: Детерминированно-стохастическая модель, сток, биогенная нагрузка, Финский залив.

УДК 556.55:504.4 Kondratyev S.A., Shmakova M.V. Deterministic – stochastic modeling as a tool to assess the runoff and nutrient load in catchment areas with a lack of observational data

Deterministic – stochastic (DS) model of runoff and nutrient load is developed. It is shown that the DS modeling is an effective tool for assessment the distribution parameters of runoff and nutrient load in catchment areas with a lack of observational data. Using the DS model the parameters of the distribution functions of runoff and phosphorus load on the Gulf of Finland from the Russian catchment are calculated.

Keywords: Deterministic- stochastic model, runoff, nutrient load, Gulf of Finland.

УДК 504.4.054:577.152 Предеина Л.М., Хорошевская В.О., Андреев Ю.А., Котова В.Е., Тамбиева Н.С., Климерий К.С. Влияние ванадия (V) на активность щелочной фосфатазы сестона и некоторые гидрохимические показатели в лабораторном эксперименте

Представлены результаты эксперимента, проведенного на природной воде из р. Дон, по изучению влияния анионной формы ванадия (V) на некоторые биохимические и гидрохимические показатели. Установлено, что при концентрациях ванадия от 0,5 до 100 мкг/л наблюдалось снижение активности внеклеточной щелочной фосфатазы сестона, увеличение значений БПК₅ и уменьшение концентраций фосфатов, нитритов и аммонийного иона. Отмечена тенденция усиления выявленных эффектов с увеличением концентрации ванадия.

Ключевые слова: водные экосистемы, ванадий, щелочная фосфатаза, БПК₅, фосфаты, нитриты, аммонийный ион

УДК 504.4.054:577.152 Predeina L.M., Khoroshevskaya V.O., Andreev Yu.A., Kotova V.E., Tambieva N.S., Klimery K.S. Effect of vanadium (V) on alkaline phosphatase activity of seston and some hydrochemical parameters in the laboratory experiment

The results of an experiment conducted on the natural water of the river Don, on the effect of the anionic form of vanadium (V) on some biochemical and hydrochemical parameters are described. It is found that when the vanadium concentration of 0.5 to 100 µg / l there was a reduction of extracellular alkaline phosphatase activity of seston, BOD₅ values are increased and concentrations of phosphate, nitrite and ammonium are decreased. The tendency to strengthen the identified effects with increasing concentrations of vanadium is observed.

Keywords: aquatic ecosystems, vanadium, alkaline phosphatase, BOD₅, phosphate, nitrite, ammonium.

УДК 504.06 Пуклаков В.В., Даценко Ю.С. Модельная оценка реакции экосистем водохранилищ на изменение внешней фосфорной нагрузки

По результатам диагностических и сценарных расчетов гидрологического режима основных водохранилищ системы водоснабжения г. Москвы на основе имитационной модели ГМВ-МГУ проводится оценка вероятной трансформации трофического статуса водохранилищ в случае изменения фосфорной нагрузки на водоем. Показана реакция процессов удержания фосфора в водохранилище на увеличение фосфорной нагрузки.

Ключевые слова: моделирование, гидрологический режим, фосфорная нагрузка, трофическое состояние

УДК 504.06 Puklakov V.V., Datsenko Y.S. Model estimation of ecosystems responding on the external phosphorous loading changes of reservoirs

Assesment of trophic state's probable transformation of the Moscow water supply system's main reservoirs in case of change of phosphorous load is presented. Results of diagnostic and scenario model calculations of these objects hydrological regime are used as basis. Responding of the phosphorus retention processes in reservoirs on increasing of the phosphorus load is shown.

Keywords: Modeling, hydrology regime, phosphorus load, trophic state

УДК 550.34.013.4:556.545(282.247.36) Цыганкова А.Е., Бердников С.В. Разработка мультикомпарментальной балансовой модели динамики соединений тяжелых металлов в устьевой области Дона

В статье рассматривается влияние устьевой области на изменение форм миграции химических соединений, поступающих со стоком р. Дон, в результате совместного действия комплекса физико-химических, биогеохимических и гидродинамических процессов и разработка мультикомпарментальной балансовой модели динамики соединений тяжелых металлов в устьевой области Дона.

Ключевые слова: тяжелые металлы, формы миграции, мультикомпарментальная балансовая модель, математическое моделирование, устьевая область река Дон.

УДК 550.34.013.4:556.545(282.247.36) Tsygankova A.E., Berdnikov S.V. Development the multicompartmental balance model of the dynamics of heavy metal in mouth area of the Don

The article examines the impact of the mouth area on the changing forms of migration of chemical compounds coming from the runoff of the river don, in the combined action of the complex physico-chemical, biogeochemical and hydrodynamic processes and development multicompartmental balance model of the dynamics of heavy metal in the mouth area of the Don.

Keywords: Heavy metals, forms of migration, multicompartmental balance model, mathematical modeling, mouth area of the Don.

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел 5

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕЧЕБНОЙ ГРЯЗИ ОЗЕРА ПЕЛЁНКИНО «ВЧЕРА» И СЕГОДНЯ (ИЗ ИСТОРИИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА)

<i>Андреев Ю.А., Тамбиева Н.С.</i>	1
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРЕАКТОРА ДЛЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРОБ ВОДЫ ПРИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХПК	
<i>Евдокимова Т.С., Михайленко О.А., Боева Л.В.</i>	6
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МАЛЫХ РЕКАХ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ	
<i>Евтухова В.О., Князева Т.В.</i>	11
ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПЛАСТИКА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ	
<i>Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н.</i>	16
КИНЕТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА МОРСКИХ ВОД ПРИ ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АКВАТОРИИ БУХТЫ «ЛАСПИ» В ЧЕРНОМ МОРЕ	
<i>Катунина Е.В.</i>	21
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА В ВОДЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОРЕАКТОРА ДЛЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРОБ	
<i>Килейнова Е.С., Боева Л.В.</i>	25
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ	
<i>Князева Т.В., Евтухова В.О.</i>	30
МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	
<i>Котова В.Е., Андреев Ю.А.</i>	33
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ВОДЕ «ПРОБЛЕМАТИЧНЫХ» КОМПОНЕНТОВ	
<i>Лозовик П.А., Ефременко Н.А., Зобков М.Б., Зобкова М.В., Ефремова Т.А., Галахина Н.Е., Рыжаков А.В., Родькина И.С., Потапова И.Ю.</i>	38
КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕГО РОЛЬ В СИСТЕМЕ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ	
<i>Назарова А.А., Гончарова Т.О., Селютина Е.Л.</i>	45

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ	
<i>Павленко Л.Ф.</i>	49
СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МОЖАЙСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД	
<i>Соколов Д.И.</i>	54
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПАРОФАЗНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ	
<i>Тамбиева Н.С., Михайленко О.А., Андреев Ю.А.</i>	59
Раздел 6	
МЕТОДЫ БИОИНДИКАЦИИ И БИОТЕСТИРОВАНИЯ В МОНИТОРИНГЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ	
ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЭКОСИСТЕМ МОРСКИХ ВОДОЕМОВ НА ОСНОВЕ ФЛУОРИМЕТРИИ АБОРИГЕННЫХ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ	
<i>Афанасьев Д.Ф., Цыбульский И.Е., Морозова М.А., Ларин А.А., Сазыкина М.А.</i>	63
ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И КАЧЕСТВА ВОДЫ РЕКИ ВЕЛИКОЙ ПО ФИТОПЛАНКТОНУ	
<i>Афоница Е.А., Трифонова И.С.</i>	65
АСПЕКТЫ МЕТОДОЛОГИИ ОЦЕНКИ ЭКОТОКСИЧНОСТИ МАЛЫХ РЕК ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА	
<i>Бакаева Е.Н., Никаноров А.М., Игнатова Н.А.</i>	70
МАКРОЗООБЕНТОС КАК ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ НИЖНЕГО СУЗДАЛЬСКОГО ОЗЕРА	
<i>Беляков В.П., Бажора А.И.</i>	74
СРАВНЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ БИОТЕСТОВ НА ОСНОВЕ РЕГИСТРАЦИИ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И РОСТА ВОДОРОСЛИ ХЛОРЕЛЛА	
<i>Вишняков А.Н., Григорьев Ю.С.</i>	79
АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОПЕРАТИВНОГО БИОТЕСТИРОВАНИЯ ВОДНЫХ СРЕД	
<i>Григорьев Ю.С., Шашкова Т.Л., Стравинскене Е.С.</i>	83
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ БИОТЕСТА ПО ВОЗДЕЙСТВИЮ НА РОСТ ВОДОРОСЛИ ХЛОРЕЛЛА ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
<i>Давыдова Н.С., Григорьев Ю.С.</i>	88

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ВОД РЕКИ МОСКВЫ В НИЖНЕМ ТЕЧЕНИИ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CERIODAFNIA AFFINIS LILLJ	
<i>Исакова Е.Ф., Гершкович Д.М., Воробьева О.В., Хазанова К.П., Ростанец Д.В.</i>	92
БИОИНДИКАЦИОННАЯ ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПАВЛОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА	
<i>Полева А.О., Шкундина Ф.Б.</i>	97
ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА МЕТОДАМИ БИОТЕСТИРОВАНИЯ	
<i>Поляк Ю.М., Маячкина Н.В.</i>	102
ИХТИОМОНИТОРИНГ ПРИБРЕЖНЫХ ВОД СЕВАСТОПОЛЯ	
<i>Руднева И.И., Скуратовская Е.Н., Омельченко С.О., Ковырина Т.Б.</i> ..	107
ОСОБЕННОСТИ ПАТОМОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ЯИЧНИКОВ АЗОВСКОЙ ТАРАНИ <i>RUTILUS RUTILUS L.</i> В УСЛОВИЯХ ПЕСТИЦИДНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АЗОВСКОГО МОРЯ	
<i>Сергеева С.Г., Бугаев Л.А., Валиуллин В.А., Карпушина Ю.Э.</i>	112
САПРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭПИФИТОНА РАЗНОТИПНЫХ ОЗЕР КАРЕЛЬСКОГО ПЕРЕШЕЙКА	
<i>Станиславская Е.В.</i>	117
ОПЕРАТИВНЫЙ МЕТОД БИОТЕСТИРОВАНИЯ МОРСКИХ ВОД НА ВОДОРОСЛИ <i>DUNALIELLA TERTIOLESTA</i>	
<i>Стравинскене Е.С., Григорьев Ю.С., Тарасова А.Н.</i>	121
МОНИТОРИНГ ЭВТРОФИРОВАНИЯ ОЗЕР КАРЕЛЬСКОГО ПЕРЕШЕЙКА ПО ФИТОПЛАНКТОНУ	
<i>Трифенова И.С., Афанасьева А.Л.</i>	126
НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МАКРОФИТАМИ РЕКИ МОСКВЫ	
<i>Уваров А.Г.</i>	131
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДЕКСА <i>IBD</i> (BIOLOGICAL DIATOM INDEX) В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОД ВОДОТОКОВ С АНТРОПОГЕННО ТРАНСФОРМИРОВАННЫМ ГИДРОЛОГИЧЕСКИМ РЕЖИМОМ	135
<i>Хазанова К.П., Ростанец Д.В., Хромов В.М.</i>	135
ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА ОЦЕНКИ ТОКСИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ФИТОЦЕНОЗОВ ПЛАНКТОНА НА КАЧЕСТВО ВОДЫ «ЦВЕТУЩИХ» ВОДОЕМОВ	
<i>Хоружая Т.А., Мартышева Н.А., Юрасова Е.Б.</i>	140
БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД ПРОЛЕТАРСКОГО И ВЕСЕЛОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩ	
<i>Хоружая Т.А., Юрасова Е.Б.</i>	145

КОНЦЕПЦИЯ МОДЕРНИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ НАБЛЮДЕНИЯ И ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ РОССИИ НА СЕТИ РОСГИДРОМЕТА	
<i>Хромов В.М., Буйолов Ю.А., Уваров А.Г., Малащенко Д.В.</i>	149
БИОИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ АЗОВСКОГО МОРЯ ПО ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ РЫБ	
<i>Цема Н.И.</i>	154
БИОСЕНСОРЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ТОКСИЧНОСТИ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ МОРСКИХ АБОРИГЕННЫХ БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ БАКТЕРИЙ	
<i>Цыбульский И.Е., Сазыкина М.А., Афанасьев Д.Ф.</i>	159
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТРОФИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ <i>DAPHNIA MAGNA</i> К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ	
<i>Шашкова Т.Л., Григорьев Ю.С.</i>	161
Раздел 7	
ОЦЕНКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ	
ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ НИЖНЕГО ДОНА НЕФТЯНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ПОЛИАРЕНАМИ	
<i>Анохина Н.С., Клименко Т.Л., Ларин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В.</i>	166
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ ВОРОНЕЖСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА	
<i>Анциферова Г.А., Беспалова Е.В.</i>	170
ОЦЕНКА СТОКА ГРУНТОВЫХ ВОД ЗАСТРОЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЮГА РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ВОД НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ РЕКИ ДОН	
<i>Барцев О.Б., Никаноров А.М., Гарькуша Д.Н., Зубков Е.А.</i>	174
СРАВНЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО И АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ	
<i>Бестужева А.Н., Горячая М.М.</i>	178
МНОГОЛЕТНЯЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДЫ И СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РОССИИ В РАЗЛИЧНЫХ ШИРОТНЫХ ЗОНАХ	
<i>Брызгалов В.А., Никаноров А.М., Минина Л.И., Косменко Л.С., Решетняк О.С., Кондакова М.Ю., Даниленко А.О.</i>	183
МОНИТОРИНГ И ОЦЕНКА РИСКА ОТ УПОТРЕБЛЕНИЯ РОДНИКОВЫХ ВОД ГОРОДОВ ИВАНОВО И КОХМА	
<i>Буймова С.А., Бубнов А.Г., Цветкова А.Ю., Морозкин Б.С.</i>	188

АНАЭРОБНЫЕ БАКТЕРИИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ БУХТЫ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ (МОНИТОРИНГОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ: 2003-2012 гг.)	
<i>Бурдиян Н. В.</i>	192
КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЧИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ	
<i>Веницианов Е.В., Щеголькова Н.М., Кирпичникова Н.В., Лепихин А.П.</i>	195
ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕК ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА	
<i>Воробьева Т.И., Реутова Т.В., Гущина Л.П., Жинжакова Л.З., Чередник Е.А.</i>	200
ОЦЕНКА ЭМИССИИ МЕТАНА ВОДНЫМИ ОБЪЕКТАМИ РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ	205
<i>Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Калманович И.В., Крукиер М.Л.</i>	205
ТРАНСФОРМАЦИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ МАТЕРИКОВОЙ ЧАСТИ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ	
<i>Даниленко А.О.</i>	209
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПРИБРЕЖНЫХ НАНОСОВ И ОБРАСТАНИЙ НА ПРИМЕРЕ БУХТЫ ТРОИЦКАЯ (СЕВАСТОПОЛЬ, ЧЁРНОЕ МОРЕ)	
<i>Дорошенко Ю.В.</i>	214
ОЦЕНКА ТЕНДЕНЦИЙ МНОГОЛЕТНЕЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДЫ Р. ЧУСОВАЯ	
<i>Емельянова В.П., Листопадова Н.Н.</i>	217
О РАЗВИТИИ СИСТЕМЫ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДЫ ВОДОТОКОВ В ТРАНСГРАНИЧНЫХ ПУНКТАХ НАБЛЮДЕНИЙ	
<i>Емельянова В.П., Лобченко Е.Е., Минина Л.И.</i>	222
ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ (РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА)	
<i>Законнов В.В.</i>	227
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ	
<i>Клименко О.А., Геков В.Ф.</i>	232
ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЧЕРНОГО МОРЕА В РАЙОНЕ ПОС. КАЦИВЕЛИ	
<i>Козловская О.Н., Вареник А.В.</i>	237

МНОГОЛЕТНЯЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕЧНЫХ ВОД И СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ НА ТЕРРИТОРИИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	
<i>Кондакова М.Ю.</i>	242
ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ПОСТУПЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ-7 (⁷ Be) НА ПОВЕРХНОСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ	
<i>Кременчуцкий Д.А., Коновалов С.К., Батраков Г.Ф., Станичный С.В.</i>	247
ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ И ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И НОРМИРОВАНИЕ ДОПУСТИМОЙ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА НИХ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ВОДНОЙ СРЕДЕ	
<i>Лозовик П.А.</i>	252
ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОБСКОЙ ГУБЫ В РАЙОНЕ ПРОВЕДЕНИЯ ДНОУГЛУБИТЕЛЬНЫХ РАБОТ	
<i>Макаренкова И.Ю., Уварова В.И.</i>	257
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОД ЧЕРНОРЕЧЕНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА НЕЙТРОННО- АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ	
<i>Мальченко Ю.А., Боброва С.А., Рябинин А.И., Данилова Е.А.</i>	260
СОВРЕМЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РЕЧНЫХ ВОД НА ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА	
<i>Никаноров А.М., Закруткин В.Е., Решетняк О.С.</i>	263
ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАЛОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ФИТОПЛАНКТОНУ (В УСЛОВИЯХ УРБАНИЗИРОВАННОГО ЛАНДШАФТА)	
<i>Павлова О.А.</i>	268
ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ УСТЬЕВЫХ ЭКОСИСТЕМ КРУПНЫХ РЕК РОССИИ ПО ИЗМЕНЧИВОСТИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ	
<i>Решетняк О.С.</i>	272
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КАЧЕСТВА ВОДЫ р. ОКА	
<i>Решетняк О.С., Лямперт Н.А., Гришанова Ю.С.</i>	278
БЕЗЭКСТРАКТНЫЕ СПЕКТРЫ ПОКАЗАТЕЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ФИТОПЛАНКТОНА ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ	
<i>Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е.</i>	283

ОЦЕНКА ТРОФНОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО СПЕКТРА	
<i>Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е., Новиков И.В.</i>	288
ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОСТАВА ФИТОПЛАНКТОНА ПО ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО СПЕКТРА	
<i>Сухоруков Б.Л., Новиков И.В.</i>	294
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК МЕГАПОЛИСА	
<i>Тихонова И.О., Крамер Д.А.</i>	301
ОПЕРАТИВНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЗОНЫ АВАРИЙНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ВОДОТОКАХ	
<i>Трунов Н.М., Никаноров А.М., Ластенко И.П., Салтыкова Н.Н.</i>	304
ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО КАЧЕСТВА ВОДЫ ТАЗОВСКОЙ ГУБЫ	
<i>Уварова В.И., Коваленко А.И., Захарова Т.В.</i>	308
ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КРИВЫХ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕК	
<i>Урусова Е.С., Козырева Е.О.</i>	312
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ГИДРОХИМИИ И ЭКОЛОГИИ	
<i>Фёдоров Ю.А.</i>	316
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКВАЛЬНЫХ ЛАНДШАФТОВ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ Р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА	322
<i>Федоров Ю.А., Зимовец А.А., Овсепян А.Э.</i>	322
ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАК НЕРАВНОВЕСНАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА: ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МАРКЕРНЫХ СООТНОШЕНИЙ ПАУ	
<i>Хаустов А.П., Редина М.М., Косткина А.Д.</i>	327
АНТРОПОГЕННЫЕ ЛАНДШАТНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БАССЕЙНАХ РЕК И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО РЕЧНЫХ ВОД	
<i>Черногаева Г.М., Журавлева Л.Р.</i>	332
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УЧЕТА ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ ОЦЕНКЕ ПРОСТРАНСТВЕННО ВРЕМЕННОЙ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕЧНЫХ ВОД	
<i>Шелутко В.А., Урусова Е.С.</i>	337
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГИДРОБИОНТОВ СЕВЕРНОГО БАЙКАЛА	
<i>Якунина О.В., Матвеев А.А.</i>	340

Раздел 8

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИВОДОЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ

ОТКЛИК ФИТОПЛАНКТОНА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ КАДМИЕМ

В НАТУРНОМ МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Бакаева Е.Н., Черникова Г.Г., Тарадайко М.Н. 347

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВЕСЕННЕГО

ЗАПОЛНЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ФОСФОРА

И АММОНИЙНОГО АЗОТА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ

Даценко Ю.С., Пуклаков В.В. 352

МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВЛЯЮЩИХ КИСЛОРОДНОГО

БАЛАНСА МОЖАЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ЛЕТНИЙ

ПЕРИОД

Ерина О.Н. 357

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ

ВЕЩЕСТВ ПО ДЛИНЕ ВОДОТОКА

Клименко О.А., Геков В.Ф. 362

ДЕТЕРМИНИРОВАННО-СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

КАК ИНСТРУМЕНТ ОЦЕНКИ СТОКА И ВЫНОСА БИОГЕННЫХ

ВЕЩЕСТВ С ВОДОСБОРОВ ПРИ НЕДОСТАТКЕ ДАННЫХ

НАТУРНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ

Кондратьев С.А., Шмакова М.В. 367

ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ (V) НА АКТИВНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЙ

ФОСФАТАЗЫ СЕСТОНА И НЕКОТОРЫЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ

ПОКАЗАТЕЛИ В ЛАБОРАТОРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Предеина Л.М., Хорошевская В.О., Андреев Ю.А., Котова В.Е.,

Тамбиева Н.С., Климерий К.С. 372

МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИИ ЭКОСИСТЕМ ВОДОХРАНИЛИЩ

НА ИЗМЕНЕНИЕ ВНЕШНЕЙ ФОСФОРНОЙ НАГРУЗКИ

Пуклаков В.В., Даценко Ю.С. 377

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИКОМПАРТМЕНТАЛЬНОЙ БАЛАНСОВОЙ

МОДЕЛИ ДИНАМИКИ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ ДОНА

Цыганкова А.Е., Бердников С.В. 381