

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

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

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

**СБОРНИК СТАТЕЙ, ПОСВЯЩЕННЫЙ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ
ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

Часть 2



**Ростов-на-Дону
2020**

УДК 556.114:502.174(082)

ББК 26.22я43

Сборник статей, посвященный 100-летию со дня образования Гидрохимического института, «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». Часть 2. – Ростов-на-Дону, 2020. – 247 с.

Редакционная коллегия:

М.М. Трофимчук, кандидат биологических наук
Б.Л. Сухоруков, доктор физико-математических наук
Т.А. Хоружая, доктор биологических наук
О.А. Клименко, 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
А.О. Даниленко, кандидат биологических наук
О.С. Решетняк, кандидат географических наук
М.Ю. Кондакова, кандидат биологических 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 статьи, касающиеся научных и правовых основ мониторинга поверхностных вод суши и трансграничных вод, современных методов химического анализа природных вод и донных отложений, методов биоиндикации и биотестирования в мониторинге водных объектов, оценки и прогнозирования загрязненности поверхностных вод и донных отложений, состояния водных экосистем, моделирования внутриводоемных процессов и современных технологий сбора, обработки и представления информации о качестве воды и загрязненности донных отложений.

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

Компьютерная верстка: М.Ю. Кондакова, А.А. Коваленко, А.Д. Сазонов

© Федеральное государственное бюджетное учреждение «Гидрохимический институт»

ISBN 978-5-6046424-1-2



9 785604 642412

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 3. НАУЧНЫЕ И ПРАВОВЫЕ ОСНОВЫ МОНИТОРИНГА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ И ТРАНСГРАНИЧНЫХ ВОД

КЛИМЕНКО О.А., ГЕКОВ В.Ф. К усовершенствованию гидрохимических наблюдений и расчета массопереноса (выноса) химических веществ с речным водным стоком.....	7
СЕМЕНОВА И.В. Анализ использования автоматизированных методов наблюдения для мониторинга загрязнения трансграничных рек.....	13
ХОРОШЕВСКАЯ В.О., МАТВЕЕВА Н.П. Оценка качества речного стока, вносимого с территории Украины, и его влияние на поверхностный сток Ростовской области в 2015-2019 гг.....	19
ЧАБАН В.В., ВАСЕНКО В.И. Контроль гидрохимических параметров грунтовых вод как важный элемент геоэкологического мониторинга Сакского лечебного озера.....	24

СЕКЦИЯ 4. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

АНДРЕЕВ Ю.А., ЕВДОКИМОВА Т.С., КИЛЕЙНОВА Е.С. Контроль качества результатов измерений биохимического потребления кислорода в водах.....	27
ЕРМАКОВА Я.С., ЭКИЛИК В.С., ПАВЛЕНКО Л.Ф. Определение хлорофилла "а" в малопродуктивных водоемах флуориметрическим методом.....	33
КНЯЗЕВА Т.В., ЕВТУХОВА В.О. Определение тяжелых металлов в твердофазных компонентах природных вод.....	37
КОТОВА В.Е., АНДРЕЕВ Ю.А. Проблемы анализа донных отложений при определении полициклических ароматических углеводородов.....	42
КОТОВА В.Е., АНДРЕЕВ Ю.А. Исследование стадии извлечения полициклических ароматических углеводородов при их определении в воде.....	47
КОТОВА В.Е., АНДРЕЕВ Ю.А. Изучение загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами озера Байкал.....	52
ПАВЛЕНКО Л.Ф., ЕРМАКОВА Я.С. Погрешности оценки нефтяного загрязнения водных объектов во время цветения водорослей.....	57
РЯЗАНЦЕВА И.А., АНДРЕЕВ Ю.А. Методические вопросы оценки содержания нефтепродуктов в воде и донных отложениях.....	61

ХАЛИКОВ И.С. Метод ВЭЖХ с амперометрическим детектированием для определения формальдегида и других карбонильных соединений в окружающей среде	67
ХАЛИКОВ И.С. Твердофазная экстракция полициклических ароматических углеводородов из воды с использованием дисков ENVI-18 DSK.....	70
ХАУСТОВ А.П., РЕДИНА М.М., ГОРЯИНОВ С.И. Влияние ПЭТ-упаковок на качество анализа подземных вод на содержание ПАУ в процессе отбора и хранения проб.....	73

СЕКЦИЯ 5. МЕТОДЫ БИОИНДИКАЦИИ И БИОТЕСТИРОВАНИЯ В МОНИТОРИНГЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

АЛЕКСЕЕВА Н.К., ШАРОВ А.Н., ФЕДОРОВА И.В., ХОЛОДКЕВИЧ С.В. Адаптация двустворчатых моллюсков <i>Unionidae</i> в арктическом водоеме.....	78
БАКАЕВА Е.Н., АЛЬ-ГИЗЗИ МУРУДЖ АББАС БУХЛУЛ, ТАРАДАЙКО М.Н. Сезонное альготестирование воды нижнего участка р.Дон	83
БАКАЕВА Е.Н., ТАРАДАЙКО М.Н. Пространственная динамика токсичности воды нижнего участка р. Дон в летний период по данным биотеста на основе оптической плотности микроводоросли.....	87
БОГОДЯЖ Е.П., ТИЩИКОВ Г.М., СТАНКЕВИЧ А.П. Биотестирование донных отложений трансграничных участков водотоков	92
ДРОЗДЕНКО Т.В., АНТАЛ Т.К. Экологическое состояние прибрежной части озера Цевло по показателям фитопланктона (Псковская область).....	96
КРАСНЕНКО А.С., ПЕЧКИН А.С. Состояние водных экосистем на Ярудейском лицензионном участке Надымского района Ямало-Ненецкого автономного округа.....	101
ФЕДОРОВА Л.И. Использование пресноводных пиявок для оценки состояния поверхностных вод.....	106

СЕКЦИЯ 6. ОЦЕНКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

АСТРАХАНЦЕВА О.Ю., ПАЛКИН О.Ю. Методика расчета среднесезонных фоновых содержаний химических элементов и органического вещества в потоках природной составляющей окружающей среды “реки”, впадающих в южный, селенгинский, средний, северный резервуары озера Байкал	109
--	-----

АСТРАХАНЦЕВА О.Ю., ПАЛКИН О.Ю. Вклад потоков “реки” в химические балансы резервуаров озера Байкал	115
ВОЛОСУХИН Я.В., ИВАНКОВА Т.В., ФЕСЕНКО Л.Н. О качестве воды в Эшкаконском водохранилище на малой горной реке	119
ГЛИНСКАЯ А.Н., ЛЕВАЧЁВ Е.В. Современное хозяйственное использование водоохранной территории р. Оболь.....	125
ДАУВАЛЬТЕР В.А., СЛУКОВСКИЙ З.И., ДЕНИСОВ Д.Б., ГУЗЕВА А.В. Загрязнение воды и донных отложений арктического горного озера стоками апатито-нефелинового производства	129
ДЕМЕНЧУК Е.Ю., ПИВОВАРОВА И.О., КРЫЛОВА О.В. Оценка состояния донных отложений рек Калининградской области по величинам коэффициентов обогащения и индексов геоаккумуляции	134
ЕМЕЛЬЯНОВА В.П., ОЛЕННИКОВА Н.Н. Многолетние изменения содержания отдельных загрязняющих веществ в воде р. Аргунь в трансграничных створах РФ с КНР за период 2007-2019 гг.	139
ЕМЕЛЬЯНОВА В.П., СОНОВА Г.С. О развитии работ по усовершенствованию программ автоматизированной обработки гидрохимических данных	144
КОВАЛЕВА Г.Е., ДУБОВИЦКИЙ Г.А., РЕШЕТНЯК Н.В., СУХОРУКОВ Б.Л. Определение концентрации фикоцианина фитопланктона в мутных продуктивных водах (на примере Нижнего Дона).....	150
КОРНЮХОВА О.В. Мониторинг и оценка качества поверхностных вод Республики Казахстан	155
ЛЫЧКОВА Д.Г., КОШЕЛЕВА Н.Е. Тяжелые металлы и металлоиды в донных отложениях Гусиного озера (Республика Бурятия)	160
ОПЕКУНОВ А.Ю., ОПЕКУНОВА М.Г., КУКУШКИН С.Ю. Оценка химического загрязнения и токсичности донных отложений рек Охта и Екатерингофка (Санкт-Петербург).....	166
РЕЗНИКОВ С.А., ЯКУНИНА О.В., АДЖИЕВ Р.А. Некоторые особенности в геохимическом мониторинге озера Байкал.....	171
РЕУТОВА Н.В., ДРЕЕВА Ф.Р., РЕУТОВА Т.В. Особенности содержания марганца в реках горной зоны Центрального и Западного Кавказа	176
РЕШЕТНЯК Н.В., КОВАЛЕВА Г.Е., СУХОРУКОВ Б.Л. Оценка концентрации фикоцианина фитопланктона по данным дистанционных спектрометрических измерений.....	181
РОМАНЮК О.Л., ШИШКИНА Д.Ю., КОХАНИСТАЯ Н.В. Оценка качества поверхностных вод бассейна Нижней Волги (в пределах Волгоградской, Астраханской областей и Республики Калмыкия).....	186

СУХОРУКОВ Б.Л., РЕШЕТНЯК Н.В., КОВАЛЕВА Г.Е. Представление внутриводоемных процессов по дистанционной спектрометрической информации видимого диапазона	190
ТЕЗИКОВА Н.Б., МАТВЕЕВ А.А. Вынос взвешенных и загрязняющих веществ с водным стоком р. Селенга по современным данным Росгидромета.....	194
ЧЕРНОГАЕВА Г.М., ГУСЕВ С.И., МАЛЕВАНОВ Ю.А. ГАЛУШИН Д.А., ЖАДАНОВСКАЯ Е.А., ЖУРАВЛЕВА Л.Р. Качество поверхностных вод на урбанизированных территориях субъектов Российской Федерации	197

СЕКЦИЯ 7. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИВОДОЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ

КУЗНЕЦОВ А.Н., РЯЗАНЦЕВА И.А., ФАБРИ ЛЕАНДР ЭЛИАН, КУЗНЕЦОВА Е.В. Естественная трансформация нефтяного загрязнения на побережьях Черного и Азовского морей в районах интенсивного судоходства: эмпирико-статистическое моделирование и картографирование.....	194
---	-----

СЕКЦИЯ 8. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СБОРА, ОБРАБОТКИ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ О КАЧЕСТВЕ ВОДЫ, ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

ЕМЕЛЬЯНОВА В.П., СКАЗИК А.И. Развитие работ по обеспечению автоматизированной обработки гидрохимических данных	211
ИВАНИК В.М., СЕЛЮТИНА Е.Л. Нефтяное и солевое загрязнение природных вод в районах развития нефтегазовых промыслов	217
НАЗАРОВА А.А., ГОНЧАРОВА Т.О., СЕЛЮТИНА Е.Л. Развитие системы контроля качества измерений показателей состава воды в лабораториях Росгидромета.....	223

СЕКЦИЯ 3. НАУЧНЫЕ И ПРАВОВЫЕ ОСНОВЫ МОНИТОРИНГА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ И ТРАНСГРАНИЧНЫХ ВОД

К УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ И РАСЧЕТА МАССОПЕРЕНОСА (ВЫНОСА) ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С РЕЧНЫМ ВОДНЫМ СТОКОМ

О.А. Клименко, В.Ф. Геков

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Россия, info@gidrohim.com

Для оценки качества речных вод обычно используют два вида информации: результаты наблюдений за максимальной концентрацией загрязняющих веществ в створе наблюдения (по данным в максимально загрязненной струе) и данные в этом или другом интересующем створе по рассчитанному значению массопереноса (выноса) загрязняющих веществ. Для перехода к качеству воды в обоих случаях используют действующие нормативы. В первом случае для перехода к качеству воды обычно рассматривают степень превышения норматива максимальной концентрацией основного загрязняющего вещества, во втором случае – значение сверхнормативного массопереноса (выноса) с речным водным стоком наиболее приоритетного загрязняющего вещества. Первая оценка обычно используется для определения в контрольном створе влияния на качество речной воды одного или совокупности вышерасположенных сосредоточенных выпусков сточных вод. Вторая оценка используется для характеристики, главным образом, влияния на качество речной воды притоков первого порядка и рассредоточенного поступления в реку загрязняющих веществ со склоновыми водами с водосбора и подземным водным стоком (сосредоточенные выпуски загрязняющих веществ со сточными водами в массопереносе, как правило, не превышают погрешности определения значений речного водного стока).

Первая оценка в связи с интенсивным влиянием на формирование качества речной воды ниже сброса сточных вод процессов смешения и разбавления загрязненных масс воды, а также химико–биологических процессов трансформации загрязняющих веществ весьма существенно ограничена рассматриваемым контрольным створом наблюдения, ниже которого для оценки качества воды, как правило, требуется получение дополнительных результатов наблюдений в нижерасположенных створах. Вторая оценка не связана с учетом процессов смешения и разбавления загрязненных масс воды, и поэтому может быть более представительной на довольно большом речном участке ниже рассматриваемого створа систематических наблюдений. В настоящее время для повышения представительности второй оценки требуется усовершенствование организации наблюдений и методики расчета массопереноса отдельных химических веществ.

В процессе выполнения НИР по оценке сопоставимости результатов наблюдения на трансграничных участках рек на территории Российской Федерации (РФ) и Республики Беларусь (РБ) было выявлено, что в створах

систематических гидрохимических наблюдений в пределах многоводного и маловодного периодов в годовом цикле во многих случаях для загрязняющих веществ имеют место достоверные статистические связи типа «расход речной воды – концентрация химического вещества». Причем указанные статистические связи в этих периодах обычно нелинейны и могут иметь противоположную направленность (т.е. в период половодья с увеличением расхода воды концентрация загрязняющего вещества увеличивается, в остальной период с увеличением расхода воды концентрация загрязняющего вещества снижается). Наиболее типичный графический вид таких противоположно направленных статических зависимостей, полученных по разработанной в ФГБУ «Гидрохимический институт» для ПЭВМ программе «ГХМ-вынос-2019», показан на рисунках 1, 2. В отдельные годы вид таких зависимостей в створе наблюдения может изменяться.

В случаях неравномерного проведения отбора проб воды в период половодья, с большим их числом в начальный период половодья, расчетное значение выноса с использованием среднеарифметической концентрации рассматриваемого вещества при положительной направленности процесса (рисунок 1) может оказаться существенно заниженным, а при отрицательной направленности процесса (рисунок 2) – существенно завышенным.

Рассмотрение статистических связей типа «расход воды - концентрация вещества» позволило ориентировочно оценивать условия формирования качества речной воды (например, существенность или несущественность влияния на качество речной воды в рассматриваемый период загрязненного водосбора). На рассмотренных трансграничных участках рек невозможность установления указанных статистических связей или получение в той или иной степени их искаженного вида обычно была связана с недостаточностью наблюдений при повышенных (особенно при близких к пиковым) расходах речной воды в период половодья, а также в период отдельных значимо увеличивающих расход речной воды дождевых паводков.

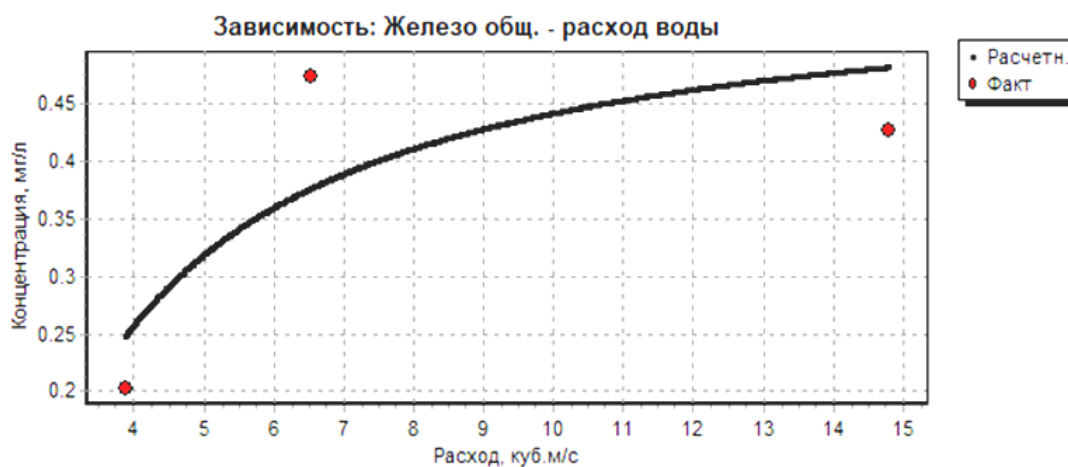


Рисунок 1 – Пример положительной направленности статистической связи «расход воды – концентрация вещества» в р. Сож в районе пгт. Хиславичи в период 03-06 месяцев 2015 г. ($r = 0,81$, $Y = 0,566 - (1,2362/X$, где X – концентрация Fe, Y – расход воды)

В общем случае для различных участков рек, помимо указанного, невозможность установления рассматриваемых статистических таких связей может быть связана с их существенной (интенсивной) зарегулированностью.

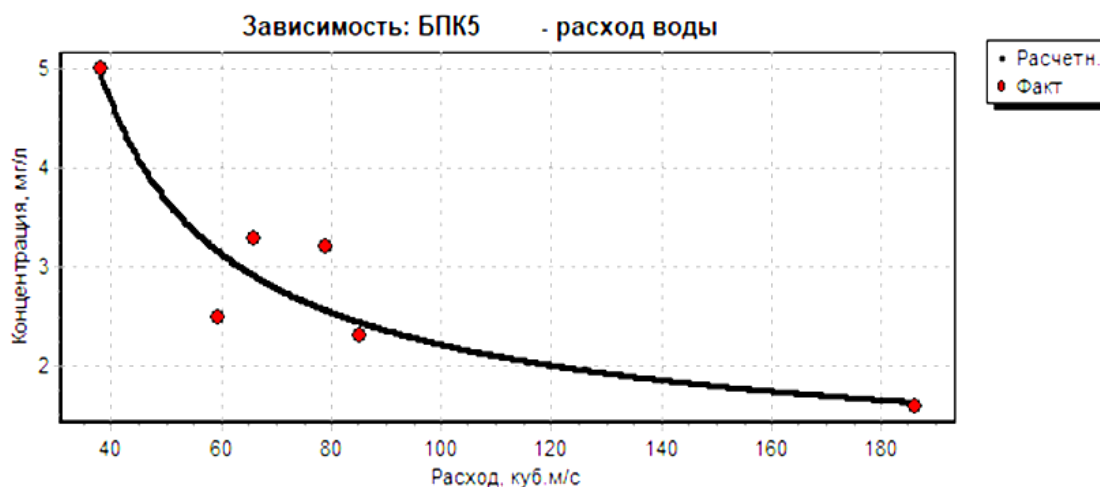


Рисунок 2 – Пример отрицательной направленности статистической связи «расход воды – концентрация вещества» в р. Днепр ниже г. Смоленска в период 09-02 месяцев 2012 г. ($r = 0,93$; $Y=1/(-0,7374 + 0,594 \lg X)$ где X – БПК₅, Y – расход воды)

На загрязняемых сточными водами участках реки в отдельных случаях невозможность установления таких статистических связей может быть связана с проведением гидрохимических съемок с большим разнесением их во времени суток или отбор проб воды в период выпадения местных осадков. Дело в том, что суточные изменения концентраций веществ на существенно загрязненных участках рек нередко могут существенно превышать их сезонные колебания.

Исходя из вышеприведенного, в целях совершенствования наблюдений за массопереносом (выносом) загрязняющих веществ с речным водным стоком требуется организация гидрохимических съемок в период половодья в количестве не менее пяти с учетом сроков подъёма и спада половодья, а число наблюдений в течение года должно составлять не менее двенадцати. Отбор проб воды должен проводиться примерно в одно и то же время суток при отсутствии местного выпадения осадков. Для расчета массопереноса (выноса) химических веществ с выявлением и использованием статистических связей типа «расход воды – концентрация вещества» требуется также наличие среднесуточных расходов воды в рассматриваемом створе наблюдения за расчетный период времени. При этом расходы воды, сопровождающие гидрохимические данные, рекомендуется корректировать по окончательно полученным среднесуточным расходам воды в рассматриваемом створе наблюдения.

В результате влияния загрязненного водосбора, притоков и сброса сточных вод, в створе систематических наблюдений может иметь место струйность с массами воды, существенно отличающимися по концентрациям загрязняющих веществ. В таких случаях, если не учитывать струйность (т.е. не учитывать

долю расхода этих струй в общем расходе речной воды), не исключена вероятность некорректного расчета массопереноса (выноса) рассматриваемого вещества. Чтобы избежать данного вида ошибок в расчете выноса вещества, требуется проведение систематических наблюдений в сечении реки не менее, чем в трех вертикалях.

При наличии достоверных статистических связей типа «расход воды - концентрация вещества» в выделяемых наиболее характерных сезонах года появляется возможность с использованием полученных уравнений регрессии вычислять посуточный вынос рассматриваемого загрязняющего вещества с последующим расчетом посезонного и годового выноса. При таких расчетах выноса вещества будут учтены даже не наблюдаемые внутригодовые паводки, а также неравномерность изменения расходов речной воды в период половодья, что, естественно, позволяет получать более точные значения массопереноса (выноса) вещества за интересующие периоды времени (примеры посуточного расчета значений массопереноса по выделенным сезонам показаны на рисунках 3, 4; статистические связи для этих расчетов взяты с учетом данных, приведенных на рисунках 1, 2).

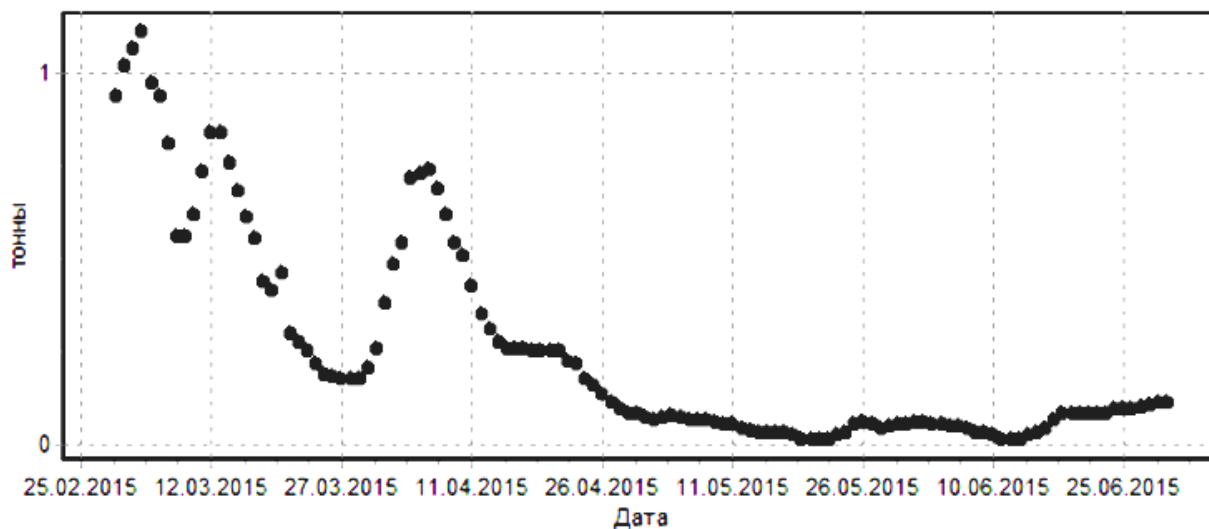


Рисунок 3 – Пример расчета посуточных значений выноса железа, полученных для реки Сож в районе пгт. Хиславичи по восстановленным среднесуточным концентрациям по статистической связи «расход воды – концентрация вещества» за период 03-06 месяцев 2015 года

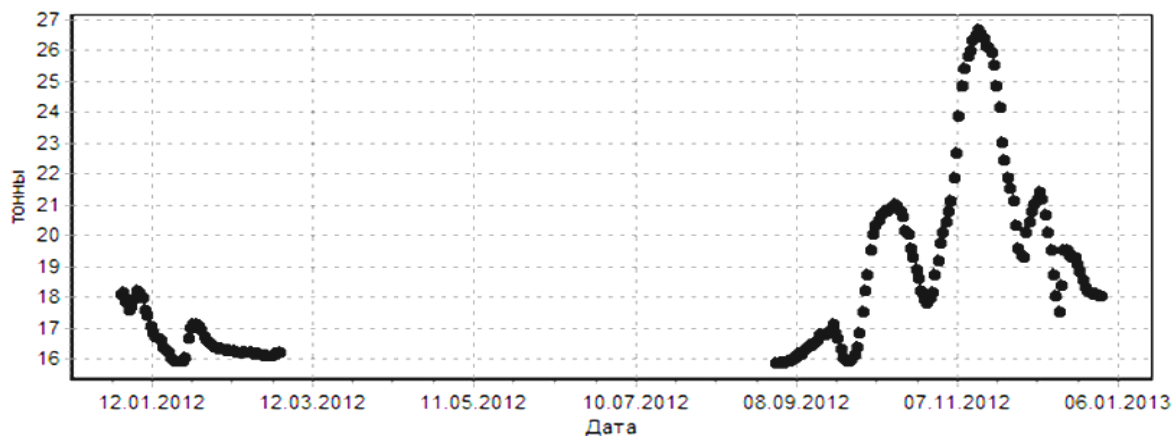


Рисунок 4 – Пример расчета посуточных значений выноса легкоокисляемых органических веществ (по БПК₅), полученных для реки Днепр ниже г. Смоленска по восстановленным среднесуточным значениям по статистической связи «расход воды – концентрация вещества» за период 09-02 месяцев 2012 года (разрыв в посуточных значениях выноса на графике связан с тем, что зимний период взят не переходящим на следующий год)

Рассчитанные значения массопереноса (выноса) с использованием указанных статистических связей позволяют путем деления значения годового выноса вещества на годовое значение речного водного стока получить более представительную среднегодовую концентрацию вещества, обуславливающую его массоперенос. При этом характерно, что чем более криволинейна статистическая связь, тем значительно больше полученная таким образом среднегодовая концентрация будет отличаться от среднеарифметического или медианного среднегодового значения концентрации этого вещества.

Предлагаемая среднегодовая концентрация вещества позволяет более представительно оценивать тенденции изменения во времени его массопереноса и качества воды в целом. В качестве примера на рисунке 5 показаны графики изменения во времени значений средней концентрации легкоокисляемых органических веществ (по БПК₅) на реке Днепр в трансграничных створах РФ и РБ. По полиномиальным трендам изменения среднегодовых значений БПК₅ можно достаточно достоверно оценить направленность тенденций изменения качества воды в р. Днепр в течение семилетнего периода. Так для РБ однозначно было характерно снижение к 2017 г. загрязненности реки Днепр по значениям БПК₅ до уровня ниже ПДК (ПДК = 2 мг/л), в то время как в створе Российской Федерации к 2017 г., напротив, наметился рост загрязненности речной воды легкоокисляемыми органическими веществами (по БПК₅).

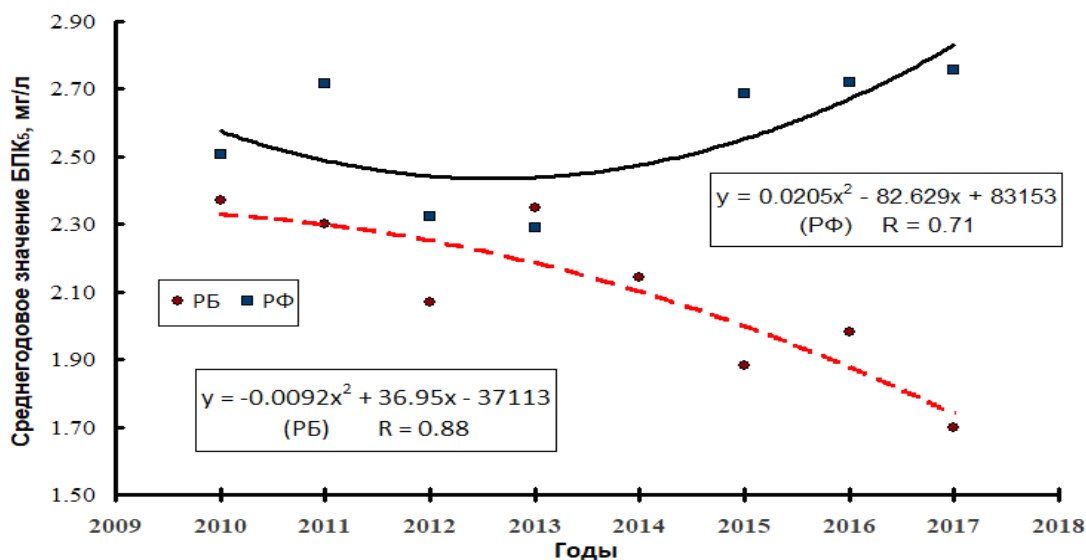


Рисунок 5 – Пример расчета полиномиальных трендов изменения среднегодовых значений БПК₅ за период 2010-2017 гг. в приграничных створах р. Днепр на территории РБ и РФ

Программа «ГХМ-вынос-2019» позволяет проводить посезонно, за год или за интересующее многолетие расчет массопереноса (выноса) химического вещества с выявлением и использованием статистических связей типа «расход речной воды – концентрация химического вещества», выявлением и учетом струйности водных масс в сечении реки, расчетом погрешности рассчитанных значений выноса, а также расчетом среднегодовых концентраций, обуславливающих массоперенос интересующих химических веществ. В программе предусмотрена автоматическая корректировка расходов воды, сопровождающих гидрохимические данные, по имеющимся среднесуточным расходам воды в рассматриваемом створе наблюдения.

Статья подготовлена по результатам НИР в рамках Программы Союзного государства «Развитие системы гидрометеорологической безопасности Союзного государства» на 2017-2021 гг.

АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ МЕТОДОВ НАБЛЮДЕНИЯ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТРАНСГРАНИЧНЫХ РЕК

И.В. Семенова

ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», Обнинск, Россия,
semenova@rpatyphoon.ru

Водные ресурсы, которые пересекают политические границы, охватывают почти половину земной поверхности, на них приходится около 60 процентов мирового стока пресных вод. Таким образом, сотрудничество по вопросам разделяемых водных ресурсов является жизненно важным для обеспечения мира и стабильности, экономического роста, охраны природных ресурсов и устойчивого развития.

Конвенция по охране и использованию трансграничных водотоков и международных озер (далее – Конвенция) была принята в Хельсинки в 1992 году и вступила в силу в 1996 году. Конвенция направлена на защиту и обеспечение качества, количества и устойчивого использования трансграничных водных ресурсов путем содействия сотрудничеству и его укреплению.

Тремя наиболее важными обязательствами в рамках Конвенции, ее основными принципами, являются [1]:

1. *Предотвращение, ограничение и сокращение трансграничного воздействия.* Стороны принимают меры для предотвращения, ограничения и сокращения любого трансграничного воздействия на окружающую среду, здоровье и безопасность человека. Такие меры включают разработку и использование оценок воздействия на окружающую среду, предотвращение и сокращение загрязнения в источнике сброса сточных вод, выдачу разрешений на сброс сточных вод и осуществление мониторинга сбросов. Стороны должны установить целевые показатели и критерии для качества воды, разработать планы действий в чрезвычайных ситуациях, а также свести к минимуму риск аварийного загрязнения вод.

2. *Обеспечение разумного и справедливого использования.* Стороны должны обеспечить, чтобы использование трансграничных вод осуществлялось разумным и справедливым образом.

3. *Сотрудничество путем заключения соглашений и создания совместных органов.* Для того чтобы реализовать два предыдущих обязательства на практике, Конвенция требует от Сторон заключать трансграничные соглашения и создавать совместные органы для сотрудничества в области управления и охраны своих трансграничных вод.

В 2000 году вышел документ, регламентирующий основные правила проведения мониторинга качества воды и оценки трансграничных рек [5]. В данном документе даны рекомендации по составлению программ проведения мониторинга, выбору мест отбора проб, контролируемым параметрам, по анализу результатов наблюдений и представлению отчетов.

Например, в нем указывается, что выбор мест для отбора проб и

проведения мониторинга в речном бассейне основывается на их репрезентативности для соответствующей реки. На трансграничных реках места для проведения мониторинга предпочтительно должны располагаться вблизи пограничных пунктов. На таких пунктах рекомендуется устанавливать станции раннего предупреждения (автоматические станции контроля), системы измерения которых могут быть ориентированы либо на измерение конкретного параметра, либо на выявление суммарного эффекта. Места установки автоматических станций контроля качества вод должны определяться с учетом данных о составе и качестве воды, тенденций ее изменения и потенциальных источников.

Северная Америка

Еще в 1909 году между Соединенными Штатами Америки (США) и Канадой был подписан договор о пограничных водах [8]. В этом договоре разработаны принципы и механизм для решения пограничных и трансграничных водных проблем и разрешения споров вдоль границы между Канадой и США, в основном касающихся количества и качества воды. Это соглашение обеспечивает механизм сотрудничества и координации в управлении общими водными путями и в изучении экологических проблем, представляющих взаимный интерес вдоль границы.

В США за мониторинг качества поверхностных и прибрежных вод отвечает Американская геологическая служба (U.S. Geological Survey - USGS). В состав USGS входит три сети мониторинга поверхностных вод, которые предназначены для предоставления заинтересованным сторонам достоверной информации в режиме реального времени. В их состав входит около 150 автоматизированных станций по всей территории США, которые, в том числе, проводят мониторинг на трансграничных реках (рисунок 1) [9].

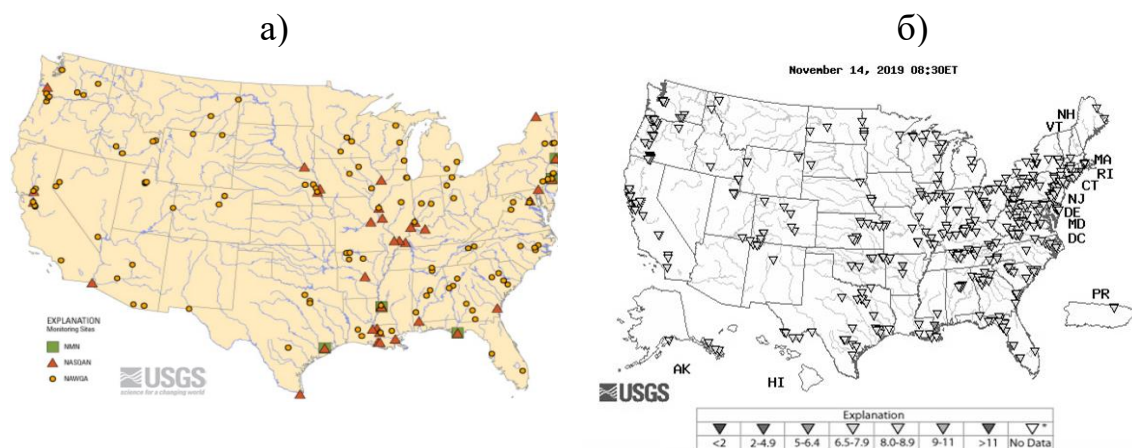


Рисунок 1 – Схема расположения станций мониторинга качества поверхностных и прибрежных вод США (а) и представление результатов мониторинга (величины рН) на сайте USGS (б)

Например, в список трансграничных и пограничных рек и озер вдоль границы между США и Канадой входят такие реки как Колумбия (Columbia River) и Британская Колумбия (British Columbia), Красная река (Red River),

Великие озера (Great Lakes) и др.

Общая конфигурация современной системы мониторинга для сбора данных о качестве воды – это наблюдения по четырем параметрам: температура, удельная электропроводность, растворенный кислород (DO) и водородный показатель (рН) [6]. Данные о качестве воды доступны в Интернете в режиме реального времени. Измерения качества воды регистрируются в интервалах времени от 5 минут до 1 часа и часто упоминаются как непрерывные: обновление данных происходит через 4-часовой интервал или меньше (данные доступны на <http://waterdata.usgs.gov/nwis>) (рисунок 1) [10].

С 2015 года в Канаде существует 22 автоматизированных пункта мониторинга качества воды, из которых 15 расположены на трансграничных водных объектах (рисунок 2) [3].

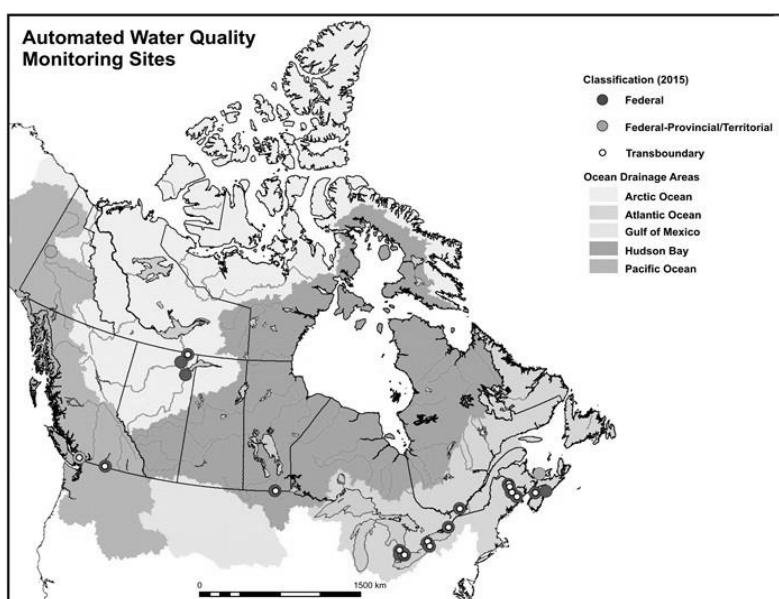


Рисунок 2 – Автоматическая сеть мониторинга качества воды Канады

На большинстве станций мониторинг ведется ежечасно по температуре, растворенному кислороду, рН, удельной проводимости и мутности. Мониторинг водных объектов в реальном режиме времени направлен на изучение тенденций изменения качества воды, а также оперативное выявление конкретных событий (разливы и сбросы загрязняющих веществ в водный объект) и снижение последствий их загрязнения. Результаты наблюдений представляются в виде отчета по анализу и интерпретации данных сети автоматического мониторинга качества поверхностных вод [3].

Мониторинг качества вод в странах Европейского Союза (ЕС)

Стратегия Директивы 2000/60/ЕС Европейского парламента и Совета от 23 октября 2000 г. определяет основы деятельности сообщества в области водной политики [2] и направлена на принятие особых мер против загрязнения воды. Сеть мониторинга этих стран организована так, чтобы обеспечивать последовательную и полную картину экологического и химического состояния внутри каждого речного бассейна. Для стран – членов ЕС разработаны подробные документы (руководства), в которых установлены требования к

местам отбора проб, в том числе на трансграничных реках, их количеству и составу программ мониторинга, к проведению автоматизированного мониторинга качества вод [4].

Наиболее полно информация по мониторингу качества трансграничных вод представлена на сайтах Федерального министерства окружающей среды, охраны природы и энергетической безопасности Германии. Для примера рассмотрим организацию системы мониторинга поверхностных вод на территории земли Саксония. Управлению оперативного состояния окружающей среды и сельского хозяйства Саксонии поручено вести непрерывный автоматизированный мониторинг качества воды на трансграничных реках (рисунок 3). В зависимости от состава оборудования на станции непрерывные наблюдения ведутся по 4-13 показателям - температура воды, растворенный кислород, pH, удельная электропроводность, мутность, нитратный азот, аммонийный азот, поглощение (SAK), летучие органические соединения, флуоресценция, сумма хлорофилла, биотестирование на *Daphnia magna* и водорослях [7].



Рисунок 3 – Сеть автоматических станций мониторинга качества вод земли Саксония

Для анализа базы данных используются среднемесячные, среднесуточные и 10-минутные средние данные. На сайте Управления окружающей среды представлена информация о времени работы автоматических станций, архив существующих отчетов и данных наблюдений [7]. Например, в отчете о работе автоматических станций за 2018 год представлено краткое описание станций, их фотографии, анализ данных по всем контролируемым показателям в виде таблиц и графиков (рисунки 4 – 5).



Рисунок 4 – Изменение рН на станциях Шмилка, Зехрен и Доммитч в 2018 году

Tabelle 5: Monatsmittelwerte sowie -minima und -maxima (in Klammern) des Nitratstickstoffgehaltes in [mg/l] für die Messstationen:

Monat	Schmilka	Dommitzsch	Bad Dübau	Görlitz
Januar	3,7 (3,4 – 4,1)	4,5 (4,2 – 4,9)	5,5 (5,1 – 5,9)	2,8 (2,6 – 3,3)
Februar	3,9 (3,6 – 4,2)	4,6 (4,3 – 4,8)	5,4 (5,0 – 6,0)	3,1 (2,8 – 3,8)
März	4,0 (3,8 – 4,3)	4,6 (4,3 – 4,7)	5,7 (5,0 – 6,6)	3,3 (2,7 – 3,9)
April	2,8 (2,0 – 3,6)	3,3 (2,3 – 4,5)	4,4 (3,5 – 5,5)	2,5 (2,0 – 3,0)
Mai	2,0 (1,7 – 2,5)	1,9 (1,6 – 2,2)	3,4 (2,8 – 3,9)	2,5 (2,1 – 3,0)
Juni	2,6 (2,3 – 3,1)	2,7 (2,0 – 3,2)	2,7 (2,4 – 3,3)	2,5 (2,1 – 3,2)
Juli	2,3 (2,2 – 2,6)	(2,2 – 2,8)	-	2,0 (1,6 – 2,6)
August	2,3 (2,1 – 2,4)	-	-	2,2 (1,7 – 3,6)
September	2,5 (2,3 – 2,7)	-	-	2,8 (2,2 – 3,5)
Oktober	(2,5 – 2,7)	-	-	2,6 (2,2 – 3,2)
November	2,5 (2,3 – 2,7)	(3,0 – 3,3)	-	3,0 (2,2 – 3,8)
Dezember	2,5 (2,3 – 2,7)	3,2 (3,0 – 3,4)	-	3,3 (2,8 – 4,4)

Рисунок 5 – Ежемесячные средние, минимальные и максимальные (в скобках) значения концентрации нитрат-ионов (мг/л) на станциях Шмилка, Доммитч, Бад Дабен и Герлиц в 2018 году

Анализ литературных данных показывает, что автоматизированные системы мониторинга для контроля качества воды трансграничных водных объектов получили широкое распространение в зарубежных национальных системах мониторинга как элементы системы поддержки принятия управленческих решений в сфере охраны вод. Наиболее широко в составе автоматических станций представлены датчики измерений физических и интегральных показателей качества вод (рН, температура, электропроводность, растворенный кислород, мутность). Выбор химических и биологических параметров мониторинга в составе автоматических станций зависит от конкретных условий в каждой стране, и определяется в первую очередь тем, насколько велика потребность в непрерывной информации о концентрации данных параметров в данном месте, наличия соответствующей нормативно-правовой базы и финансовых условий для реализации этих решений.

Список литературы

1. Конвенция по трансграничным водам: служение планете. Швейцария, Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций (ЕЭК ООН). 6 с.
2. Рамочная директива Европейского Союза по водным ресурсам, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 // Official Journal of the European Communities. 22.12.2000. - L 327. 72 p.
3. Automated Surface Water Quality Monitoring Program, 2019 [Электронный ресурс] // <https://novascotia.ca/nse/surface.water/automatedqualitymonitoring.asp#figure01>.
4. European Freshwater Monitoring Network Design, Topic report No 10/1996/EEA (European Environment Agency) Published: 15 Jul 1997 [Электронный ресурс] // <http://www.eea.europa.eu/publications/92-9167-023-5>.
5. Guidelines on Monitoring and Assessment of Transboundary Rivers. First review of the 1996 Guidelines on Water-quality Monitoring and Assessment of Transboundary Rivers. / UN/ECE Task Force on Monitoring & Assessment under the Convention on the Protection and Use of Transboundary Watercourses and International Lakes (Helsinki, 1992). Lelystad, The Netherlands, 2000. 88 p.
6. Guidelines and standard procedures for continuous water-quality monitors - Station operation, record computation, and data reporting, 2006 [Электронный ресурс] // <http://pubs.water.usgs.gov/tm1d3>.
7. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, 2019 [Электронный ресурс] // <http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/wasser/1387.htm>.
8. Treaty Relating to the Boundary Waters and Questions Arising Along the Border between the United States and Canada (The Boundary Waters Treaty), 2018 [Электронный ресурс] // <https://www.canada.ca/content/dam/eccc/documents/pdf/international-affairs/compendium/2018/batch-11/treaty-boundary-waters-questions-border-between-united-states-canada.pdf>.
9. U.S. Geological Survey. National Water Information System: Web Interface, 2019 [Электронный ресурс] // <http://waterdata.usgs.gov/nwis>.
10. US Geological Survey. Real-Time Water Quality Data For the Nation, 2019 [Электронный ресурс] // <http://nrtwq.usgs.gov/>.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА РЕЧНОГО СТОКА, ВНОСИМОГО С ТЕРРИТОРИИ УКРАИНЫ, И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СТОК РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ В 2015-2019 ГГ.

В.О. Хорошевская, Н.П. Матвеева

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону info@gidrohim.com

Одним из наиболее проблемных в экологическом отношении регионов Российской Федерации является расположенный на западе Ростовской области Восточный Донбасс. Основной вклад в осложнение экологической ситуации здесь вносят предприятия угольной промышленности. Территориально весь угольный массив Восточного Донбасса располагается на территории РФ (Ростовской области) и на территории, *De iure*, относящейся к Украине, а *De facto* – к самопровозглашенным непризнанным республикам ЛНР и ДНР. Через Донбасс проходит государственная граница РФ с Украиной. Так же важной географической особенностью данного региона является общая гидрографическая сеть для сопредельных государств, где главный трансграничный перенос со стороны Украины осуществляется р. Северский Донец с притоками Кундрючья и Большая Каменка и р. Миус. Вполне очевидно, что качество речного стока, сформированного на территории сопредельного государства в зоне углезалегания и угледобычи, оказывает опосредованное влияние на речную систему Ростовской области и выносит загрязняющие вещества со стоком р. Северский Донец в нижнее течение р. Дон, а со стоком р. Миус в Таганрогский залив. Свой вклад в загрязнение речной системы Ростовской области внесла начавшаяся в 90 годы реструктуризация угледобывающей отрасли в Ростовской области, основу которой составляла ликвидация нерентабельных шахт и их затопление. Поэтому важно разделить потоки загрязняющих веществ с одной стороны, поступающих с трансграничным стоком с территории Украины, а с другой стороны, попадающих в речную систему на территории российской части Восточного Донбасса, и оценить вклад каждого из источников поступления загрязняющих веществ для решения водохозяйственных проблем.

На данном участке государственной границы с Украиной, расположенном на территории деятельности ФГБУ «Северо-Кавказское УГМС» Росгидромета, ведутся наблюдения в четырех пунктах (таблица, рисунок). Пробы отбираются во всех пунктах 9 раз в год в основные гидрологические фазы. В целом за год из всех определяемых показателей в течение пяти лет с 2015 по 2019 гг., превышения ПДК во всех реках отмечались для сульфатов, хлоридов, суммы ионов, ионов магния, органических веществ (по ХПК), легкоокисляемых органических веществ (по БПК₅), нитритного азота, железа, нефтепродуктов и летучих фенолов. Десятикратного превышения ПДК достигали концентрации нефтепродуктов и летучих фенолов в 2015 г. в р. Миус. Этот год отличался самым низким стоком за рассматриваемый пятилетний период (66 % от среднего многолетнего).

Таблица – Пункты наблюдений подсистемы мониторинга трансграничных
поверхностных вод

Номер пункта наблюдений	Наименование водного объекта, направление стока	Наименование пункта наблюдений, (расположение створа), координатный номер вертикали	Наименование гидропоста, расстояние от ГП до створа, км	Расстояние от створа до государственной границы
Бассейн р. Дон, бассейн Азовского моря				
30020	р. Северский Донец, течет вдоль границы и втекает	х. Поповка (в черте хутора, на уровне водозабора)	ГП-1 Белая Калитва, 103	0
30024	р. Большая Каменка втекает и впадает в р. Северский Донец	Граница с Украиной (на пересечении рекой границы с Украиной, 2 км ниже х. Верхнегерасимовка)	ГП-1 Верхнегерасимовка, 0	2 км
30049	р. Кундрючья втекает и впадает в р. Северский Донец	х. Павловка (выше хутора, 0,5км от границы с Украиной)	Не обеспечен	0,5 км
Бассейн рек Западного Приазовья				
30100	р. Миус втекает	с. Куйбышево (1 км выше села, гидроствор)	В створе ГП-1 Куйбышево	15 км

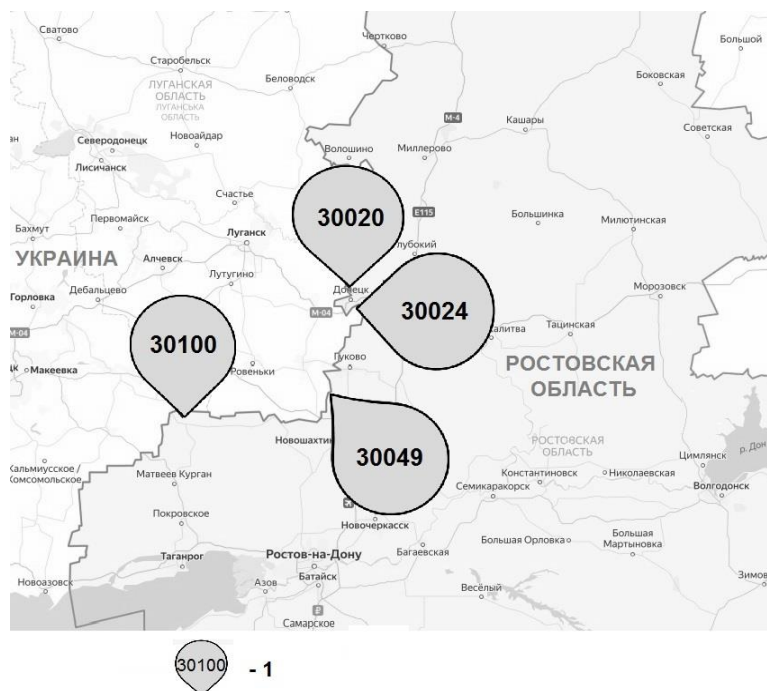


Рисунок – Карта-схема расположения пунктов наблюдений подсистемы мониторинга трансграничных поверхностных вод суши на участке границы РФ (Ростовской области) с Украиной (1- номер пункта наблюдений)

В отдельные годы отмечались превышения ПДК и другими гидрохимическими показателями: в 2015 г. – Ca^{2+} в реках Северский Донец, Кундрючья, аммонийным азотом и фосфатами в р. Большая Каменка, Zn^{2+} в р. Северский Донец; в 2016 г. – АСПАВ и фосфатами в р. Большая Каменка, аммонийным азотом в р. Северский Донец, Cu^{2+} в реках Большая Каменка и Миус; в 2017 г. – аммонийным азотом в р. Большая Каменка, фосфатами во всех реках, кроме р. Кундрючья; в 2019 г. – Ca^{2+} в р. Северский Донец.

Из перечисленных показателей к характерным загрязняющим веществам (концентрации которых превышали ПДК в более 50 % проб воды) относились сульфаты, сумма ионов, органические вещества (по ХПК), легкоокисляемые органические вещества (по БПК₅), железо, ионы магния (кроме р. Северский Донец в 2018 г.), хлориды (кроме рек Кундрючья и Большая Каменка в 2016 г.). В отдельные годы и к ним относились нитритный азот (в 2017 г. во всех реках, в 2018 г. в р. Большая Каменка); нефтепродукты (в 2015 г. во всех реках, кроме р. Северский Донец, в 2016 г. – кроме р. Миус, в 2019 г. – кроме р. Кундрючья); летучие фенолы – (в 2016 г. в реках Северский Донец и Большая Каменка, в 2017 г. в реках Кундрючья и Большая Каменка, в 2018 г. во всех реках кроме р. Миус).

Класс качества воды все годы у всех рек оценивался как 4 «а» («грязная»), а р. Большая Каменка в 2015 и 2016 гг. как 4 «б» («грязная»). Критическим показателем загрязненности, в основном для всех рек, во все годы являлись сульфаты (для р. Северский Донец только в 2015 и 2016 гг.), а для р. Большая Каменка в 2015 и 2016 гг. добавлялся ещё и нитритный азот [2,3,4,5,6].

Повышенное содержание для всех рек в трансграничном стоке сульфатов, хлоридов, ионов магния и кальция свидетельствует о влиянии шахтных вод на речной сток за пределами РФ. Преобладающий класс шахтных вод Донбасса, оказывающий предположительное воздействие на речной сток в этом районе, – кислые воды ($\text{pH} < 6,5$) с минерализацией 1-10 г/дм³, глубина залегания которых составляет от - 67 м до -1200 м. В составе этих вод преобладают анионы SO_4^{2-} и Cl^- , катионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} [1].

Шахтные воды – это подземные воды, которые проникают в горные выработки в процессе раскрытия и эксплуатации месторождений. Формирование химического состава шахтных вод происходит под действием двух групп факторов – природных и антропогенных, но роль природных геологических факторов является решающей в большинстве случаев [8]. Основной источник шахтных вод – подземные воды, дренируемые горными выработками, а дополнительным источником может быть фильтрация в горные выработки атмосферных осадков и поверхностных вод из прилегающих водных объектов. Химический состав шахтных вод определяется исходным составом формирующих их подземных вод и может существенно изменяться во времени. По мере отработки угольных пластов состав шахтных вод также меняется. Шахтные воды формируются путём смешения подземных вод разных горизонтов, взаимодействия их с рудничной атмосферой и породами, вскрытыми горными выработками. Химический состав и общая минерализация их отличаются от подземных вод, окружающих горные выработки, что связано

с окислением шахтных вод, активизацией выщелачивания горных пород, изменением газового и бактериального состава, а также с их загрязнением нефтепродуктами, маслами и др. [8].

Сравнительную оценку поступления загрязняющих веществ из различных источников в бассейн р. Северский Донец проводили по данным, полученным в ходе экспедиционных исследований в 2014-2015 гг., расчеты по которым приведены в работе [7], и по данным расчета переноса суммы содержания загрязняющих веществ с трансграничным стоком с территории Украины за год в 2014-2015 гг. [3,4]. Оценивалось поступление массы главных ионов, железа, соединений меди и цинка. По расчетам, приведенным в работе [7], с техногенными шахтными водами с российской территории Восточного Донбасса поступает в бассейн р. Северский Донец 42,1 тыс. т/год загрязняющих веществ. В то время как с его стоком с территории Украины было принесено загрязняющих веществ в 2014 г. 4473,5 тыс. т/год, а в 2015 г. 4693,1 тыс. т/год, то есть больше чем в сто раз. Из общего стока 21-25 % составляли сульфаты (980 тыс. т/год в 2014 г., 1125 тыс. т/год в 2015 г.), 26 % - хлориды (1231 тыс.т/год в 2014 г., 1175 тыс.т/год в 2015 г.) [2,3]. Со стоком р. Миус с территории Украины поступает значительно меньше загрязняющих веществ (сумма ионов, железо, соединения меди и цинка), поскольку его водный сток почти в 20 раз меньше стока р. Северский Донец. В 2014 г. со стоком р. Миус поступило данных загрязняющих веществ 169,1 тыс. т/год, в 2015 г. – 288,1 тыс. т/год. Причем сульфаты составляли из общего стока 29 %-30 % (50,5-83,0 тыс. т/год), а хлориды 16 %-18 % (27,5-52,7 тыс. т/год) [2,3]. Других загрязняющих веществ (в сумме органические вещества, аммонийный, нитритный и нитратный азот, фосфаты и кремний) поступило с территории Украины со стоком р. Северский Донец в 2014 г. 78,6 тыс. т/год, в 2015 г. 70,2 тыс. т/год, а нефтепродуктов и летучих фенолов в 2014 г. 4,3 тыс. т/год, в 2015 г. 3,8 тыс. т/год; – со стоком р. Миус (в сумме органические вещества, аммонийный, нитритный и нитратный азот, фосфаты и кремний) поступило в 2014 г. 3,7 тыс. т/год, в 2015 г. 1,9 тыс. т/год, а нефтепродуктов и летучих фенолов в 2014 г. 0,4 тыс. т/год, в 2015 г. 0,2 тыс. т/год.

Одной из особенностей влияния шахтных вод на качественный состав водного стока рек Северский Донец (и далее на нижнее течение р. Дон) и Миус является различие в их микроэлементном составе на территории Украины и РФ (Ростовской области) [9]. В ходе экспедиционных работ в 2012-2013 гг., установлено, что в бассейне р. Северский Донец фиксируются самые высокие для Донбасса концентрации ванадия (р. Кундрючья – max 22 ПДК). В шахтных водах шахт ООО «Кингкоул» «Ростовская» и (законсервированной в 2009 г.) «Гуковская» (расположенных на правой стороне водосбора р. Северский Донец, в непосредственной близости от р. Малая Гнилуша), в главном водоотливе (штрек 13,184 м шахты «Ростовская») и центральном водоотливе на глубине 520 м шахты «Гуковская» было обнаружено содержание ванадия 9,8-10,0 мкг/л и молибдена 4,5 мкг/л. В то время как в р. Северский Донец на территории Украины в районе г. Изюм ванадий не фиксировался ни разу за все время обследования. Другой рекой с высоким содержанием ванадия являлась

р. Миус - тах 21,0 ПДК, в то время как в её истоке на территории Украины ванадий так же не фиксировался [9]. Оба металла оказывают стимулирующее воздействие на фитопланктон, особенно на цианобактерии и могут повышать их биомассу.

В заключение можно сделать вывод о том, что определяющим фактором роста величины суммы ионов и количества сульфатов в р. Дон в нижнем течении (после впадения р. Северский Донец) является трансграничный перенос р. Северский Донец с территории Украины.

Список литературы

1. Войтович С.П. Геохимические особенности шахтных вод угольных бассейнов Украины и России // Молодой ученый. 2015. № 23 (103). С. 395-397.
2. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» / Под ред. Е.Е. Лобченко, 2014. 529 с.
3. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» / Под ред. Е.Е. Лобченко, 2015. 551 с.
4. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» / Под ред. Е.Е. Лобченко, 2016. 561 с.
5. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» / Под ред. М.М. Трофимчука, 2017. 554 с.
6. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» / Под ред. М.М. Трофимчука, 2018. 561 с.
7. Поверхностные и подземные воды в пределах техногенно нарушенных геосистем Восточного Донбасса: монография /В.Е. Закруткин, Г.Ю. Скляренко, Е.Н. Бакаева, О.С. Решетняк, Е.В. Гибков, Н.Е. Фоменко; Южный федеральный университет. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. 172 с.
8. Улицкий А.А. Геохимические особенности шахтных вод Донбасса // Вестник Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, 2009. Харьков: Издательство ХНУ им. В.Н. Каразина, Серия: Геология. География. Экология. Вып.31. С.79-82.
9. Хорошевская В.О. Результаты экспедиционных исследований содержания ванадия, никеля и молибдена в водах рек Приазовья // Глобальный научный потенциал. 2015. № 2 (47). С.7-12.

КОНТРОЛЬ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГРУНТОВЫХ ВОД КАК ВАЖНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА САКСКОГО ЛЕЧЕБНОГО ОЗЕРА

В.В. Чабан, В.И. Васенко

ГУНППРК «Крымская ГГРЭС», Саки, Республика Крым, Россия, vic_84@list.ru

На сегодняшний день Сакское озеро представляет собой 7 изолированных друг от друга водоемов, каждый из которых имеет свое промышленное или лечебное назначение. В Восточном и Западном бассейнах сосредоточены природные гидроминеральные ресурсы: высокоминерализованные иловые сульфидные грязи и покровная рапа. Вышеуказанные бассейны называются лечебными и имеют статус месторождений.

Для обеспечения стабильного функционирования озерной экосистемы в условиях интенсивного техногенеза и поддержания физико-химических и санитарно-бактериологических параметров природных лечебных гидроминеральных ресурсов в кондиционных пределах организована система геоэкологического мониторинга. Важным элементом действующей системы мониторинга является гидрохимический контроль грунтовых вод [5].

Сосредоточение на прилегающей к озеру территории сельскохозяйственных угодий, промышленных объектов и зон жилой застройки с сопутствующей инфраструктурой приводит к изменению гидрохимических характеристик грунтовых вод, разгружающихся в котловине озера. В таких неблагоприятных с точки зрения экологической безопасности условиях грунтовые воды, поступающие в озеро, являются потенциальной транзитной средой при переносе загрязняющих веществ [4].

Для наблюдения динамики параметров грунтовых вод в зоне их транзита с 1986 года оборудована гидрогеологическая сеть наблюдательных скважин. В связи с истечением сроков эксплуатации скважин и перераспределением основных источников негативного влияния на окружающую среду, количество и месторасположение наблюдательных скважин варьировались в разные периоды наблюдений, что наглядно показано на рисунке. В настоящее время количественные и качественные параметры грунтовых вод определяются на берегах лечебных водоемов по 16 наблюдаемым скважинам. Все скважины пробурены на глубину от 2 до 6 м и вскрывают первый водоносный горизонт, гидрохимические параметры которого наиболее оперативно реагируют на появление в зоне их питания загрязняющих веществ [3].

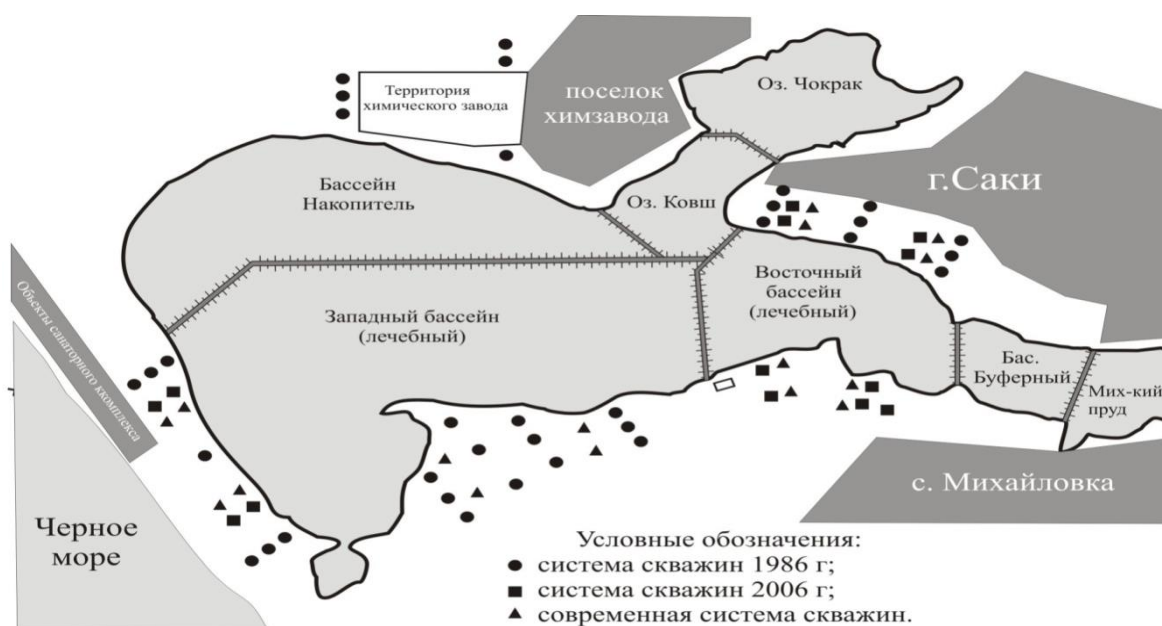


Рисунок – Схема расположения наблюдательных скважин в разные периоды мониторинга

На протяжении многих лет практически на всех наблюдательных скважинах сохраняется стабильный гидрохимический состав грунтовой воды с незначительными вариациями анионно-катионной ассоциации. Исключением являются скважины на морской пересыпи, где происходят сезонные изменения состава грунтовых вод под воздействием морских вод Черного моря. Так, грунтовые воды на северном и южном берегах лечебных водоемов характеризуются как хлоридно-сульфатные кальциево-натриевые, с минерализацией 4-10 г/дм³. А грунтовые воды на морской пересыпи имеют сульфатно-хлоридный магниевое-натриевый или гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридный магниевое-кальциево-натриевый состав, с минерализацией 6-12 г/дм³. Переменный состав вод имеет сезонный характер.

Санитарно-бактериологические параметры грунтовых вод носят четко выраженный сезонный характер и не оказывают отрицательного влияния на экологическую безопасность озера [2].

В 80-х годах прошлого столетия вместе с грунтовыми водами в лечебные водоемы Сакского соленого озера (Восточный и Западный бассейны) поступали загрязнители из группы тяжелых металлов. Превышение содержания тяжелых металлов в грунтовых водах, разгружающихся в Сакское озеро, по отношению к их содержанию на фоновых участках достигало значений: по железу до 5 раз, по марганцу в 21-35 раз, по никелю в 3-4 раза, по кадмию в 6-10 раз, по свинцу в 9-12 раз, по цинку в 20-27 раз [1].

После прекращения работы Сакского химического завода (начало 90-х годов прошлого столетия) поступления тяжелых металлов с грунтовыми водами резко снизилось, и с 1991-1992 годов по настоящее время определяемые концентрации не превышают ПДК.

В настоящее время грунтовые воды не оказывают отрицательного воздействия на экологическое состояние лечебных водоемов, но остаются важным элементом действующей системы геоэкологического мониторинга Сакского лечебного озера.

Список литературы

1. Васенко В.И., Чабан В.В. Особенности экологического мониторинга окружающей среды в округе санитарной охраны города-курорта Саки. // Материалы Всеукраинской научной конференции «Мониторинг природных и техногенных сред». – Симферополь: ДИАЙПИ, 2008. С. 33-35.

2. Гулов О.А., Хохлов В.А. Информация о современном состоянии гидроминеральных ресурсов лечебного назначения на территории АР Крым. // Сборник статей специалистов ДП «Сакская ГГРЭС» 1995-2007. г. Саки. С. 41-44.

3. Озерский А.Ю. Основы геохимии окружающей среды. – Красноярск: ИПКСФУ, 2008. 316 с.

4. Ревич Б.А., Саэт Ю.Е., Смирнова Е.П., Сорокина Е.В. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982. 112 с.

5. Хохлов В.А. Модель управления гидролого-гидрохимическим режимом и качеством лечебных ресурсов бальнеогрязевых месторождений. М.: ВСЕГИНГЕО, 1995. 170 с.

СЕКЦИЯ 4. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВОДАХ

Ю.А. Андреев, Т.С. Евдокимова, Е.С. Килейнова

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

Находящиеся в воде организмы в процессе своей жизнедеятельности используют растворённый в воде кислород для окисления органических соединений, в том числе и загрязняющих. Количество растворённого кислорода, потребляемого за установленное время и в определённых условиях при биохимическом окислении содержащихся в воде органических веществ, называется биохимическим потреблением кислорода (далее – БПК) [1]. Этот показатель является некоторой условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, в особенности достаточно легко подвергающимися биохимической деградации.

Определение БПК проводят в стандартных условиях: продолжительность инкубации 5 сут., температура (20 ± 1) °С, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определённое при этих условиях, называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода (далее – БПК₅). Его находят как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации. Содержание кислорода в анализируемой исходной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Поэтому необходимо, чтобы анализируемая проба перед определением содержала близкую к равновесной с воздухом массовую концентрацию растворённого кислорода ($9,09 \text{ мг/дм}^3$ при 20 °С и атмосферном давлении 760 мм рт. ст.).

Ранее в Гидрохимическом институте для определения БПК₅ в водах была разработана и аттестована методика выполнения измерений скляночным методом, основанная на измерении массовой концентрации растворённого кислорода путём йодометрического титрования в исходной или разбавленной пробе воды до и после её инкубации в течение 5 сут при упомянутых ранее стандартных условиях. Диапазон измерения был ограничен 11 мг/дм^3 , но предусматривалась процедура разбавления для получения более высоких значений. Оптимальными условиями инкубации проб воды считаются: минимальное потребление кислорода не менее 2 мг/дм^3 , оставшаяся спустя 5 сут. концентрация кислорода – не менее 3 мг/дм^3 [2].

Трудоёмкости титриметрического метода анализа лишён амперометрический метод определения содержания растворённого кислорода с помощью различных анализаторов. Принцип работы амперометрических датчиков основан на электрохимическом восстановлении кислорода, диффундирующего на его катод через селективно пропускающую мембрану:

$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$. Эта мембрана проницаема для растворённого в воде кислорода. Генерируемый при этом электрический ток пропорционален концентрации кислорода в анализируемой воде. Показания анализатора кислорода соответствуют массовой концентрации растворённого кислорода в воде.

В связи с относительно невысокой стоимостью и удобством работы на водном объекте такие анализаторы получили широкое распространение для измерения массовой концентрации растворённого кислорода. По этой причине дополнительными преимуществами определения БПК₅ амперометрическим методом являются: относительно небольшие трудозатраты при проведении измерений, а также значительная экономия на стоимости реактивов, используемых для титриметрического метода.

В связи с вышеизложенным новая редакция руководящего документа устанавливает методику измерений расширенного диапазона значений БПК₅ в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим и амперометрическим методами.

Определение БПК₅ как косвенного интегрального показателя повсеместно применяется для оценки содержания легко окисляемых органических веществ. Согласно общим требованиям к составу и свойствам воды [5] установлен норматив, равный 2 мг/дм³. Контроль качества результатов измерения столь важного показателя, который очень часто определяют в природных водах, и явился основным предметом исследования данной работы.

Для определения БПК₅ существует множество методик, но алгоритм контроля результатов измерений в них значительно различается. Особый интерес представляет контроль погрешности измерений. В методике [2] приготовление образцов для контроля проводят из смеси глюкозы и глутаминовой кислоты с массовыми концентрациями по 150 мг/дм³ каждого вещества и приписанным значением БПК₅, равным (205 ± 25) мг/дм³. В международном стандарте применяют точно такую же смесь и в тех же концентрациях, но значение потребления кислорода такого контрольного образца уже составляет (210 ± 40) мг/дм³ [6]. В методике определения БПК₅ манометрическим методом [7] для этой же смеси глюкозы и глутаминовой кислоты приписывают значение потребления кислорода в диапазоне от 180 до 230 мг/дм³. Согласно стандартному методу в США [8] данный состав контрольной смеси имеет значение $(198 \pm 30,5)$ мг/дм³.

В настоящее время существует два государственных стандартных образца утверждённого типа (далее – ГСО), аттестация которых проведена межлабораторным экспериментом. Согласно рекомендациям по межгосударственной стандартизации [4] погрешность аттестованного значения образцов для контроля должна составлять не более одной трети от значения показателя точности результатов анализа. В связи со значительным разбросом значения БПК₅, приписываемого контрольному образцу смеси, невозможно практическое применение приготовленного самостоятельно образца для контроля погрешности измерения данного показателя в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений. Стоит отдельно отметить, что

данная проблема фактически отсутствует в методике определения ХПК, где приготовление образцов для контроля проводят на основе гидрофталата калия с точно известным значением бихроматной окисляемости, рассчитываемым по химическому уравнению реакции.

Цель данной работы заключалась в проведении экспериментальной проверки возможности получения воспроизводимого значения контрольного образца (раствора) при определении БПК₅.

В рамках эксперимента изучали: раствор стандартного образца химического и биологического потребления кислорода в воде, приготовленный из ГСО 8048–94 с аттестованным значением биологического потребления кислорода (БПК-5) 117 мг/дм³ и смесь глюкозы и глутаминовой кислоты с массовыми концентрациями по 150 мг/дм³ каждого вещества. Перечисленные растворы были приготовлены на разбавляющей воде. Разбавляющую воду готовили в день применения из дистиллированной воды с температурой 20 °С, добавляя фосфатный буферный раствор, растворы сульфата магния, хлорида кальция и хлорида железа. Перед использованием разбавляющую воду обогащали кислородом воздуха периодическим интенсивным встряхиванием.

Поскольку искусственно приготовленные контрольные растворы не содержат достаточное количество микрофлоры, способной окислять все присутствующие в них органические вещества, в разбавляющую воду вносят посевной материал, в качестве которого используют водную вытяжку почвы, городскую сточную воду, а также аквариумную или природную воду [2, 6-7].

Для сравнения анализировали разбавленные в 40 раз контрольные растворы без добавленной микрофлоры и с добавлением водной вытяжки почвы [7]. Результаты эксперимента приведены в таблице 1. По результатам данного этапа эксперимента получено крайне заниженное значение БПК₅ по сравнению с ожидаемым рассчитанным, а также явное угнетение деятельности микрофлоры при добавлении почвенной вытяжки.

Таблица 1 – Результаты определения БПК₅ для разных контрольных растворов, приготовленных на разбавляющей воде и на разбавляющей воде с добавлением почвенной вытяжки

Состав раствора	Ожидаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Полученное значение БПК ₅ , мг/дм ³
ГСО 8048–94	117	6,6
ГСО 8048–94 + почвенная вытяжка		2,4
Глюкоза + глутаминовая кислота	210	4,2
Глюкоза + глутаминовая кислота + почвенная вытяжка		2,0

Для уточнения характера влияния почвенной вытяжки на процесс потребления кислорода повторили эксперимент только на ГСО, но с разной кратностью разбавления. По результатам из таблицы 2 очевидна значимая непропорциональная разница, не позволяющая получить воспроизводимые значения контрольного образца.

Таблица 2 – Результаты определения БПК₅ для контрольных растворов с разной степенью разбавления, приготовленных на разбавляющей воде с добавлением почвенной вытяжки

Состав раствора	Ожидаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Полученное значение БПК ₅ , мг/дм ³
ГСО 8048–94 + почвенная добавка (разбавление в 20 раз)	117	1,0
ГСО 8048–94 + почвенная добавка (разбавление в 40 раз)		9,0

Таким образом, для целей контроля качества количественного химического анализа использование водной почвенной вытяжки нецелесообразно вследствие возможной экстракции из разной почвы ряда соединений, способных ингибировать процесс окисления микрофлорой органического субстрата.

Далее эксперимент продолжили, используя разбавляющую воду с добавлением разного количества аквариумной воды и одинаковой кратности разбавления. Воспроизводимых и удовлетворительных по значениям результатов (таблица 3) также не удалось получить.

Таблица 3 – Результаты определения БПК₅ для разных контрольных растворов, приготовленных на разбавляющей воде, с добавлением разных объёмов аквариумной воды

Состав раствора	Ожидаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Полученное значение БПК ₅ , мг/дм ³
ГСО 8048–94 + 20 см ³ аквариумной воды	117	46
ГСО 8048–94 + 100 см ³ аквариумной воды		97
Глюкоза + глутаминовая кислота + 20 см ³ аквариумной воды	210	62
Глюкоза + глутаминовая кислота + 100 см ³ аквариумной воды		146

Полученные данные показали, что существует зависимость поглощения кислорода от количества вносимого посевного материала (вероятно, численности микроорганизмов). Таким образом, для целей стандартизированной процедуры контроля качества измерений показателя БПК₅ в природной воде почвенная вытяжка или аквариумная вода не применима.

Экспериментальное исследование продолжили, применяя в качестве растворителя для контрольных образцов природную воду, максимально повысив возможное количество микроорганизмов, что особенно актуально в случае контроля качества результатов измерений малозагрязнённых водных объектов. Для этого раствор из ГСО, а также из смеси глюкозы с глутаминовой кислотой были приготовлены на природной воде. Далее определение БПК₅ проводили согласно методике [3] с использованием этой же природной воды в качестве разбавляющей.

Результаты определения БПК₅ для контрольных образцов, приготовленных на природной воде из р. Дон, представлены в таблице 4. Наиболее близкие к установленным значения показателя БПК₅ получены только для стандартного образца, с которым и проведены работы по уточнению метрологических характеристик методики анализа природной воды для расширенного диапазона измерений.

Таблица 4 – Результаты определения БПК₅ для разных контрольных растворов, приготовленных на природной воде

Состав раствора	Ожидаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Полученное значение БПК ₅ , мг/дм ³
Глюкоза + глутаминовая кислота	210	167
ГСО 8048–94	117	123

Использование в качестве образца для контроля раствора, приготовленного на природной воде из ГСО 8048-94, позволяет получить значение биохимического потребления кислорода, наиболее близкое к аттестованному с известной погрешностью значению ($\pm 5\%$). Именно этот контрольный образец рекомендован в новой редакции методики определения БПК₅ в РД 52.24.420-2019 «Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим и амперометрическим методами».

Список литературы

1. ГОСТ 27065-86 Качество вод. Термины и определения. М.: Издательство стандартов, 1988. 9 с.
2. ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПК_{полн.}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М., 1997.

3. РД 52.24.420-2006 Руководящий документ. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. Ростов-на-Дону, 2006.

4. РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2015.

5. СанПиН 2.1.5.980-00 Гигиенические требования к охране поверхностных вод, 2000.

6. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. 4-е изд. перераб. и доп. М.: Издательство «Протектор», 2010. С. 181-191.

7. ФР.1.31.2015.20690 Количественный химический анализ природных и сточных вод. Методика измерений биохимического потребления кислорода по изменению давления газовой фазы (манометрический метод). М., 2014.

8. Rice E.W., Baird R.B., Eaton A.D., Clesceri L.S. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 22nd edition / Method 5210. Biochemical oxygen demand (BOD). Washington, 2012.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛА "А" В МАЛОПРОДУКТИВНЫХ ВОДОЕМАХ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Я.С. Ермакова, В.С. Экилик, Л.Ф. Павленко

ФГБНУ "Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии", Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» ("АзНИИРХ"), Ростов-на-Дону, Россия, pavlenko.lili@yandex.ru

Показатель хлорофилла "а" в воде является обязательным биологическим критерием для оценки качества природной воды в рамках «Единых критериев качества воды», принятых на совещании представителей стран СЭВ в 1982 году. Хлорофилл "а", как основной пигмент, обеспечивающий фотохимические восстановительные реакции, является важнейшим показателем биомассы фитопланктона. Первичная продукция, образуемая фитопланктоном в процессе фотосинтеза, обуславливает развитие остального живого мира морей.

Для измерения концентрации хлорофилла "а" наиболее часто используется спектрофотометрический метод, который был разработан в 1930-1940 гг. [10]. Хлорофиллы имеют две основные полосы поглощения спектра: одна в синей области (менее 460 нм) и одна в красной (630-670 нм). Поскольку каротиноиды, совместно экстрагируемые с хлорофиллами, также имеют интенсивные максимумы поглощения в синей области, спектрофотометрические измерения ограничены полосами поглощения в красной области. Из-за перекрытия основных полос поглощения и вторичных максимумов в диапазоне 630-670 нм используются формулы расчетов концентрации хлорофиллов в одном экстракте, основанные на измерении оптической плотности на трех длинах волн с использованием трехволновых уравнений (называемых «трихроматическими уравнениями»). Существует три типа спектрофотометрических методов: монохроматический, дихроматический и трихроматический (таблица 1).

Таблица 1 – Уравнения спектрофотометрического определения хлорофилла "а"

Метод расчета	Уравнение для расчета концентрации хлорофилла "а", $C_{хл}$ «а», мкг/л	Ссылка
Монохроматический	$(13,14 \cdot D_{665}) \cdot (v/V \cdot L)$	[6]
Дихроматический	$26,33 \cdot ((D_{665} - D_{750}) - (D_{665} - D_{750})') \cdot (v/V \cdot L)$	[7]
Дихроматический	$29,6 \cdot (D_{664} - D_{750}) \cdot (v/V \cdot L)$	[2]
Дихроматический	$11,9 \cdot D_{663} \cdot ((D_{663}/D_{654} - 0,93) - 0,33) \cdot (v/V \cdot L)$	[8]
Трихроматический	$(11,6 \cdot D_{665} - 1,3 \cdot D_{645} - 0,14 \cdot D_{630}) \cdot (v/V \cdot L)$	[9]
Трихроматический	$(11,85 \cdot D_{665} - 1,54 \cdot D_{645} - 0,08 \cdot D_{630}) \cdot (v/V \cdot L)$	[5]
Трихроматический	$(11,85 \cdot (D_{665} - D_{750}) - 1,54 \cdot (D_{645} - D_{750}) - 0,08 \cdot (D_{630} - D_{750})) \cdot (v/V \cdot L)$	[1]

Примечание: * D – оптическая плотность; $(D_{665} - D_{750})'$ – с подкислением; v – объем экстракта; V – объем воды, отфильтрованной для экстракции пигмента; L – длина кюветы

В зависимости от используемого уравнения результаты определения могут существенно различаться. Кроме того, при анализе природных вод с низким

содержанием хлорофилла "а" спектрофотометрические методы требуют фильтрации больших объемов проб воды (до 40 л воды).

Для определения концентрации хлорофилла предлагается также использовать жидкостную хроматографию и флуоресцентный анализ. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии более эффективен для анализа фитопланктона и анализа пигментов в пробах морской воды, когда требуется разделение сложных пигментных смесей [4]. Флуориметрический метод является одним из самых чувствительных методов, он позволяет регистрировать незначительные концентрации веществ, недоступные для определения спектральными и химико-биологическими методами.

В связи с высокой чувствительностью флуориметрического метода и характерными для хлорофилла "а" максимумами в спектрах поглощения и люминесценции, допустимо использовать непосредственную экстракцию аналита из исследуемой пробы воды и измерение люминесценции экстракта. Изучение экстракции пигментов из воды без стадии фильтрования пробы гексаном, четыреххлористым углеродом и хлороформом, показало, что наибольшая интенсивность флуоресценции для раствора хлорофилла "а" наблюдается в хлороформе. В качестве стандарта использован хлорофилл "а", фирмы SIGMA-ALDRICH «C5753-1мг», США.

Сравнение разработанной экстракционно-флуориметрической методики и наиболее распространенной стандартной методики (ГОСТ 17.1.4.02-90) определения хлорофилла "а" в пробах воды с известными добавками аналита показало, что добавка 0,05 мкг аналита в 1000 см³ воды обнаруживается только флуориметрическим методом (обнаружено 80-86 % хлорофилла "а"), а спектрофотометрическим методом аналитический сигнал не регистрируется. При концентрации хлорофилла "а" выше 0,200 мкг спектрофотометрическим методом регистрируются завышенные концентрации (142,5-165 %), а экстракционно-флуоресцентной методикой отмечается сходимость данных в пределах 95-105 %.

Сравнение результатов определения хлорофилла "а" спектрофотометрической и экстракционно-флуориметрической методиками проведено в природных пробах воды, отобранных в р. Дон, в Курчанском лимане и Таганрогском и Темрюкском заливах. Пробы воды отбирали из поверхностного слоя воды, затем каждую пробу воды делили на две части. На месте отбора одну часть (1000 см³) фильтровали через мембранный фильтр (стекловолоконный фильтр, GF/F), фильтры помещали в колбы и фиксировали 90 % ацетоном. Другую часть (1000 см³) – сразу после отбора пробы фиксировали 10 мл хлороформа. Последующие этапы анализов проводили в стационарной лаборатории. Оптическую плотность ацетоновых экстрактов из фильтров измеряли на спектрофотометре UV-2450 (Shimadzu, Япония) до подкисления при $\lambda = 750, 664, 647$ и 630 нм, а также после подкисления при $\lambda = 750$ и 664 нм. Интенсивность флуоресценции экстрактов проб, зафиксированных хлороформом, измеряли при $\lambda_{\text{возб}} = 418$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 675$ нм. Расхождение результатов имело как положительное, так и отрицательное отклонение (таблица 2).

Таблица 2 – Концентрации хлорофилла "а" в воде Таганрогского и Темрюкского заливов, р. Дон и Курчанского лимана, полученные стандартным спектрофотометрическим и флуоресцентным методами

Место отбора проб	Кол-во проб	Концентрация хлорофилла "а", мкг/л		Расхождение результатов, %
		Флуоресцентный метод	Спектрофотометрический метод	
Таганрогский залив	3	7,9-12,2	7,3-10,6	8-13
Темрюкский залив	12	0,9-28,1	1,2-31,7	11-48
р. Дон	3	1,1-1,5	1,4-2,6	21-42
Курчанский лиман	7	9,0-51,2	11,3-58,3	11-25

Наиболее существенное расхождение отмечено в пробах из р. Дон и Темрюкского залива. В данных пробах концентрации хлорофилла "а" были достаточно низкими, но при этом результаты спектрофотометрических определений были существенно выше результатов, полученных флуоресцентным методом.

Предел определения хлорофилла "а" в пресных и морских водах составляет 0,1 мкг/дм³, предел обнаружения – 0,05 мкг/дм³. Методика предусматривает поправочные коэффициенты, учитывающие потери хлорофилла "а" при экстракции анализируемой пробы и последующих стадиях анализа, установленные экспериментально добавлением известных количеств хлорофилла "а" к пробам воды. Поправочный коэффициент при концентрации 0,1 мкг/дм³ равен 1,6; свыше 0,1 до 0,5 мкг/дм³ – 1,5; свыше 0,5 мкг/дм³ – 1,3.

При использовании экстракционно-флуориметрической методики определения хлорофилла "а" объем отбираемой пробы воды может варьировать от 100 до 1000 см³, в зависимости от трофности водоема. При высокой интенсивности флуоресценции экстрактов хлорофилла "а" необходимо проводить его предварительное разбавление для исключения явления концентрационного тушения.

Разработанная методика экстракционно-флуориметрического определения хлорофилла "а" в пробах природных (пресных и морских) вод (МИ 02067847.09-2018 «Массовая концентрация хлорофилла "а" в природных (пресных и морских) водах») включена в реестр Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений под шифром ФР.1.31.2019.33562 [3].

Список литературы

1. ГОСТ 17.1.04.02.90 Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла «а». Государственный контроль качества воды. М.: Изд-во стандартов, 2001. 688 с.
2. РД 52.24.784-2013 Массовая концентрация хлорофилла "а". Методика измерений спектрофотометрическим методом с экстракцией этанолом. ФГБУ «ГХИ». Ростов-на-Дону, 2013. 21 с.
3. ФР.1.31.2019.33562. Массовая концентрация хлорофилла "а" в природных (пресных и морских) водах. Методика измерений люминесцентным методом. ФГБОУ ВО КубГУ, 2018. 13 с.
4. Fietz, S. An HPLS analysis of the summer phytoplankton assemblage in Lake Baikal-Blackwell Publishing Ltd / S. Fietz, A. Nicklisch // Freshwater biology. 2004. V. 49. P. 332-345.
5. Jeffrey, S.W. New Spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae, and natural phytoplankton / S.W. Jeffrey, G.F. Humphrey // BiochemPhysiolPflanz. 1975. V. 167. P. 191-194.
6. Marker, A. F. H. The use of acetone and methanol in the estimation of chlorophyll in the presence of phaeophytin / A. F. H. Marker // Freshwater Biology. 1972. V. 2. P. 361-385.
7. Lorenzen, C.J. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations / C.J. Lorenzen // Limnology and Oceanography. 1967. V. 12. № 2. P. 343-346.
8. Parkin, T. Photosynthetic bacterial production and carbon mineralization in a meromictic lake / T. Parkin, T. Brock // Archiv fur Hydrobiologie. 1981. V. 91. P. 366-382.
9. Strickland, J. D. H. A Practical Handbook of Seawater Analysis / J. D. Strickland H., T.R. Parsons. – Ottawa: Bulletin Fisheries Research Board of Canada, 1968. № 167. 311 p.
10. Weber, C.I. A review of methods for the analysis of chlorophyll in periphyton and plankton of marine and freshwater systems / C.I. Weber, L.A. Fay, G.B. Collins, D.E. Rathke, J. Tobin// Ohio State University Sea Grant Program Tech Bull. 1986. 54 p.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОФАЗНЫХ КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Т.В. Князева, В.О. Евтухова

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Россия, info@gidrohim.com

Государственная служба наблюдений за состоянием окружающей среды постоянно осуществляет контроль содержания приоритетных загрязняющих веществ, в число которых входят соединения тяжелых металлов (ТМ), таких как металлы-токсиканты, например, кадмий и свинец, и биогенные элементы – железо, кобальт, марганец, медь, никель, хром и цинк, которые в повышенных концентрациях также токсичны для гидробионтов и человека. Главная особенность ТМ как загрязняющих веществ заключается в устойчивости их соединений к трансформации и со временем они лишь перераспределяются между отдельными компонентами природной водной среды (водой, взвешенными веществами, донными осадками и гидробионтами) [5].

В поверхностных водах соединения ТМ присутствуют в виде трех миграционных форм: растворенной, взвешенной и коллоидной. Растворенные формы металлов (в основном, это аква-ионы металлов и их растворимых комплексных соединений) наиболее токсичны, поэтому содержание их в воде водных объектов рыбохозяйственного значения регулируется государством [6].

Твердофазные компоненты природных вод – взвешенные вещества и донные осадки (далее – отложения) формируются из коллоидных и взвешенных форм, состоящих из мельчайших остатков различных минералов, зоопланктона, фитопланктона, бактерий и детрита, малорастворимых гидроксидов, карбонатов, сульфидов и силикатов металлов, в том числе ТМ. До 40 % от валового содержания железа, кобальта, марганца, меди и цинка сорбируется из водной среды тонкодисперсной поверхностью этой твердой фазы, состоящей из песка, глины и/или ила, обладающей высокими сорбционными свойствами. При изменении условий водной среды (рН воды, минерализация, параметры окислительно-восстановительного и кислотно-щелочного равновесия, содержание кислорода, органических веществ и др.) коллоидные формы могут переходить в растворенные формы или, образуя более крупные частицы, осаждаться на дно водного объекта.

Присутствие соединений железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка во взвешенных веществах водных объектов обусловлено причинами природного и антропогенного характера, от космической пыли и размыва почвы или горных пород до атмосферных выбросов и сточных вод промышленных предприятий.

Донные отложения водных объектов являются аккумулятором загрязняющих веществ, в данном случае соединений ТМ. Состав и распределение этой твердой фазы зависит от скорости седиментации взвешенных веществ в водной толще различной физической и химической природы. При изменении вышеперечисленных уже природных условий, сопровождаемых ветровым взмучиванием, и в результате человеческой

деятельности (рыболовство, проведение дноуглубительных работ, дампинг отходов и т.д.) металлы могут переходить в водную среду, вызывая ее вторичное загрязнение [5].

В последние годы особенно актуальной в экологическом мониторинге стала проблема повышения чувствительности анализа природных и сточных вод. Одной из причин такого положения является недооценка важности получения сведений о качестве твердофазных объектов природной водной среды, донных отложениях и, особенно, взвешенных веществ. В настоящее время не установлены ни предельно допустимые концентрации (ПДК) ТМ в этих компонентах природных вод, ни нормы допустимых погрешностей методик измерения их содержания. Задача определения ТМ во взвешенных веществах водных объектов очень важна, поскольку научными исследованиями установлено, что оценка уровня качества природных поверхностных вод без этого недостаточна, т. к. не отражает действительного содержания ТМ в водном объекте.

В связи с этим все большее внимание уделяется разработке новых и усовершенствованию уже существующих методик анализа, что может быть достигнуто сочетанием современного чувствительного метода измерений с экспрессным и эффективным способом пробоподготовки.

В настоящее время для количественного определения металлов в широком диапазоне концентраций, в основном применяется метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), который заключается в высокотемпературной атомизации жидкой пробы (2000-3000⁰С), на завершающей стадии которой происходит измерение атомного поглощения металла на его резонансной спектральной линии, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом. Метод предусматривает два способа атомизации: первый – нагревание электротокотом в графитовой трубке атомизатора от 5 до 100 мм³ раствора по специальной температурной программе, обеспечивающей полное испарение растворителя и пиролиз сухого остатка с измеряемой чувствительностью определения металла на уровне долей единицы микрограммов в литре (т. е. ниже ПДК многих ТМ [6]); второй – распыление пробы для атомизации в пламя газовой горелки, где для получения устойчивого и воспроизводимого аналитического сигнала требуется не менее 2-3 см³ раствора и измеряемый уровень концентраций составляет доли и целые единицы миллиграммов в литре.

В лабораториях сетевых подразделений Росгидромета широко используются атомно-абсорбционные спектрофотометры с пламенной и электротермической атомизацией, поэтому была поставлена задача оптимизации пробоподготовки твердофазных компонентов вод для атомно-абсорбционного определения.

Реализация решения этой задачи началась в ходе выполнения аналитического сопровождения натурального эксперимента по загрязнению пресного водоема кадмием [1], когда надо было проанализировать на содержание металлов большое количество не только водных проб, но и донных отложений и взвешенных веществ, проведя их предварительную обработку.

Перевод форм существования ТМ (водорастворимых, ионообменных, кислоторастворимых и др.) из твердой фазы образца в раствор для дальнейшего анализа предусматривает обработку различными реактивами в специальных условиях: водными растворами хлорида магния, гидроксилamina, уксусной кислоты или концентрированными сильными кислотами – азотной, хлорной и фтороводородной, при комнатной температуре или длительном кипячении [4]. Наиболее важны при этом кислоторастворимые формы, содержание которых наиболее близко к суммарному (валовому) содержанию металла в пробе донных отложений или взвешенных веществ. При этом извлечение кислоторастворимых форм металлов требует длительного кипячения пробы с кислотами (от 2 до 8 час) и выпаривания в открытых сосудах токсичных и вредных для здоровья человека концентрированных кислот.

Целью настоящей работы стало повышение экспрессности способа разложения твердых проб и производительности анализа в целом, а также существенное улучшение экологии в лабораторных помещениях.

Из различных условий кислотной минерализации твердых образцов и применяемых способов интенсификации процесса нагревания был выбран нагрев проб с окислительными реагентами в микроволновом поле в закрытых сосудах [10], позволяющий многократно сократить общее время анализа и при этом отказаться от использования токсичных и вредных для здоровья человека реагентов.

Решение поставленной задачи подготовки проб твердофазных образцов к ААС - определению начинали с помощью СВЧ-минерализатора «МИНОТАВР-2», предназначенного для единичной разлагаемой пробы. В дальнейшем приобретение Гидрохимическим институтом лабораторной микроволновой системы MARS 6 (CEM Corp., США) с максимальной мощностью магнетрона 1800 Вт и комплектом тефлоновых реакционных сосудов вместимостью 55 см³ для одновременного разложения от 8 до 40 проб значительно ускорило работу.

Для пробоподготовки донных отложений были выбраны и оптимизированы следующие условия: агрегатное состояние проб (естественной влажности); величина навески 0,2-0,5 г; порядок прибавления окислительных реагентов, их количество и соотношение; последовательность и параметры температурной программы нагревания, регулируемой мощностью магнетрона и обеспечивающей полноту растворения органо-минеральной матрицы твердой фазы.

Для пробоподготовки взвешенных веществ, предварительно выделенных на мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, впервые предложены температурные условия микроволновой кислотной минерализации, обеспечивающие одновременное равномерное озоление полимерного фильтра и полное растворение минерально-органического осадка.

Разработана основная схема анализа. Для выполнения определения твердофазный образец (взвешенные вещества, выделенные на фильтр из фиксированного объема воды, или навеска донных отложений естественной влажности) в закрытом сосуде нагревают до 200⁰ С с азотной кислотой и пероксидом водорода в соотношении 2:1 по соответствующей температурной программе. Оптимальное время полного разложения пробы (до получения прозрачного и бесцветного раствора-минерализата) составляет 70-75 мин.

Охлажденный до комнатной температуры минерализат в мерной колбе вместимостью 25 или 50 см³ доводят до метки водой, очищенной для лабораторного анализа. Далее атомно-абсорбционным методом выполняют измерение массовой концентрации определяемого металла в полученном растворе, затем пересчитывают полученное значение массовой концентрации на величину массовой доли металла в донных отложениях или массовую концентрацию во взвешенном веществе.

Нагревание в микроволновом поле от 8 до 16 герметично закрытых сосудов с пробами и реактивами в несколько раз увеличило производительность анализа в лаборатории, минимизировало потери легколетучих металлов (например, Zn) и позволило упростить требования безопасности и охраны окружающей среды.

Разработанная методика микроволновой обработки взвешенных веществ с последующим атомно-абсорбционным определением массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка была апробирована на природных водах Ростовской области [2].

Аттестованная методика включена в Федеральный реестр под номером ФР.1.31.2019.34664 [9], значения допустимой погрешности выполнения измерений не превышают в пламени $\pm 55\%$ (по никелю), с электротермической атомизацией $\pm 62\%$ (по кадмию).

На способ пробоподготовки взвешенных веществ природных вод к анализу методом ААС получен патент РФ [3].

Также разработаны и аттестованы методики измерений в донных отложениях массовой доли железа, марганца, меди, никеля и цинка (ФР.1.31.2019.34662), кадмия, кобальта, свинца и хрома (ФР.1.31.2019.33419) [7, 8]; установленные значения допустимой погрешности выполнения измерений не превышают в пламени $\pm 61\%$ (по кобальту) и с электротермической атомизацией $\pm 68\%$ (по цинку).

Методики рекомендованы для использования в лабораториях Росгидромета с целью экспрессной и полной оценки качества природных и очищенных сточных вод.

Список литературы

1. Гарькуша Д.Н. , Федоров Ю.А. , Князева Т.В., Тамбиева Н.С. Натурное моделирование загрязнения пресного водоема кадмием // Водные ресурсы. 2018. Т. 45, № 5, С. 514-525.

2. Князева Т.В. Об определении тяжелых металлов во взвешенных веществах донских вод // Актуальные вопросы рыболовства, рыбоводства (аквакультуры) и экологического мониторинга водных экосистем / Сб. материалов межд. научно-практ. конф., посвящ. 90-летию «АзНИИРХ», 11-12 декабря 2018 г., г. Ростов-на-Дону. С. 308-312.

3. Князева Т.В., Андреев Ю.А., Евтухова В.О. Способ подготовки проб для определения содержания тяжелых металлов во взвешенных веществах природных вод атомно-абсорбционным методом // Патент РФ № 2695705 от 16 апреля 2019 г.

4. Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб: Гидрометеиздат, 2001. 182 с.

5. 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. 547 с.

6. 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.

7. РД 52.24.534-2019 Массовая доля железа, марганца, меди, никеля и цинка в донных отложениях. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки. Ростов-на-Дону, 2019. 27 с.

8. РД 52.24.535-2019 Массовая доля кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб. Ростов-на-Дону, 2019. 28 с.

9. РД 52.24.536 -2019. Массовая концентрация железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка во взвешенных веществах вод. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб. Ростов-на-Дону, 2019. 29 с.

10. Тютюнник О.А., Гецина М.Л., Торопченова Е.С., Кубракова И.В. Микроволновая пробоподготовка природных объектов к атомно-абсорбционному определению ртути и других токсичных элементов // Журнал аналитической химии. 2013. № 5(68). С. 420-429.

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИЗА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.Е. Котова¹⁾, Ю.А. Андреев^{1), 2)}

¹⁾*Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Valentina.E.Kotova@gmail.com*

²⁾*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, andreev@sfedu.ru*

Среди множества токсичных веществ, входящих в состав нефтепродуктов, наиболее опасными являются вещества группы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Вследствие высокой канцерогенной и мутагенной активности и распространенности ПАУ включены в перечень опасных загрязняющих веществ в окружающей среде. ПАУ относятся к веществам первой степени опасности – супертоксикумам. Группа из 16 ПАУ внесена Агентствами по охране окружающей среды США и стран Европейского союза в список наиболее опасных загрязняющих веществ почвы, воды и воздуха [7]: нафталин (Naph); аценафтилен; аценафтен (Ace); флуорен (Fl); фенантрен (Phe); антрацен (An); флуорантен (Flu); пирен (Py); бензо[а]антрацен (B[a]A); хризен (Chry); бензо[б]флуорантен (B[b]F); бензо[к]флуорантен (B[k]F); бензо[а]пирен (B[a]P); дибензо[а,h]антрацен (DB[a,h]A); бензо[g,h,i]перилен (B[g,h,i]P); индено[1,2,3-cd]пирен (In[cd]P).

Многочисленные и разнообразные источники эмиссии ПАУ обуславливают практически повсеместное загрязнение ими объектов окружающей среды [9]. Важность изучения содержания ПАУ в биосфере объясняется тем, что эти вещества склонны к накоплению и миграции. Попадая в водные объекты, ПАУ (вследствие низкой растворимости в воде) сорбируются на взвешенных веществах, оседают на дно озер и рек и аккумулируются в донных отложениях, что может являться причиной вторичного загрязнения водной среды [6].

Содержание лишь некоторых веществ из группы ПАУ в различных объектах окружающей среды нормируется и подлежит контролю. Однако российскими нормативными документами массовые доли загрязняющих веществ в донных отложениях не регламентируются, существуют лишь нормы для бензо[а]пирена (0,02 мг/кг) и суммарных нефтепродуктов (180-1000 мг/кг) в почве [1, 5]. Бензо[а]пирену во всех нормативах присвоен 1 класс опасности.

Сложность определения ПАУ в любых объектах окружающей среды обусловлена несколькими факторами. Во-первых, поскольку ПАУ проявляют в разной степени канцерогенные и/или мутагенные свойства, то очевидна необходимость определения каждого вещества отдельно. Во-вторых, содержание ПАУ в природных объектах колеблется на уровне наногаммов на 1 грамм, и их ПДК имеют крайне низкие значения, поэтому для определения веществ данной группы на уровне ниже ПДК требует применения высокочувствительных методов. Вследствие этого выделение группы ПАУ требует проведения специальной подготовки анализируемых образцов. Схема проведения анализа должна включать экстракцию, очистку, концентрирование, хроматографическое разделение и собственно измерение содержания ПАУ [7].

Цель данного исследования – найти оптимальные условия выполнения подготовки проб для определения ПАУ методом ВЭЖХ в донных отложениях.

В работе применяли стандартные образцы индивидуальных ПАУ производства Supelco (США) с содержанием основного вещества 97,5-99,9 %. В качестве растворителей использовали гексан, ацетон, метиленхлорид отечественного производства после очистки двукратной перегонкой; ацетонитрил для ВЭЖХ производства «Криохром» (Россия) и Lab-Scan (Польша) и изооктан Sigma-Aldrich (США). Разделение методом колоночной хроматографии выполняли с помощью микроколонок (0,4 × 20 см) на силикагеле марки Davisil (США), Grade 635, 60-100 меш, размер пор 60 Å. Хроматографический анализ производили на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity (Германия) со спектрофлуориметрическим детектором, аналитическая колонка ZORBAX Eclipse PAH (США) (0.4×18 см), неподвижная фаза – октадецилсилан (C18), химически связанный с пористым силикагелем (размер зерна 5 мкм). Концентрирование экстрактов выполняли в ротационном испарителе RV8, ИКА (Германия), экстракцию – при использовании шейкера LS 110, LOIP (Россия), ультразвуковой ванны ПСБ-9535-05М, ПСБ-ГАЛС (Россия).

Общая схема анализа донных отложений заключалась в экстракционном извлечении аналитов из матрицы образца при помощи механического перемешивания, очистке экстрактов при помощи перераспределения через воду, концентрировании, выделении фракции ПАУ методом микроколоночной хроматографии, замене растворителя и последующем определении высокоэффективной жидкостной хроматографией со спектрофлуориметрическим детектором (ВЭЖХ).

Спектрофлуориметрическое детектирование с временным программированием переключения длин волн возбуждения/эмиссии (зависящих от природы определяемого соединения) наиболее применимо для определения следовых количеств ПАУ благодаря его высокой селективности и чувствительности к веществам данной группы. Однако зачастую для удобства используют меньшее количество переключений, что приводит к совместному детектированию соединений (от 2 до 6 соединений). Нами была проведена работа по выбору оптимальных для каждого отдельного ПАУ значений длин волн возбуждения/эмиссии и соответствующих интервалов времени регистрации. Разработанная программа регистрации позволила достичь селективного определения всех приоритетных ПАУ [2].

Поскольку нефтепродукты представляют собой сложную смесь органических соединений различных классов, способных перекрывать хроматографические пики, для идентификации и анализа группы ПАУ необходимо их предварительное выделение, для чего нами применен метод микроколоночной хроматографии на силикагеле. По методике разделения [10] предложено элюировать сначала фракцию 1 алифатических углеводородов гексаном, затем фракцию 2 ПАУ – смесью гексан-метиленхлорид (1:1 по объему). Нами было исследовано поведение смесей этих веществ в различных концентрациях при их разделении на силикагеле. Для этого модельные

растворы алифатических углеводородов, ПАУ и их смесь помещали в колонку с силикагелем и элюировали 5 см³ гексана и 5 см³ смеси гексан-метиленхлорид (1:1 по объему), отбирая фракции по 0,5 см³. Затем анализировали фракцию алифатических углеводородов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и фракцию ПАУ – методом ВЭЖХ. По результатам исследования построены кривые элюирования (как зависимость массы аналита от объема элюента), по которым определены объемы элюентов, необходимые для количественного разделения групп представленных веществ в широком диапазоне концентраций (рисунок) [2, 8].

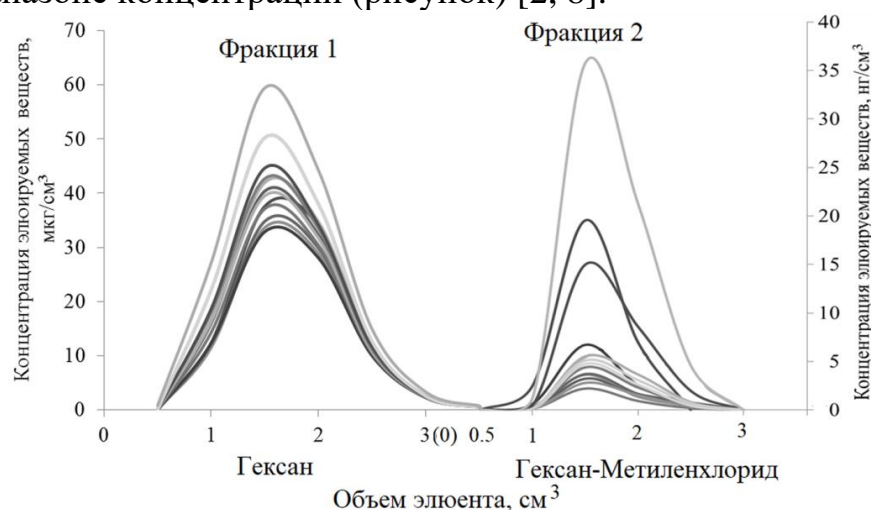


Рисунок – Кривые элюирования алифатических углеводородов и ПАУ

При выборе условий извлечения ПАУ из донных отложений на первом этапе подбирали состав экстрагента, который мог обеспечить количественное извлечение аналитов из матрицы образца и минимальное влияние воды, а также снижение потерь низкомолекулярных ПАУ при концентрировании [2, 3]. Изучение проводили на реальных пробах донных отложений (таблица 1) и методом «введено-найдено» (таблица 2), комбинируя различные органические растворители.

Таким образом, был выбран и обоснован состав смешанного экстрагента в зависимости от выполняемых функций: ацетон как водоотнимающий агент, гексан как основной растворитель, предназначенный для извлечения углеводородов и являющийся подходящим для следующего этапа подготовки проб, метиленхлорид для повышения извлекающей силы экстрагента, изооктан для уменьшения потерь более летучих соединений при концентрировании.

На следующем этапе выбирали наиболее эффективный (позволяющий получить максимальное извлечение), простой в применении, менее длительный способ экстракции [3, 4]. Для этой цели изучали извлечение механическим перемешиванием, ультразвуковой (УЗ) обработкой и в аппарате Сокслета на пробах донных отложений различного типа методом «введено-найдено» (таблица 3). По полученным результатам, наиболее подходящим по ряду факторов стал способ механического перемешивания.

Таблица 1 – Результаты определения ПАУ, нг/г с.о., во влажных донных отложениях при разных кратностях обработки ацетоном (n = 4, P = 0,95)

Вещество	Массовые доли ПАУ для разных схем извлечения ¹			Вещество	Массовые доли ПАУ для разных схем извлечения		
	1	2	3		1	2	3
Naph	6,5	7,9	7,0	Chry	16	18	14
Ace	0,8	0,9	0,7	B[b]F	23	31	23
Fl	2,7	2,9	2,6	B[k]F	11	12	8,6
Phe	19	20	18	B[a]P	15	16	11
An	2,4	2,9	2,2	DB[a,h]A	1,9	2,2	1,6
Flu	37	38	29	B[g,h,i]P	14	18	13
Py	24	25	19	In[cd]P	16	16	11
B[a]A	16	18	13				

¹ Схема 1 – 1 порция ацетона; Схема 2 – 2 порции ацетона; Схема 3 – 3 порции ацетона

Таблица 2 – Степени извлечения ПАУ, %, для различных экстракционных систем (n = 4, P = 0,95)

Вещество	Степени извлечения ПАУ, %, для разных систем ¹			Вещество	Степени извлечения ПАУ, %, для разных систем		
	1	2	3		1	2	3
Naph	23	39	51	Chry	31	43	63
Ace	23	27	53	B[b]F	46	58	71
Fl	26	39	58	B[k]F	66	87	69
Phe	39	44	60	B[a]P	53	84	91
An	39	57	51	DB[a,h]A	48	56	63
Flu	58	69	86	B[g,h,i]P	56	55	62
Py	37	53	81	In[cd]P	70	74	79
B[a]A	60	62	78				

¹ Система 1: 10 см³ ацетона, 10 см³ смеси ацетон-гексан (1:1 по объему), 10 см³ смеси ацетон-гексан (1:1 по объему);
 Система 2: 10 см³ ацетона, 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему), 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему);
 Система 3: 10 см³ ацетона, 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему), 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид-изооктан (5:2:2:1 по объему).

Таблица 3 – Степени извлечения ПАУ, %, для механического перемешивания (1), УЗ-обработки (2) и аппарата Сокслета (3) (n = 5; P = 0,95)

Вещество	Степени извлечения ПАУ, %, при разных способах экстракции			Вещество	Степени извлечения ПАУ, %, при разных способах экстракции		
	1	2	3		1	2	3
Naph	25	19	39	Chry	53	47	65
Ace	35	30	39	B[b]F	74	57	79
Fl	42	34	54	B[k]F	75	43	68
Phe	88	36	84	B[a]P	69	30	70
An	58	32	67	DB[a,h]A	64	57	79
Flu	65	42	66	B[g,h,i]P	75	43	80
Py	80	46	59	In[cd]P	65	51	66
B[a]A	55	46	64				

По итогам проделанной работы были выбраны оптимальные условия проведения всех этапов подготовки проб при определении ПАУ в донных отложениях. Результаты данного исследования легли в основу разработанной методики определения приоритетных ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ, аттестованной в виде РД 52.24.537-2019.

Список литературы

1. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве // Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2006.
2. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Хроматографическое изучение компонентного состава нефтепродуктов в донных отложениях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 885-892.
3. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Сравнительное исследование способов подготовки проб донных отложений при определении компонентов нефтепродуктов хроматографическими методами // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 595-605.
4. Котова В.Е., Андреев Ю.А. Изучение условий извлечения ПАУ из донных отложений при определении методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 401-417.
5. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 7 февраля 1999 г.). Дата введения: 5 апреля 1999 г. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200003852> (дата обращения 11.06.2020 г.).
6. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем: монография. Ростов-на-Дону: «НОК», 2008. 222 с.
7. Ноллет Л.М.Л., Гелдер Л.С.П. Анализ воды: справочник / пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. СПб: ЦОП «Профессия», 2012. 920 с.
8. Патент 2646402 РФ. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев; заявитель и патентообладатель ФГБУ «Гидрохимический институт». № 2017106715 от 28.02.2017; опубл. 05.03.2018.
9. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л: Гидрометеиздат. 1988. 224 с.
10. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies. № 20, UNEP 1992. URL: <http://iwlearn.net/publications/regional-seas-reports/reference-methods-for-marine-pollution-studies-no.20> (дата обращения 11.06.2020).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИИ В ВОДЕ

В.Е. Котова¹⁾, Ю.А. Андреев^{1), 2)}

¹⁾*Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Valentina.E.Kotova@gmail.com*

²⁾*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, andreev@sfedu.ru*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются объектом пристального внимания уже многие годы. В списке наиболее опасных веществ, загрязняющих объекты окружающей среды, ПАУ стоят на одном из первых мест, что обусловлено их высокой токсичностью и канцерогенностью, а также повсеместным распространением за счет многочисленных источников происхождения. Среди множества соединений этого класса 16 ПАУ были выбраны в качестве приоритетных веществ для экологического мониторинга Федеральным Агентством по охране окружающей среды США: нафталин (Naph); аценафтен (Ace); аценафтилен; флуорен (Fl); фенантрен (Phe); антрацен (An); флуорантен (Flu); пирен (Py); бензо[а]антрацен (B[a]A); хризен (Chry); бензо[б]флуорантен (B[b]F); бензо[к]флуорантен (B[k]F); бензо[а]пирен (B[a]P); дибензо[а, h]антра-цен (DB[a, h]A); бензо[g, h, i]перилен (B[g, h, i]P); индено[1, 2, 3-cd]пирен (In[cd]P) [5].

Содержание ПАУ в различных объектах окружающей среды нормируется и подлежит контролю. Для некоторых веществ из группы ПАУ установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в разных типах вод: от 4 до 10 мкг/дм³ для нафталина и от 5 до 10 нг/дм³ для бензо[а]пирена. Бензо[а]пирену во всех нормативах присвоен 1 класс опасности [1, 7, 8].

Определение ПАУ в воде представляет собой сложную аналитическую задачу. Так как отдельные ПАУ в разной степени проявляют канцерогенные и мутагенные свойства, необходимым становится определение концентрации каждого вещества из этой группы. Низкие значения ПДК требуют использования высоко чувствительных и селективных хроматографических методов анализа.

Классическим, наиболее простым и не требующим дополнительного оборудования способом извлечения аналитов из воды, является экстракция органическими растворителями. Выделяют два способа ее проведения: макро- и микроэкстракционный. Главными отличиями микроэкстракции от более распространенной в практике макроэкстракции являются: низкий (в 10-20 раз) расход органического растворителя, вследствие этого меньшая степень концентрирования экстрактов позволяет сократить потери легколетучих определяемых веществ, а также снизить мешающее влияние соэкстрагирующихся соединений. Разнообразие вариантов проведения извлечения при помощи экстракции делает возможным выбор наиболее подходящего способа для разных задач с сохранением необходимой чувствительности анализа. Цель данного исследования – выбор оптимальных условий проведения макро- и микроэкстракции для извлечения ПАУ при анализе воды.

В работе применяли образцы индивидуальных ПАУ Supelco (США) с содержанием основного вещества 97,5-99,9 %. В качестве растворителей использовали гексан, ацетон, метиленхлорид после очистки двукратной перегонкой; ацетонитрил для ВЭЖХ и изооктан без дополнительной очистки. Разделение методом колоночной хроматографии выполняли микроколодке (0,4 × 20 см) на силикагеле марки Davisil (США), Grade 635, 60-100 меш, размер пор 60 Å. Хроматографический анализ выполняли на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity (Германия) со спектрофлуориметрическим детектором, аналитическая колонка ZORBAX Eclipse PAK (США) (0,4×18 см). Концентрирование экстрактов выполняли в ротационном испарителе RV8, IKA (Германия). Для получения воды 1 степени чистоты использовали систему Simplicity, Merck Millipore (Франция).

Общая схема анализа воды заключалась в двукратном экстракционном извлечении аналитов органическими растворителями в присутствии высаливателя, концентрировании, выделении фракции ПАУ методом микроколоночной хроматографии [2, 3, 6], замене растворителя и последующем определении методом высокоэффективной жидкостной хроматографией со спектрофлуориметрическим детектором (ВЭЖХ) [2].

Для каждого из способов изучали следующие условия: количество высаливателя, объем и состав экстрагента, время извлечения. Исследования проводили, варьируя последовательно один из параметров и оценивая найденные массовые концентрации ПАУ из образцов воды и степени извлечения для проб с добавками (рисунок 1, 2).

В качестве высаливателя использовали сульфат натрия массой 10 г, 20 г, 30 г, 40 г и 50 г. В качестве экстрагента применяли гексан для макроэкстракции объемом 10 см³, 20 см³, 30 см³, 40 см³ и 50 см³; для микроэкстракции – 1 см³, 2 см³, 3 см³, 4 см³ и 5 см³. Для выбора времени извлечения ПАУ из воды проведено исследование, при котором экстракцию проводили в течение 1 мин, 2 мин, 3 мин и 5 мин.

Для макроэкстракционного способа извлечения выбраны следующие оптимальные условия: 30 г высаливателя сульфата натрия, двукратное извлечение 30 см³ экстрагента гексана, время экстракции 3 мин. Для микроэкстракционного способа извлечения определены те же оптимальные значения высаливателя и времени извлечения. Также для микроэкстракции установлено, что при первой экстракции извлекается до 80 % ПАУ от внесённого количества, а при второй – 20 %. С целью экономии экстрагента и сокращения общего объёма экстракта предложено проводить извлечение ПАУ порциями 4 см³ и 2 см³ гексана.

Апробация экстракции гексаном реальных проб (содержащих значительное количество взвешенных частиц) показала относительно высокое содержание легких ПАУ (от Naph до Py) по сравнению с тяжелыми представителями (от B[a]A до In[cd]P) в отличие от модельных образцов. Поскольку растворимость ПАУ в воде уменьшается с увеличением молекулярной массы, а их сорбция, наоборот, с увеличением молекулярной массы растет (за счёт большей гидрофобности), а также, учитывая, что в

реальных образцах воды всегда присутствуют взвешенные вещества, которые способны связывать ПАУ, стала очевидна необходимость использования дополнительного растворителя в составе экстрагента, способного извлекать сорбированные аналиты. Для этой цели к гексану добавляли метиленхлорид и изооктан, как это было установлено для донных отложений [4, 6].

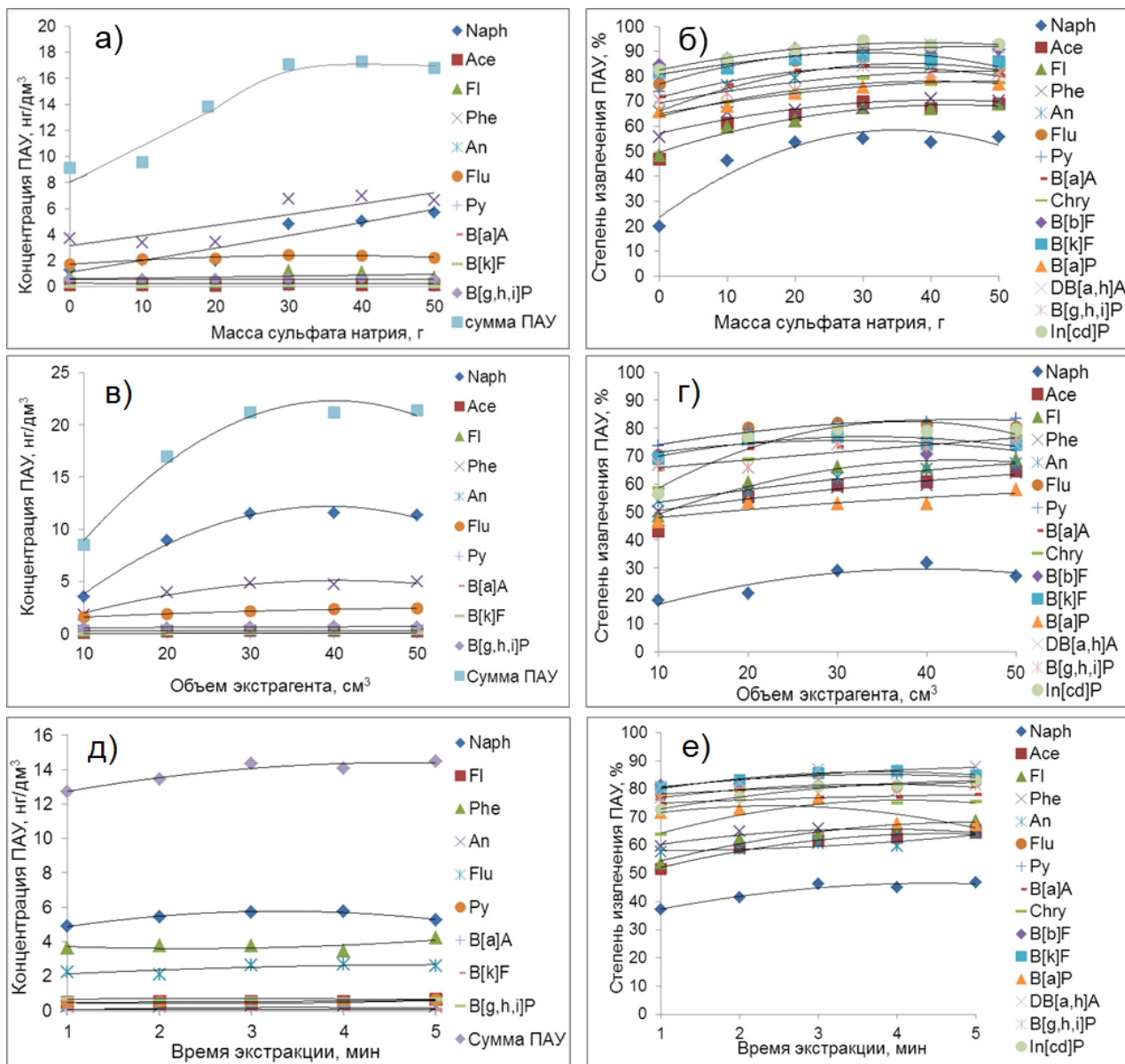


Рисунок 1 – Выбор условий проведения макроэкстракционного способа: массы высаливателя (а, б), объема экстрагента (в, г), времени экстракции (д, е)

При экстракции водных образцов с добавлением стандартных растворов ПАУ различными смесями органических растворителей (гексан; гексан-метиленхлорид; гексан-метиленхлорид-изооктан) получены близкие для всех систем значения степеней извлечения. Для имитации реальных образцов и наличия взвешенных веществ в очищенную воду вносили навески прокаленных донных отложений и добавляли стандартные растворы.

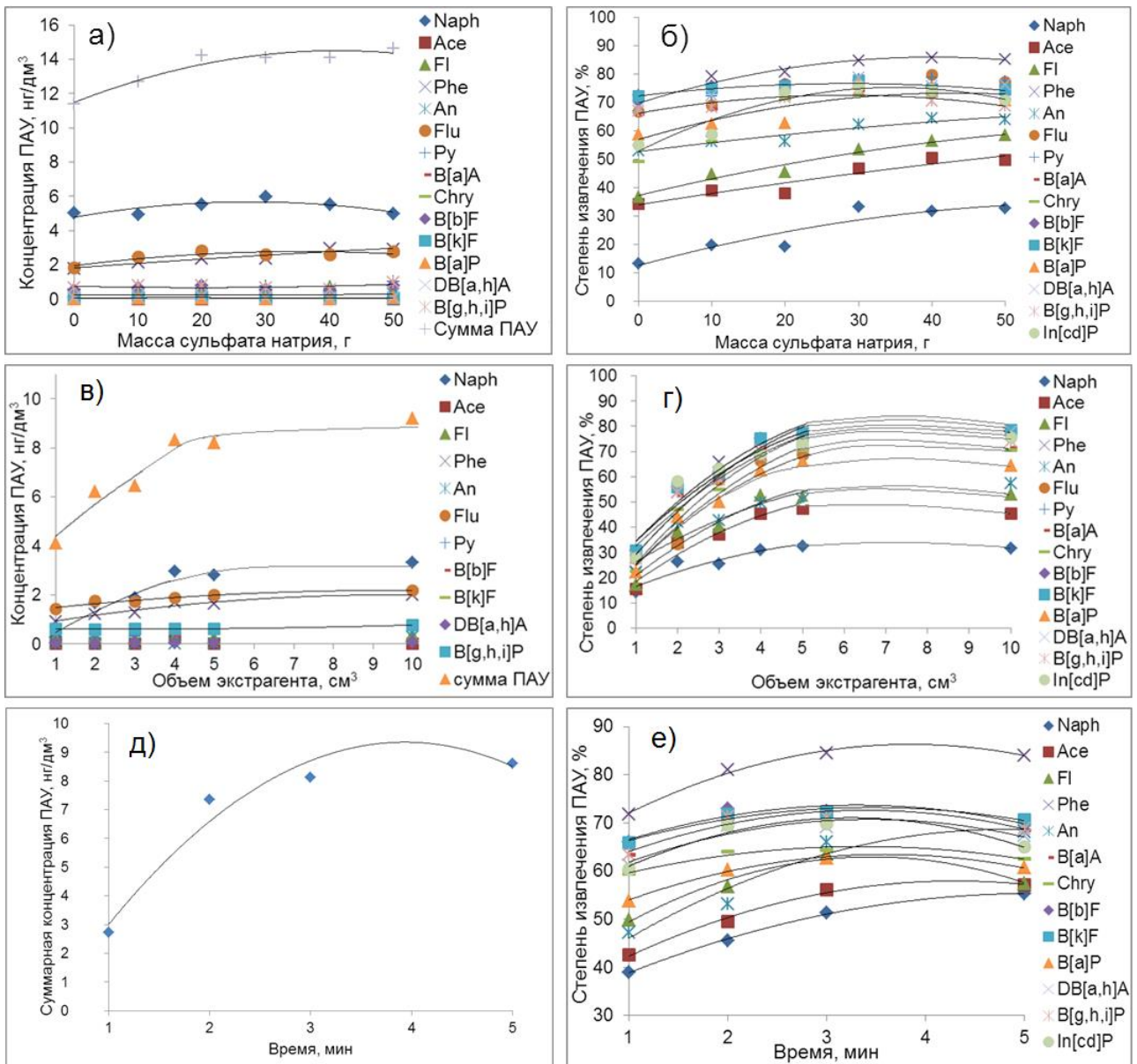


Рисунок 2 – Выбор условий проведения микроэкстракционного способа: массы высаливателя (а, б), объема экстрагента (в, г), времени экстракции (д, е)

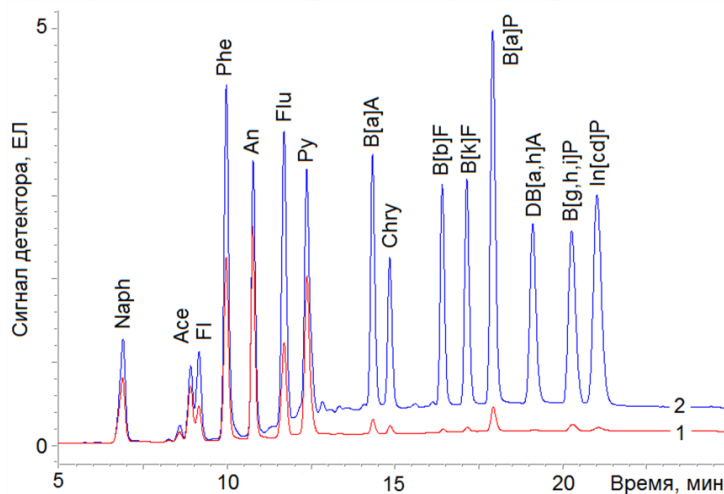


Рисунок 3 – Хроматограммы экстрактов образцов, полученные при экстракции гексаном (1) и смесью гексан-метиленхлорид (2)

Анализ приготовленных образцов после экстракции приведенными смесями растворителей показал увеличение степеней извлечения ПАУ уже при добавлении к экстрагенту метилхлорида (рисунок 3). Дальнейшее изучение состава извлекающей смеси и её выбор будут основаны на получении максимальной степени извлечения для получения минимально возможной концентрации измеряемого содержания ПАУ в воде.

Таким образом, в результате работы обоснованы оптимальные условия проведения макро- и микроэкстракционных способов подготовки проб. Также показана необходимость введения полярного растворителя в состав экстрагента для увеличения степени извлечения ПАУ из реальных проб воды при наличии в них взвешенных веществ.

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. Зарегистрировано в Минюсте России 19.05.2003г. № 4550.

2. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Хроматографическое изучение компонентного состава нефтепродуктов в донных отложениях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 885-892.

3. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Сравнительное исследование способов подготовки проб донных отложений при определении компонентов нефтепродуктов хроматографическими методами // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 595-605.

4. Котова В.Е., Андреев Ю.А. Изучение условий извлечения ПАУ из донных отложений при определении методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 401-417.

5. Ноллет Л.М.Л., Гелдер Л.С.П. Анализ воды: справочник / пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. СПб: ЦОП «Профессия», 2012. 920 с.

6. Патент 2646402 РФ. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев; заявитель и патентообладатель ФГБУ «Гидрохимический институт». № 2017106715 от 28.02.2017; опубл. 05.03.2018.

7. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». М.: ВНИРО, 2017. 214 с.

8. СанПин 2.1.4.1074-01 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». Введ. 2002-01-01.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ ОЗЕРА БАЙКАЛ

В.Е. Котова¹⁾, Ю.А. Андреев^{1), 2)}

¹⁾Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Valentina.E.Kotova@gmail.com

²⁾Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, andreev@sfedu.ru

Важной задачей изучения загрязнения при мониторинге является не только выявление количества загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, но и идентификация возможного источника их поступления.

Как известно, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются особо опасными токсикантами, а 16 соединений этой группы включены в перечень приоритетных загрязняющих веществ, что объясняется их мутагенным и канцерогенным действием, а также высокой распространенностью [3]: нафталин (Naph); аценафтилен; аценафтен (Ace); флуорен (Fl); фенантрен (Phe); антрацен (An); флуорантен (Flu); пирен (Py); бензо[а]антрацен (B[a]A); хризен (Chry); бензо[б]флуорантен (B[b]F); бензо[к]флуорантен (B[k]F); бензо[а]пирен (B[a]P); дибензо[а, h]антрацен (DB[a, h]A); бензо[g, h, i]перилен (B[g, h, i]P); индено[1, 2, 3-cd]пирен (In[cd]P).

ПАУ распространены повсеместно, поскольку источники их поступления многочисленны и по характеру воздействия классифицируются как природные и антропогенные. Существует другой подход разделения источников – по природе происхождения – на пирогенные (образование ПАУ при относительно высоких температурах (650-690 °С) и недостатке кислорода в пламени при сжигании углеводородов) и петрогенные (использование нефти и продуктов ее переработки) [6].

Целью данной работы является определение уровней содержания приоритетных ПАУ и отношений индикаторных соединений для выявления источника поступления ПАУ в донные отложения озера Байкал.

Анализ донных отложений проводили в соответствии с [2, 4, 5]. Для всех исследованных проб находили массовые доли индивидуальных ПАУ, суммарные массовые доли, содержание канцерогенных ПАУ как сумму B[a]A, B[k]F, B[a]P, DB[a, h]A, In[cd]P [7], вычисление общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте, которую рассчитывали как сумму массовых долей канцерогенных веществ, с учетом фактора токсической эквивалентности бензо[а]пирену [7]. Для идентификации источников поступления ПАУ использовали известные из литературы [8] критерии (таблица 1).

Пробы донных отложений отбирались в трех районах озера: северная часть озера – зона влияния Байкало-Амурской магистрали (БАМ); устье реки Селенга – Селенгинское мелководье; район бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Отбор проб проводился в рамках государственного экологического мониторинга: в октябре-ноябре 2013 г.; в октябре-ноябре 2014 г.; в октябре-ноябре 2015 г.; в сентябре-октябре 2016 г., в сентябре-октябре 2019 г. Донные отложения северной части озера и района БЦБК представлены алевритовыми илами с различной долей пелитовой и

песчаной фракций (глубины отбора до 300 м); донные отложения Селенгинского мелководья выражены мелкозернистыми песками с примесью среднезернистых песков и алевроитовых илов (глубина отбора до 100 м).

Таблица 1 – Характеристики источников поступления ПАУ

Отношение ПАУ	Петрогенный источник (▲)	Смешанный источник (▲☀)	Пирогенный источник (☀)	
			Горение нефтепродуктов	Горение древесины, угля, травы
An/(An+Phe)	< 0,1	–	> 0,1	
Flu/(Flu+Py)	< 0,4	–	0,4 ÷ 0,5	> 0,5
B[a]A/(B[a]A+Chry)	< 0,2	0,2–0,35	> 0,35	
In[cd]P/(In[cd]P+B[g,h,i]P)	< 0,2	–	> 0,5	

Результаты определений, представленные в таблице 2, показали, что приоритетные ПАУ присутствуют во всех изученных образцах.

Таблица 2 – Результаты определения ПАУ, нг/г с.о., в донных отложениях озера Байкал в 2013-2016 гг.

Районы оз. Байкал	Год	Число проб	Сумма ПАУ	B[a]P	кПАУ	OT _{B[a]P}
Район бывшего БЦБК	2014	32	7,6-490	1,2-26	1,1-290	0,1-50
	2015	33	57-883	1,0-35	14-473	2,0-70
	2016	35	17-910	0,2-33	1,5-388	0,3-65
	2019	40	29-679	0,6-56	7,4-368	0,6-56
Устье реки Селенга	2014	12	11-316	0,4-9,8	2,3-276	0,6-16
	2015	12	59-334	0,3-9,5	2,3-77	0,3-15
	2016	12	25-232	0,07-6,2	2,1-83	0,2-13
	2019	12	41-213	1-12	18-101	1,8-18
Северная часть	2013	12	5,4-206	0,3-7,5	0,6-74	0,05-12
	2014	15	10-115	0,3-3,8	2,4-70	0,3-7,7
	2015	17	77-562	0,2-25	3,1-156	0,5-49
	2016	17	20-379	0,3-9,2	2,1-90	0,3-16
	2019	18	15-392	0,1-7,3	4,1-174	0,6-13
Примечание - B[a]P – содержание бензо[а]пирена, кПАУ – содержание канцерогенных ПАУ, OT _{B[a]P} – общая токсичность в бензо[а]пиреновом эквиваленте						

Наиболее загрязненным участком озера является район бывшего БЦБК, средние значения суммарных показателей в 2014, 2015, 2016 и 2019 гг. составили 234, 452, 366 и 332 нг/г с.о. соответственно. Для суммарного содержания ПАУ в максимум выявлен в 2016 г., и этот показатель не коррелирует с содержанием бензо[а]пирена (максимум в 2019 г.) и

содержанием канцерогенных веществ (максимум в 2015 г.). На данный момент здесь наметилась тенденция к снижению содержания ПАУ в донных отложениях.

Второй по загрязненности из трех изученных районов – северная часть озера. В среднем суммарные содержания составили 63, 55, 188 и 126 и 120 нг/г с.о. в 2013, 2014, 2015, 2016 и 2019 гг. соответственно. Максимальные значения для всех рассматриваемых параметров найдены в 2015 г., в 2019 г. по сравнению с 2016 г. наблюдалось увеличение суммарных показателей, в то время как содержание бензо[а]пирена уменьшалось.

Наименее загрязненный из рассматриваемых районов – устье реки Селенга. Средние значения суммарного содержания ПАУ составили 75, 170, 80 и 98 нг/г с.о. соответственно в 2014, 2015, 2016 и 2019 гг. Для данного региона полностью отсутствует зависимость между рассматриваемыми параметрами: наблюдалась тенденция снижения суммы приоритетных ПАУ, однако содержание канцерогенных, токсичных веществ увеличивалось.

По полученным массовым долям ПАУ рассчитывали значения критериев, которые представлены на рисунке 1. Точки обозначают пробы, а линии – реперные значения критериев, указанных в таблице 1. Результаты изучения источников поступления ПАУ в донные отложения северной части озера Байкал показали, что по критерию Flu/(Flu+Py) (рисунок 1а) основная доля точек расположена в зоне пирогенного источника. По критерию An/(An+Phe) (рисунок 1а) пробы, отобранные в 2013 и 2014 гг., имеют преимущественно петрогенное происхождение; а с 2015 г. бóльшая часть проб имела пирогенный источник. По критерию на основе бензо[а]антрацена (рисунок 1б) поступление ПАУ в пробы 2014 г. идентифицировано как смешанное, 2015 г. – смешанное и пирогенное и 2016 г. – пирогенное, в 2019 г. явного преимущества одного источника поступления ПАУ не выявлено. По критерию In[cd]P/(In[cd]P+B[g,h,i]P) (рисунок 1б) выявлен смешанный источник поступления ПАУ в 2013 г., а также смешанный и пирогенный во все последующие годы.

В соответствии с критерием Flu/(Flu+Py) ПАУ в донных отложениях Селенгинского мелководья имеют преимущественно пирогенное происхождение (рисунок 1в). По критериям на основе содержания антрацена (рисунок 1в) и индено[1,2,3-сd]пирена (рисунок 1г) происхождение ПАУ в 2014 г. следует отнести к петрогенным и смешанным источникам поступления; в 2015 г. – к смешанным и пирогенным; в 2016 и 2019 гг. – в основном к пирогенным [1]. По критерию B[a]A/(B[a]A+Chry) в 2014 г. преобладают петрогенный и смешанный источники поступления; в 2015 г. – смешанный и пирогенный; в 2016 г. – в основном пирогенный и в 2019 г. – смешанный и петрогенный.

Установление источников происхождения ПАУ в донных отложениях района бывшего БЦБК показало, что по критерию на основе содержания флуорантена (рисунок 1д) большинство проб имеет преимущественно пирогенную природу. По критерию An/(An+Phe) точки, соответствующие пробам, отобраным в 2014 г., лежат как в зоне пирогенного, так и

петрогенного происхождения; при переходе к 2015 г. большая часть точек смещается в зону петрогенного источника, в 2016 и 2019 гг. в пробах преобладают ПАУ пирогенного происхождения. По критерию $B[a]A/(B[a]A+Chry)$ (рисунок 1е) с 2013 по 2019 гг. выявлено постепенное уменьшение ПАУ пирогенного происхождения и увеличение ПАУ смешанного источника, близкого к петрогенному. Критерий на основе содержания индено[1,2,3-сд]пирена показал схожее для всего изучаемого периода времени распределение – смешанный и пирогенный источник.

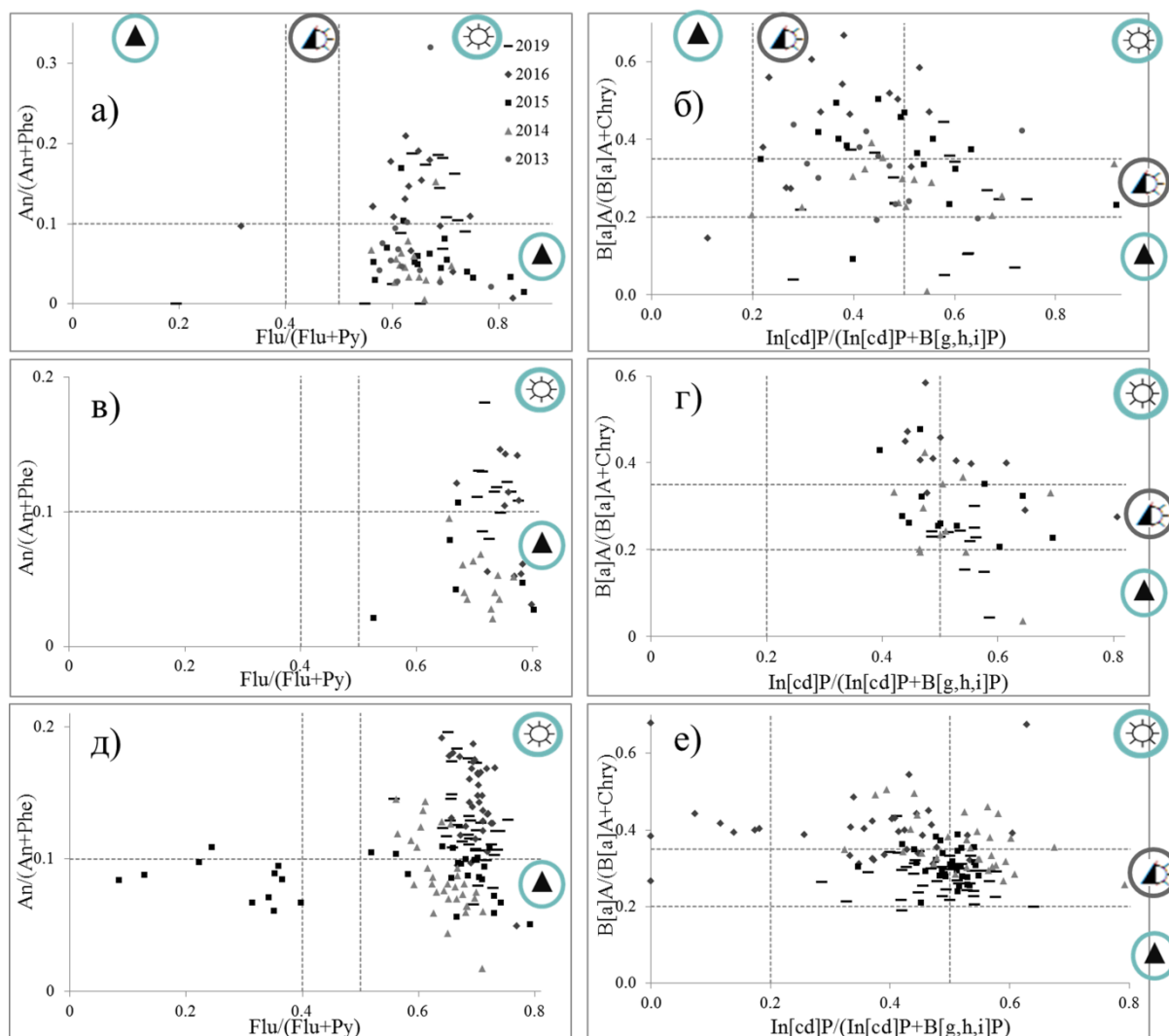


Рисунок 1 – Отношение содержания маркерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал для северной части (а, б), Селенгинского мелководья (в, г) и района БЦБК (д, е) в соответствии с критериями идентификации источников их происхождения

Изучение источников происхождения ПАУ в донных отложениях озера Байкал по отношениям маркерных соединений выявило смещение точек (соответствующих пробам) из зоны петрогенного в зону пирогенного источника в 2016 г. по сравнению с 2013 г., что свидетельствует об увеличении поступления и накопления веществ преимущественно пирогенной природы в рассматриваемый период времени. Полученные данные согласуются со

сложившейся ситуацией в районе: ежегодные лесные пожары способны приносить значительное количество ПАУ в окружающую среду. А некоторое смещение к петрогенному источнику ПАУ после 2016 г. объясняется увеличением туристических потоков, а вследствие этого увеличением количества наземного и водного транспорта.

Список литературы

1. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Идентификация источников поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения озера Байкал // Вода: химия и экология. 2017. № 4. С. 71-76.
2. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Сравнительное исследование способов подготовки проб донных отложений при определении компонентов нефтепродуктов хроматографическими методами // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 595-605.
3. Ноллет Л.М.Л., Гелдер Л.С.П. Анализ воды: справочник / пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. СПб: ЦОП «Профессия», 2012. 920 с.
4. Патент 2646402 РФ. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев; заявитель и патентообладатель ФГБУ «Гидрохимический институт». № 2017106715 от 28.02.2017; опубл. 05.03.2018.
5. РД 52.24.537-2019 Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием. Ростов-на-Дону. 2019. 47 с.
6. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л: Гидрометеиздат. 1988. 224 с.
7. Tsymbalyuk K.K., Den'ga Y.M., Berlinsky N.A., Antonovich V.P. Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of the Danube estuarine coast by GC/MS // Geo-Eco-Marina. 2011. № 17. P. 67-72.
8. Yunker M.B., Macdonald R.W. 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. P. 489-515.

ПОГРЕШНОСТИ ОЦЕНКИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ВО ВРЕМЯ ЦВЕТЕНИЯ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Л.Ф. Павленко, Я.С. Ермакова

ФГБНУ "Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии", Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» ("АзНИИРХ"), Ростов-на-Дону, Россия, pavlenko.lili@yandex.ru

Основными проблемами оценки нефтяного загрязнения водных объектов являются сложность, неопределенность и постоянная изменчивость состава нефти и нефтепродуктов при поступлении их в воду, а также присутствие в природных водах углеводов (УВ), продуцируемых водными организмами, так называемых биогенных УВ. Вторая проблема в настоящее время становится все более актуальной в связи с уменьшением сброса нефти и нефтепродуктов, которое отмечается для всего Мирового океана. При этом количество биогенных УВ остается практически постоянным и по некоторым оценкам превышает количество антропогенных УВ в 4-5 раз [8]. Поэтому адекватная оценка уровня нефтяного загрязнения водной экосистемы возможна только с учетом биогенного (природного) углеводородного фона воды, что требует комплексного подхода к регистрации и дифференциации нефтяных и биогенных углеводов в исследуемой водной экосистеме.

Углеводы в водных объектах, в зависимости от их источника, можно разделить на: антропогенные углеводы (сточные воды, судоходство); петрогенные углеводы (просачивание из донных осадков); автохтонные (продуцированные планктонными организмами непосредственно в водных объектах) и аллохтонные (продуцированные растительностью терригенного происхождения) биогенные углеводы. В процессе жизнедеятельности и после отмирания водорослей в водную среду попадают биогенные УВ, вклад которых в общей оценке нефтяного загрязнения водных объектов зависит от биопродуктивности водоема и от объема сбрасываемых или уже накопленных в элементах водных экосистем нефтепродуктов. Учет биогенных углеводов в большинстве публикаций сводится, как правило, к поиску критериев их преобладания над антропогенными (нефтяными) углеводами. Работы, посвященные разработке методик даже полуколичественного определения доли биогенных УВ в водных объектах, отсутствуют.

Основную долю в общую массу биогенных УВ вносит фитопланктон. В местах массового цветения фитопланктона концентрация УВ может превышать величину предельно допустимой концентрации нефтепродуктов, и получаемая информация об уровне нефтяного загрязнения исследуемого водного объекта оказывается некорректной [2, 5]. Для определения доли биогенных углеводов представляется возможным использовать данные о биомассе фитопланктона, попадающей в исследуемую пробу воды, при этом биомассу фитопланктона можно рассчитать по концентрации хлорофилла "а". Хлорофилл "а", как основной пигмент, обеспечивающий фотохимические восстановительные реакции, является важнейшим показателем биомассы

фитопланктона. Существует закономерная связь, прямая пропорциональная зависимость, между количеством хлорофилла "а" и величиной продукции фитопланктона [4, 6, 7]. Содержание хлорофилла "а" в биомассе фитопланктона, по данным различных авторов, находится от 0,02 до 9,70 % [4].

Основными продуцентами биогенных УВ являются планктонные организмы, поэтому весьма целесообразным представляется определение качественного и количественного состава УВ, в частности, в липидах фитопланктона. В эксперименте в качестве исходного материала проанализирован состав пиропитовых, диатомовых, зеленых и сине-зеленых водорослей. Образцы культур были предоставлены сотрудниками Института морских биологических исследований имени А.О. Ковалевского РАН (г. Севастополь).

Для изучения молекулярного состава биогенных УВ были получены чистые культуры массовых видов морского фитопланктона, выращенные в лабораторных условиях. После получения достаточной биомассы фитопланктона проводились эксперименты по выделению углеводов из липидных фракций.

Извлечение УВ из липидных фракций культивируемых видов фитопланктона проводили четыреххлористым углеродом с последующим концентрированием экстракта и выделением углеводов в тонком слое оксида алюминия III степени активности в системе растворителей гексан-четырёххлористый углерод-уксусная кислота (70:30:2). После разделения слой оксида алюминия с зоной УВ ($R_f = 0,7-0,9$) счищали на фильтр и элюировали гексаном. Элюат постепенно переносили в лодочки из фольги для взвешивания и выпаривали до постоянного веса. Полученные весовым методом результаты показали, что в 1 мг разных видов фитопланктона содержится от 0,004 до 0,007 мг биогенных углеводов. Содержание липидов в различных видах фитопланктона варьировало от 4,5 % до 6,2 %, а углеводороды составляли от 8 до 11 % от общей массы липидов. Полученные нами результаты находятся в диапазоне значений, приведенных в литературе, согласно которым количество липидных фракций в различных видах водорослей варьирует в пределах 0,5-15 %, а углеводороды составляют 7-12 % от массы липидов [3].

В составе углеводов, выделенных из культивируемых в лабораторных условиях сине-зеленых водорослей *Synechococcus sp.*, *Spirulina platensis*, значительно преобладал гептадекан (рисунок). По данным [23] на долю C_{17} приходится до 90 % от всех n-алканов.

Таким образом, при проведении исследований по оценке нефтяных загрязнений морской среды, для определения доли биогенных углеводов в суммарном содержании УВ представляется возможным использовать данные о биомассе фитопланктона, попадающей в исследуемую пробу воды, а биомассу фитопланктона – рассчитать по концентрации хлорофилла "а".

Количество хлорофилла "а" чаще всего определяют спектрофотометрическим методом в соответствии с ГОСТ 17.1.04.02-90. При анализе природных вод с низким содержанием хлорофилла "а" этот метод допускает существенные ошибки и требует большого объема анализируемых

проб воды. Поэтому для определения хлорофилла "a" в водоемах с низкой продуктивностью целесообразно использовать более чувствительный люминесцентный метод [15]. Предлагаемый подход позволит повысить информативность мониторинговых исследований.

В акватории Курчанского лимана в весенний период 2017-2018 гг., было выявлено преобладание сине-зеленых водорослей (*Snowella lacustris* (Chodat) Komárek&Hindák). Их процентное содержание в общей биомассе фитопланктона варьировало от 69 % до 92 %. Хроматограммы н-алканов характеризовались доминированием в низкомолекулярной области C₁₇ (рисунок). Содержание гептадекана от общей концентрации н-алканов составляло от 41 % до 64 %.

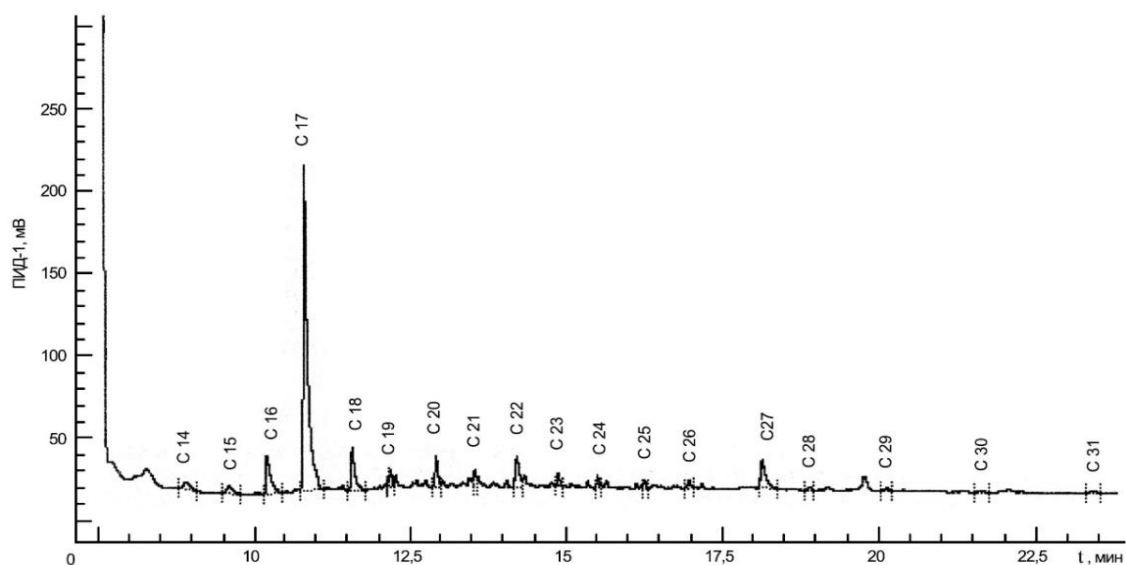


Рисунок – Хроматограмма углеводородов, выделенных из воды Курчанского лимана, май 2018 г.

Установлено, что с увеличением биомассы сине-зеленых водорослей возрастает содержание гептадекана. При общей биомассе фитопланктона 20740 мг/м³, сине-зеленые водоросли составляли 19132 мг/м³, при этом концентрация н-алкана C₁₇ составила 22,36 мг/дм³, суммарная концентрация углеводородов – 34,74 мг/дм³. С уменьшением биомассы сине-зеленых водорослей до 833 мг/м³ при общей биомассе фитопланктона – 1042 мг/м³ отмечено снижение концентрации гептадекана до 12,98 мг/дм³, при суммарной концентрации углеводородов – 31,65 мг/дм³.

В период массового цветения сине-зеленых водорослей в акватории Курчанского лимана, доля биогенных углеводородов варьировала от 70 % до 95 % от общей концентрации углеводородов (таблица).

Таблица – Содержание УВ и хлорофилла "а" в общей биомассе фитопланктона в весенний период 2018 г в Курчанском лимане

Место отбора	Концентрация хлорофилла "а", мг/м ³	Биомасса фитопланктона, мг/м ³	Концентрация, мг/дм ³			Доля УВ _{биог.} , %
			∑УВ	УВ _{био}	УВ _{неф}	
Курчанский лиман	11,31	4524	0,035	0,027	0,008	77
	8,20	3280	0,020	0,019	0,001	95
	8,11	3244	0,020	0,019	0,001	95
	7,54	3016	0,020	0,018	0,002	90
	11,5	4600	0,031	0,028	0,003	90
	8,15	3260	0,020	0,019	0,001	95
	5,67	2268	0,020	0,014	0,006	70

Таким образом, адекватная оценка уровня нефтяного загрязнения изученных водных объектов может быть получена только с учетом биогенного (природного) углеводородного фона. Для учета биогенных УВ целесообразно использовать данные о биомассе фитопланктона в исследуемых водных объектах. В период интенсивного цветения водорослей доля биогенных УВ в общей массе углеводородов, может достигать 95 %.

Список литературы

1. Бульон В.В. Первичная продукция планктона внутренних водоемов. Л.: Наука, 1983. 150 с.
2. Гусейнова В.П., Курейшевич А.В. Пресноводные микроводоросли как источник внеклеточных соединений углеводородной природы // Гидробиологический журнал. 2013. Т. 49. № 1. С. 73-81.
3. Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар, 2007. 324 с.
4. Минеева Н.М., Щур Л.А. Содержание хлорофилла «а» в единице биомассы фитопланктона (Обзор) // Альгология. 2012. Т.22 С. 441-456.
5. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Роль биогенных углеводородов в оценке нефтяного загрязнения пресноводных водоемов // Водные ресурсы. 2009. V. 36. № 1. С. 61-67.
6. Трифонова И.С. Десортова Б. Хлорофилл как мера биомассы фитопланктона в водоемах разного типа. Гидробиологические процессы в водоемах. Л.: Наука, 1983. С. 58-80.
7. Butterwick C., Heaney S.I., Talling J.F. A comparison of eight methods for estimating the biomass and growth of planktonic algae // Brit. Phycol. J. 1982. V. 17. № 1. P. 69-79.
8. NAS (National Academy of Sciences) // Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. National Research Council. – Washington, D.C.: The National Academies Press. 2003. 265 p.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

И.А. Рязанцева, Ю.А. Андреев

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, info@gidrohim.com

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязнение которыми речных, морских и океанических акваторий приняло глобальный характер. В составе нефтепродуктов насчитывается свыше 800 индивидуальных соединений. Многочисленны источники поступления их в природные воды. К таким источникам относятся: сточные воды предприятий топливной промышленности, электроэнергетики, добыча и транспортировка энергетического сырья, газо- и нефтепереработка, судоходство, ливневые стоки при вымывании из почв и торфяников, смывы с автомобильных дорог, бытовые сточные воды [2].

Для получения более полной информации о суммарном и компонентном содержании нефтепродуктов целесообразно использовать комплекс методов, учитывающих в разной мере не только фракцию нефтяных углеводородов, но и другие не менее значимые фракции нефти – смолы, асфальтены, полициклические ароматические углеводороды. Это важно, в ряде случаев, для оценки так называемого «возраста» нефтяного загрязнения (давний или свежий разлив) и выявления его источника.

Для проведения мониторинга в ГХИ разработаны методики, позволяющие определять содержание основных компонентов нефтепродуктов в воде и в донных отложениях разными методами [7-12].

В исследуемых объектах могут присутствовать и углеводороды биогенного происхождения, поэтому учитывать их крайне необходимо с целью исключения из общего содержания загрязняющих веществ [4].

Отсутствие такой информации создает определенные затруднения в интерпретации данных о загрязнении природных сред нефтепродуктами. Подразделениями Росгидромета осуществляется контроль за содержанием нефтепродуктов в природных водах и донных отложениях в основном определением одной углеводородной фракции, которая обычно составляет 60-70 % от суммы всех компонентов нефти (таблица 1).

Принятое в 1969 г. решение ведущими специалистами Советского Союза и стран СЭВ ограничить понятие «нефтепродукты» их углеводородной фракцией давно утратило свою актуальность [1].

Исходный состав нефти вносит определенные особенности в загрязнение природных вод и, прежде всего, в соотношение углеводородной и смолисто-асфальтеновой фракций (далее смолистые компоненты), составляющих нефтепродукты. В нефти с небольшой плотностью (0,70-0,80 г/см³) содержание углеводородов обычно превышает 75 % и может достигать 90-95 %, в тяжелой нефти с плотностью 0,92-0,95 г/см³ содержание углеводородов снижается и составляет 65-70 % и менее [3]. В составе вод, подверженных загрязнению нефтью тяжелого состава, доля смолистых компонентов может быть

существенной, что на данный момент учитывается системой наблюдений Росгидромета в единичных лабораториях.

Таблица 1 – Методы по определению содержания нефтепродуктов в поверхностных водах суши в лабораториях сети Росгидромета за 2019 г.

Наименование УГМС Росгидромета	Количество лабораторий на сети Росгидромета, определяющих нефтепродукты				
	Донные отложения	Вода			
		ТСХ, ИК-, люминесцент- ный и газо- хроматографи- ческий (РД 505)[10]	КХ с ИК- люминес- центный (РД 476 и ПНДФ 168) [6, 9]	ТСХ, ИК- фотометри- ческий и люминесцент- ный (РД 454) [7]	ТСХ с люминесцент- ный (РД 454) [7]
Верхне- Волжское	-	4	-	-	4
Дальневосточ- ное	1	1	-	-	1
Забайкальское	-	-	2	-	-
Западно- Сибирское	3	3	3	-	-
Иркутское	-	-	-	-	3
Камчатское	-	1	-	-	-
Колымское	1	-	1	-	-
Среднеси- бирское	-	3	-	-	-
Мурманское	1	-	-	-	1
Обь- Иртышское	-	3	-	-	1
Приволжское	2	5	-	-	1
Приморское	-	-	-	-	1
Сахалинское	-	4	-	-	-
Северное	2	1	-	-	2
Северо- Западное	-	-	-	-	5
Северо- Кавказское	1	11	-	-	1
Уральское	1	3	-	-	-
ЦЧО	-	6	-	1	-
Якутское	-	1	-	-	2
Башкирское	-	3	-	-	-
Республики Татарстан	-	2	-	-	-
Центральное	-	1	-	-	11
Крымское	-	-	-	-	1

Так, например, в донных отложениях р. Роста (Кольский полуостров) доля смолистых компонентов составляет 35-96 % суммарного содержания нефтепродуктов (таблица 2). В донных отложениях р. Искитимка (бассейн

р. Обь) доля смолистых компонентов составляет 67-96 % суммарного содержания нефтепродуктов (таблица 2). В единичных пробах донных отложений, взятых из этих рек, доля смолистых компонентов может достигать 96 % и значительно перекрывать углеводородную составляющую. Определение уровня загрязненности нефтепродуктами поверхностных вод, подверженных загрязнению нефтью тяжелого состава, только по углеводородной составляющей, таким образом, следует считать неполным.

Учитывая наличие возможности использования лабораториями разных методик, основанных на различных физико-химических методах анализа, а также применение в качестве стандартных образцов «нефтепродуктов» разного состава, следует понимать, что сопоставимость таких результатов анализа может вызывать значимые расхождения. В результате применения для определения нефтепродуктов только одного из перечисленных методов [7-12] интерпретировать полученные данные достоверно не всегда представляется возможным.

Таблица 2 – Доля смолистых компонентов в составе нефтепродуктов донных отложений р. Роста и р. Искитимка в разные гидрологические фазы

Год	Река - пункт	Гидрологическая фаза	Смолистые компоненты, мг/г сухого остатка	Углеводороды, мг/г сухого остатка	Доля смолистых компонентов в суммарном содержании нефтепродуктов, %
2010	р. Роста, г. Мурманск, 1, 1 км выше устья	1	5,53	1,88	75
		2	6,25	0,23	96
		3	2,83	0,34	89
2011		1	5,18	1,21	81
		2	2,68	1,31	67
		3	1,95	3,58	35
2012		1	7,48	6,22	55
		2	10,67	10,46	50
		3	5,73	2,92	66
2010	р. Искитимка, г. Кемерово, в черте города	4	0,63	0,26	71
		5	0,58	0,18	76
		6	0,68	0,17	80
2011		4	1,28	0,6	68
		5	2,27	0,78	74
		6	1,30	0,34	79
2012		4	2,15	0,87	71
		5	1,70	0,66	72
		6	1,66	0,8	67
2013		2	1,84	0,24	88
		5	3,57	0,95	79
		6	3,18	1,15	73
2016		2	1,56	0,06	96
		5	1,98	0,27	88
		6	3,33	0,68	83
2017		2	2,18	0,54	80
		5	3,2	1,05	75
		6	3,43	1,24	73

Примечание: 1 – начало половодья, 2 – спад половодья, 3 – летне-осенняя межень, 4 – пик половодья, 5 – летняя межень, 6 – дождливый паводок

Данные таблицы 2 позволяют сделать вывод о значительном снижении (в 1–8 раза и более) действительного уровня загрязненности воды нефтепродуктами, если учитывается только углеводородная составляющая.

Внутригодовое распределение нефтяных углеводородов и смолистых компонентов в донных отложениях с учётом гидрологической фазы представлено на рисунке 1 и 2.



Рисунок 1 – Содержание углеводородов и смолистых компонентов в донных отложениях реки Роста (1 – начало половодья, 2– спад половодья, 3 – летне-осенняя межень)

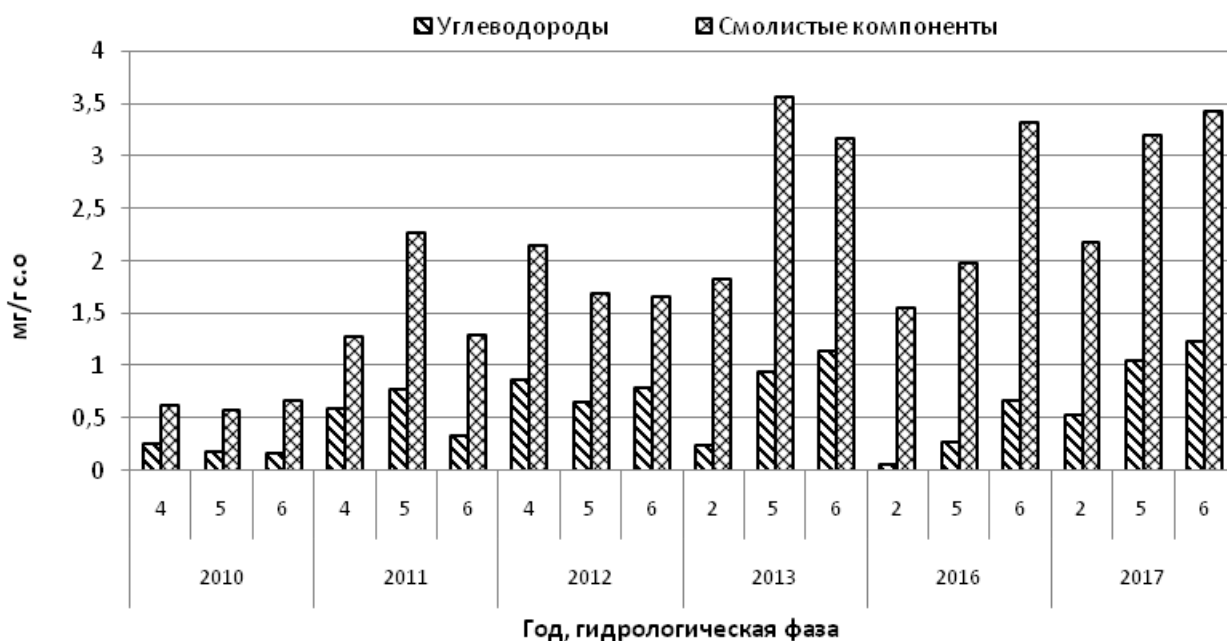


Рисунок 2 – Содержание углеводородов и смолистых компонентов в донных отложениях реки Искитимка (2 – спад половодья, 4 – пик половодья, 5 – летняя межень, 6 – дождливый паводок)

К настоящему времени на ГНС Росгидромета не осуществляется контроль за содержанием смолистых компонентов в донных отложениях, что связано с общим сокращением количества определений основных компонентов нефтепродуктов. Поэтому сведения об уровне загрязнённости водных объектов нефтепродуктами, представленные в официальных информационно-аналитических материалах, нельзя рассматривать как достаточные с точки зрения охвата всех возможных групп нефтяных компонентов и продуктов их трансформации.

В современных условиях нарастания экологической напряженности, а также с учётом ежегодно увеличивающихся объёмов добычи нефти, в отдельных регионах РФ актуализируется необходимость расширения (либо возобновления) показателей, характеризующих загрязнение поверхностных вод суши нефтепродуктами, для получения более полной информации, позволяющей оценить уровень антропогенного воздействия на водные объекты.

В связи с этим организациям, занимающимся мониторингом состояния и загрязнения поверхностных вод суши, целесообразно проводить наблюдения за загрязненностью водных объектов нефтепродуктами, определяя содержание всех фракций нефтепродуктов: нефтяных углеводородов, смолистых компонентов, полициклических ароматических углеводородов. Следует проводить обязательный учет углеводородов растительного происхождения, что особенно актуально для высокопродуктивных водных объектов, отличающихся высокой численностью фитопланктона.

Только такой подход позволит получать объективную комплексную оценку уровня антропогенного воздействия на водные объекты по показателю нефтепродукты.

Комплексную оценку загрязнения нефтепродуктами в особенности необходимо проводить в случае аварийной ситуации, как, например, произошедшей 29 мая 2020 г. в районе ТЭЦ-3 Норильско-Таймырской энергетической компании. В результате аварии в объекты окружающей среды поступило большое количество дизельного топлива, а учитывая климатическую зону, следует ожидать процесс долгой трансформации компонентов переработки нефти. В связи с этим наблюдение за загрязнением природной воды представляет собой актуальную задачу по контролю содержания всех фракций нефтепродуктов.

Список литературы

1. Лурье Ю.Ю. О методах 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, 1974. 40 с.
2. Никаноров А.М., Страдомская А.Г., Иваник В.М. Локальный мониторинг загрязнения водных объектов в районах высоких техногенных воздействий топливно-энергетического комплекса. СПб.: Гидрометеоздат, 2002. 155 с.

3. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов-на-Дону: «НОК», 2008. 222 с.

4. Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. Приоритетные токсиканты в воде, донных отложениях, гидробионтах / Под ред. Т.О. Барашина. Ростов-на-Дону: Мини Тайп, 2018. 436 с.

5. ПНД Ф 14.1:2:4.128-1998. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (включая морские), питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02".

6 ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000. Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН.

7. РД 52.24.454-2006. Массовая концентрация нефтяных компонентов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим и люминесцентным методами с использованием тонкослойной хроматографии. Ростов-на-Дону, 2006. 42 с.

8. РД 52.24.473-2012. Массовая концентрация летучих ароматических углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону, 2012. 41 с.

9. РД 52.24.476-2007. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом. Ростов-на-Дону, 2007. 25 с.

10. РД 52.24.505-2010. Массовая концентрация нефтяных компонентов в донных отложениях Методика выполнения измерений с идентификацией их состава и происхождения. Ростов-на-Дону, 2010. 42 с.

11. РД 52.24.513-2014. Массовая концентрация 4-7 ядерных ПАУ полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии. Ростов-на-Дону, 2014. 19 с.

12. РД 52.24.537-2019 Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием. Ростов-на-Дону, 2019. 47 с.

МЕТОД ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ДРУГИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

И.С. Халиков

ФГБУ "НПО "Тайфун", Обнинск, Россия, Khalikov@rpatyphoon.ru

Формальдегид и другие карбонильные соединения (КС), включающие альдегиды и кетоны, широко распространены в окружающей среде. Их источниками являются выбросы автотранспорта и промышленных предприятий, процессы окисления, фотохимические реакции органических составов и биогенные процессы выделения [3, 4, 7]. КС присутствуют повсеместно в воздухе, они являются прекурсорами свободных радикалов и имеют значительный вклад в развитие фотохимического смога и сложного комплекса реакций, которые происходят в атмосфере [5, 6]. Формальдегид и КС входят в перечни приоритетных загрязняющих веществ, так как многие из них токсичны и обладают канцерогенными и мутагенными свойствами [8]. В водные объекты эти низкомолекулярные альдегиды и кетоны поступают, в основном, с промышленными и коммунальными сточными водами, а также могут образовываться как продукты биохимической и фотохимической трансформации углеводов. В питьевой воде их присутствие связано с процессами окисления органических соединений в результате хлорирования или озонирования.

Существующие титриметрические и фотометрические методы определения отдельных КС в объектах природной среды, в том числе и воде (например, при взаимодействии с ацетилацетоном, циклогександионом, фенилгидразином, хромотроповой или фуксинсернистой кислотой и др.) неселективны, поскольку измерения осуществляются по окрашенным комплексам, образование которых происходит в результате взаимодействия группы карбонильных соединений. Кроме того, эти методы из-за недостаточной чувствительности не позволяют обнаруживать КС в фоновых концентрациях в природных объектах.

Наиболее распространенным методом определения низкомолекулярных карбонильных соединений в объектах природной среды является метод на основе получения производных с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде с последующим разделением образующихся гидразонов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора (УФД) или детектора на основе диодной матрицы на длине волны 360 нм [1, 2]. Дериватизация (получение производных контролируемых аналитов) является эффективным приемом пробоподготовки в анализе вод, так как позволяет существенно улучшить метрологические характеристики методик и значительно повысить надежность идентификации целевых компонентов.

Одной из актуальных проблем в аналитической хроматографии является снижение пределов обнаружения и определение токсикантов в объектах природной среды без дополнительного концентрирования.

Как известно, амперометрический детектор (АД) для некоторых классов веществ обладает рядом преимуществ по сравнению с УФД, более низким пределом обнаружения и высокой селективностью.

Амперометрический метод детектирования основан на измерении электрического тока, возникающего при окислении (восстановлении) исследуемых органических или неорганических веществ на поверхности рабочего электрода при подаче на него определённого напряжения. При применении АД регистрируется изменение тока, протекающего через ячейку, обусловленное изменением концентрации аналитов. Чувствительность АД определяется природой анализируемых веществ, рабочего электрода и потенциала, приложенного к электроду.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности обнаружения и определения формальдегида и других КС с помощью метода ВЭЖХ с амперометрическим детектором.

В ходе работы были изучены условия и проведена оптимизация определения разных концентраций динитрофенилгидразонов КС (смеси 15 соединений TO11/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPHMix, включающей ДНФГ формальдегида, ацетальдегида, ацетона, акролеина, пропионового альдегида, кротонового альдегида, масляного альдегида, бензальдегида, изовалерианового альдегида, валерианового альдегида, изомеров (o,m,p) толуилового альдегида, капронового альдегида, 2,5-диметилбензальдегида, а также индивидуальных соединений динитрофенилгидразонов метилэтилкетона и циклогексанона от фирмы "Supelco", USA).

Для подбора оптимальных условий амперометрического детектирования динитрофенилгидразонов карбонильных соединений варьировали напряжение на стеклоуглеродном электроде детектора и изменяли состав подвижной фазы. Показано, что продукты дериватизации являются электроноактивными и могут окисляться на поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода. Установлено, что оптимальный сигнал регистрируется при потенциале рабочего электрода (+1300 мВ) относительно стального электрода сравнения.

Для улучшения правильности идентификации гидразонов и получения более широкой информации использовали одновременно два последовательно соединенных детектора – УФД и АД.

Для идентификации и количественного определения формальдегида и других карбонильных соединений использовали метод обращено-фазовой ВЭЖХ с АД (ОАО НПО "Химавтоматика") с многоволновым детектором Smartline 2550 ("Knauer"). Измерения с помощью программного обеспечения "МультиХром, версия 3.2" проводили на хроматографе "Knauer Smartline" (Германия) с колонкой "EnvirosepPP" (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 x 2 мм) производства фирмы "Phenomenex". Элюирование осуществляли в градиентном режиме смесью ацетонитрила и воды (0,1 % раствора фосфорной кислоты) в объемном соотношении от 50 до 60 %, при

скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40 °С. Объем вводимой пробы – 20 мкл стандартных растворов ДНФГ–карбонильных соединений ("Supelco") в ацетонитриле (50 %) с помощью ручного 6–портового инжектора "Кнауер". В течение 19 минут происходило полное разделение смеси динитрофенилгидразонов карбонильных соединений. Следует отметить, что динитрофенилгидразоны ацетона и акролеина не разделяются в этих условиях и выходят одним пиком.

Массовую концентрацию альдегидов и кетонов рассчитывали по уравнениям, выражающим зависимость концентрации альдегидов и кетонов от площади пиков соответствующих гидразонов, после предварительной градуировки хроматографа по стандартным образцам с точно известной концентрацией.

Чувствительность определения динитрофенилгидразонов исследуемых КС с помощью АД (+1300 мВ) была не ниже стандартно используемого УФ–детектора (360 нм), а в некоторых случаях и выше для разных соединений.

Благодаря высокой чувствительности и селективности предлагаемого подхода можно определять низкомолекулярные альдегиды и кетоны в объектах окружающей среды, в том числе и водных объектах (питьевых, поверхностных, морских, атмосферных осадках) с низким их содержанием.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 16000–3–2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 3. Определение содержания формальдегида и других карбонильных соединений. Метод активного отбора проб. М.: Стандартинформ, 2008. 21 с.
2. МУК 4.1.1045–01. ВЭЖХ определение формальдегида и предельных альдегидов (C₂–C₁₀) в воздухе. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 7 с.
3. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Загрязнение атмосферы формальдегидом. Аналитический обзор, Новосибирск: РАН. Сибирское отделение. ГПНТБ, ИХКиГ, 1994. 70 с.
4. Халиков И.С. Формальдегид в атмосферном воздухе: источники поступления и пути удаления // Экологическая химия. 2019. Т.28. №6. С. 307-317.
5. Anderson L.G., Lanning J.A., Barrell R., Miyagishima J., Jones R.H., Wolfe P. Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data // Atmospheric Environment. 1996. Vol. 30. P. 2113-2123.
6. Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. Chemistry of the upper and lower Atmosphere. San Diego: Academic Press, 1999. 969 p.
7. Luecken D.J., Hutzell W.T., Strum M.L., Pouliot G.A. Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling // Atmospheric Environment. 2012. Vol. 47. P. 477-490.
8. Salthammer T. Formaldehyde in the Ambient Atmosphere: From an Indoor Pollutant to an Outdoor Pollutant? // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 3320-3327.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСКОВ ENVI-18 DSK

И.С. Халиков

ФГБУ "НПО "Тайфун", Обнинск, Россия, Khalikov@rpatyphoon.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих природные объекты [1, 2]. Ввиду выраженных канцерогенных, мутагенных и других токсичных свойств ПАУ определение и контроль этих соединений в объектах природной среды, включая и воду, является актуальной задачей [4]. Изомеры ПАУ с молекулярной массой 302, которые не входят в список 16 приоритетных загрязнителей, такие как дибенз(а,1)пирен, дибенз(а,і)пирен, дибенз(а,н)пирен, дибенз(а,е)пирен, являются мощными канцерогенными веществами, которые не уступают по активности бенз(а)пирену [3].

Наиболее часто используемыми методами определения ПАУ является высокоэффективная жидкостная хроматография с флуориметрическим и ультрафиолетовым детекторами (ВЭЖХ-ФЛД/УФД) и газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) [4].

Так как растворимость ПАУ в водных образцах резко уменьшается с увеличением молекулярной массы и их концентрации могут быть чрезвычайно низки, то при определении полиаренов в воде требуется предварительная пробоподготовка с применением жидкостной экстракции, микроэкстракции или твердофазной экстракции (ТФЭ).

Применение ТФЭ с использованием сорбционных колонок и дисков позволяет увеличить степень извлечения аналитов по сравнению с другими методами концентрирования, уменьшить расход растворителей и реагентов, сократить материальные и временные затраты, а также совместить отбор проб и концентрирование нужных компонентов. Метод ТФЭ находит все более широкое применение в мире при анализе вод, постепенно вытесняя жидкостную экстракцию.

Техника ТФЭ с использованием дисков по сравнению с сорбционными картриджами (колонок) заключается в пропускании под вакуумом с высокой скоростью (100 мл/мин) большего объема анализируемой пробы (1 л и более) через диск (диаметром 47 или 90 мм), закрепленный в специальном устройстве. Диски ENVI-18 DSK (диаметр 47 мм, Cat.No 57171, Supelco) с пористой стекловолоконистой матрицей, содержащие силикагель, модифицированные октадецильными группами, применяют для экстракции ПАУ, полихлорированных бифенилов, пестицидов, фталатов из больших объемов воды. Для сравнения, диски на основе тефлона легче деформируются, и они стоят дороже.

Целью настоящей работы являлась оптимизация способа извлечения 16 приоритетных ПАУ [5] и других полиаренов (метилнафталинов,

бенз(е)пирена, антантрена, коронена, дибензпиренов) из воды с помощью ТФЭ дисков ENVI-18 DSK.

В ходе работы были изучены условия сорбции и десорбции разных концентраций ПАУ (от 5 до 100 нг/л) в дистиллированной, водопроводной и речной воде. В экспериментах использовали стандартные растворы индивидуальных ПАУ и их смесей фирм "Dr. Ehrenstorfer" и "Supelco".

Пробоподготовку дисков (активацию, кондиционирование, фильтрование, элюирование, концентрирование) проводили по методу EPA 550.1 [5]. Активацию и кондиционирование диска проводили 5 мл метиленхлорида, 5 мл ацетонитрила и 5 мл бидистиллированной воды. Затем пробу анализируемой воды (1 л) подкисляли соляной кислотой до $pH < 2$, добавляли стандартные растворы смеси ПАУ в 5 мл ацетонитрила, смешивали и пропускали смесь через диск с помощью установки для фильтрации Millipore со скоростью потока около 100 мл/мин.

Для идентификации и количественного определения ПАУ использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием (детектор "RF-20A") и использованием детектора на диодной матрице ("SPD-M20A"). Измерения проводили на хроматографе "LC-20 Prominence" (Shimadzu) с колонкой EnvirosepPP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 x 2 мм) производства фирмы Phenomenex в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 50 % до 90 %, при скорости потока 0,75 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем вводимой пробы – 10 мкл.

Значительных эффектов матрицы не наблюдалось, и средняя степень извлечения разных концентраций ПАУ из воды составляла для 2-3 ядерных от 55 до 70 % (включая 1- и 2- метилнафталины), для 4-х ядерных – от 70 до 80 %, для 5-7 ядерных (включая дибензпирены и коронен) – от 60 до 85 %. Следует отметить низкие значения степеней извлечения при ТФЭ для антантрена и дибенз(а,h)пирена (30–40 %).

При модификации метода диски ENVI-18 DSK после ТФЭ аналитов держали под вакуумом в течение 2 мин и элюировали ПАУ ацетонитрилом (5 мл x2), не используя метиленхлорид. Затем объединенный экстракт в ацетонитриле анализировали методом ВЭЖХ-ФЛД/ДМД.

Средняя степень извлечения для разных типов воды и трёх концентраций ПАУ при ТФЭ только ацетонитрилом была примерно на 5-20 % выше, чем в случае с использованием ацетонитрила и метиленхлорида [5].

Данный способ пробоподготовки с помощью ТФЭ на дисках ENVI-18 DSK можно рекомендовать заинтересованным организациям для определения и контроля ПАУ в водных объектах.

Список литературы

1. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Г.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.
2. Халиков И.С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с

использованием молекулярных соотношений // Экологическая химия. 2018. Т.27. № 2. С. 76-85.

3. IARC (International agency for Research on Cancer). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. Lyon, France, 2010. Vol. 92. 853 p.

4. U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 1995. 457 p.

5. U.S. Environmental protection agency. Method 550.1. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection, 1990. 22 p.

ВЛИЯНИЕ ПЭТ-УПАКОВОК НА КАЧЕСТВО АНАЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ ПАУ В ПРОЦЕССЕ ОТБОРА И ХРАНЕНИЯ ПРОБ

А.П. Хаустов, М.М. Редина, С.И. Горяинов
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия,
khaustov-ap@rudn.ru

Полициклические ароматические углеводороды – один из приоритетных видов загрязнителей окружающей среды в связи с их токсичностью, мутагенной и канцерогенной опасностью. В качестве базового документа можно привести список US EPA Priority Pollutant List, рекомендуемый для контроля 16 соединений ПАУ. Этот список стал традиционным при контроле ПАУ в средах во многих странах мира. ПАУ представляют особый интерес как геохимические маркеры, позволяющие установить природу (источник) загрязнений. Однако аналитические определения ПАУ сталкиваются с комплексом проблем на всех стадиях – от отбора и подготовки проб до собственно аналитических определений и интерпретации. Исследованиями [3] установлено, что именно на долю пробоподготовки и пробоотбора приходится большая часть ошибок (до 90 %) в определении концентраций поллютантов (СОЗ) в средах, и только 10 % – на измерение сигнала. В связи с этим особенно важно обеспечить минимальные искажения результатов анализа на стадии пробоотбора и хранения проб. Для анализа природных вод эта проблема особенно остра в связи с крайне малыми концентрациями ПАУ (на уровне нг/дм³) в водах благодаря их низкой растворимости.

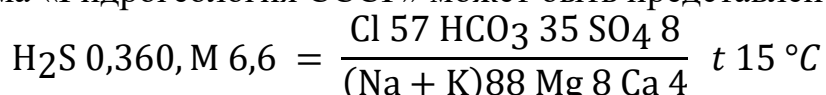
Отбор проб природных и сточных вод для определения ПАУ в руководствах, принятых в разных странах, рекомендуется проводить в стеклянные контейнеры (иногда подчеркивается – «янтарное стекло») с тефлоновой (политетрафторэтилен) прокладкой у крышки [6, 7 и др.]. Хранить пробы рекомендуется в холоде (не мороз!) не более 7 сут. [6, 7]. Стекло считается наиболее «нейтральным» материалом, не вносящим искажения в химический состав проб. Однако наш опыт показывает, что даже в случае использования стеклянных контейнеров имеется вероятность искажения результатов анализа, причем иногда весьма значительного.

В нашем эксперименте анализировались пробы воды, отобранные на Керченском полуострове из источников трех различных типов, в которых ожидался широкий диапазон концентраций ПАУ [6]. Источники расположены вблизи оз. Чокрак – бальнеологического объекта, месторождения уникальных природных грязей. Грязелечебница существовала здесь с конца XIX в., однако не сохранилась, а бальнеологические ресурсы практически перестали быть как объекты охраны. В последнее время интерес к озеру вновь возрастает, что и стало основанием для выбора данных вод как объектов анализа.

1. Грязевулканические флюиды Керченско-Тиманской провинции: метановый вулкан Арарат – пульсационный источник подземных минеральных вод постоянного действия. Источник выбран для оценки липофильности ПАУ в условиях пульсации на взвесах. Согласно типизации минеральных вод,

химический состав вод вулкана – метановый субтермальный (температура 16-30 °С), pH ≈ 8. Минерализация воды – от 11 до 14 г/дм³. По химическому составу воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого типа с постоянными вариациями состава (не более 10 %). В водах присутствует SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, В, Rb, Sr, Ba. В газовой фазе превалирует метан (до 99 % абс.). В незначительных количествах присутствуют тяжелые углеводороды.

2. Сероводородный источник Чокракский – выход хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод с повышенным содержанием В и I. Двумя скважинами в районе озера были вскрыты воды с минерализацией 6 и 6,29 г/дм³ с концентрацией H₂S до 420 мг/дм³. Химический состав Чокракского источника по данным тома «Гидрогеология СССР» может быть представлен формулой:



3. Состав источника пади Бабчик неизвестен, но он является пресным, холодным; каптирован, используется населением для питьевых целей. Скорее всего, это гидрокарбонатно-кальциевая, возможно натриевая вода, с минерализацией до 1 г/ дм³.

Цель эксперимента – оценка возможных переходов полиаренов из ПЭТ и стеклянной тары в воды различного химического состава, а также поглощение их пластиком из исследуемых вод. Отбор проб осуществлялся с учетом требований руководства ПНД Ф 14.1:2:4.70–96 «Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии». Данное руководство не указывает непосредственно, из какого материала должны быть изготовлены контейнеры для проб: сделана ссылка на ГОСТ Р 51592-2000, где указаны общие требования инертности материала и светонепроницаемости (в случае вероятности фотолиза контролируемых веществ) и запрет на использование крышек с резиновой прокладкой либо смазкой при анализе на содержание органических компонентов.

Пробы помещались в 1,5 л ПЭТ-бутылки и в стеклянную тару (3,0 л банки из светлого стекла). Темная ПЭТ-тара имела маркировку «1» – полиэтилентерефталат («пищевой» пластик). Специальные исследования [1, 2, 8 и др.] выделяемых веществ показывают возможность перехода различных соединений при многократном использовании тары и длительном хранении в ней пищевых продуктов. Консервировали пробы добавлением 3 мл 25 % раствора HCl. Пробы до проведения анализа хранили в холодильнике при температуре 2-10 °С. Период хранения проб, включая транспортировку, составил 23 дня.

Анализ каждой серии проб включал этапы контроля качества (анализ стандартных проб с известными содержаниями эталонов для контроля пробоподготовки и состояния аналитической системы) и анализ «холостых» проб для контроля чистоты проведения всех этапов работы в целом. Для этого использовали наборы стандартных образцов и приготовленные из них аттестованные смеси. Суммарная погрешность определения содержаний органических примесей в пробах воды в среднем составляет 35 % отн. Предел

обнаружения варьирует от 0,0001 до 0,1 мкг/л. Внутренний стандарт при количественных расчетах – дейтерированный бенз[а]пирен C₂₀D₁₂ (С = 100 нг/мл), добавка внутреннего стандарта в пробы воды составляла 250,0 мкл.

Применена твердофазная экстракция, что обеспечивает значительное повышение точности анализа. Анализ проводили методом ГХ/МС на масс-спектрометре JMS GCMate II (JEOL, Япония), оснащенный газовым хроматографом Agilent 6890N (Agilent Technologies, США). Для хроматографического разделения компонентов использовалась кварцевая колонка DB-5 (95 % полидиметилсилоксан и 5 % полидифенилсилоксан), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм. Программирование подъема температуры – от 40 °С до 290 °С со скоростью 10 °С/мин, с последующей изотермой при 290 °С 10 мин. Общее время анализа – 36 мин. Газ-носитель – гелий, расход 1,5 мл/мин. Температура инжектора, интерфейса масс-спектрометра и ионного источника – 290 °С, 260 °С, 250 °С соответственно. Объем инжестируемой пробы 1 мкл. Компоненты идентифицировали с помощью масс-спектральной базы данных NIST/EPA/NIH 14, с прилагаемыми базами данных (США), а также с использованием стандартных образцов определяемых соединений.

Таблица – ПАУ в природных минеральных и питьевых водах (нг/дм³) и оценка взаимодействия вод с тарой

Наименование вещества	Метановый источник		П – С, %	Сероводородный источник, оз. Чокрак		П – С, %	Пресный источник Бабчик		П – С, %
	С	П		С	П		С	П	
Нафталин	82,0	231,5	182,3	51,7	70,6	36,6	93,2	244,7	162,6
Азулен	3,2	98,4	2975,0	0,0	0,7		13,6	17,2	26,5
Аценафтилен	63,0	44,2	-29,8	2,4	0,0	-100,0	0,0	0,0	
Аценафтен	4,5	20,6	357,8	5,2	0,0	-100,0	0,0	0,0	
Флуорен	2,7	6,6	144,4	1,5	0,0	-100,0	0,0	6,2	
Дибензтиофен	0,0	0,0		6,4	0,0	-100,0	10,8	445,1	4021,3
Фенантрен	0,0	0,0		6,6	4,9	-25,8	3,5	63,9	1725,7
Антрацен	0,0	0,0		0,0	1,6		0,0	0,0	
4Н-Циклопента[def]фенантрен	54,3	9,6	-82,3	1,0	0,0	-100,0	0,0	0,0	
Флуорантен	3,3	0,0	-100,0	1,4	2,5	78,6	0,9	0,0	-100,0
Пирен	3,4	0,0	-100,0	2,1	2,0	-4,8	0,9	0,0	-100,0
Хризен	0,0	0,0		0,0	0,0		0,6	0,0	-100,0
2,3-Бензантрацен	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	
1,2-Бензантрацен	0,0	0,0		0,0	0,0		0,4	0,0	-100,0
Перилен	0,7	0,0	-100,0	0,0	0,0		0,0	0,0	
Бенз[а]пирен	1,5	5,5	266,7	0,3	0,0	-100,0	0,0	0,0	
Бенз[е]пирен	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	
Бенз[е]ацефенантилен	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	
Бензо[g,h,i]перилен	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	
ВСЕГО, нг/л	218,6	416,2	90,4	78,7	82,3	4,6	124,1	777,1	526,2

Критерий верности идентификации – значения индекса сходимости не менее 900 и совпадение индекса удерживания соединения в пределах 10 ед. Результаты анализов проб представлены в таблице: показано различие концентраций в стеклянной (С) и пластиковой (П) таре.

Проведенный анализ позволил оценить диапазон концентраций ПАУ, выделяемых ПЭТ-емкостями для исследуемых типов вод. Он максимален для пресного источника: 526 % прироста за счет нафталина и дибензтиофена.

Наши оценки возможности естественных группировок полиаренов в исследуемых водах с помощью статистического анализа указали на существования двух пулов ПАУ: 1) 2-3-кольцевые структуры с высокими показателями миграции (не только из ПЭТ-бутылок на техногенных искусственных барьерах, но и на природных геохимических барьерах и барьерах – границах): аценафтен, флуорен, фенантрен и антрацен; 2) 4-6-кольцевые ПАУ с пассивными миграционными свойствами на искусственных и на естественных барьерах.

Особняком выделяется двухкольцевой нафталин. Его повышенные концентрации и активность миграции связаны и с генезисом вод, и с возможностью миграции из ПЭТ-упаковок, что доказано рядом исследований. Эта тематика исследуется уже несколько десятилетий, одна из первых отечественных работ относится к 70-м гг. Более современные зарубежные публикации свидетельствуют о возможности наличия в ПЭТ нафталина (незначительное содержание в связи с жестким контролем при производстве материала, в том числе рециклированного). Производные нафталина в некоторых случаях используются как добавки для улучшения барьерных функций ПЭТ по отношению к углекислому газу [4, 9]. Вероятно, присутствие нафталина в пробах воды в ПЭТ-таре в концентрациях больших, чем в стеклянной, также может быть обусловлено миграцией из материала тары. Наиболее значительно в стеклянной и пластиковой таре различаются содержания азулена, аценафтена, бенз(а)пирена, дибензтиофена (пробы 1 и 2) и фенантрена. Содержания нафталина всегда оказывались выше в пластиковой таре, чем в стеклянной вследствие способа производства пластика. Ряд веществ, не обнаруженных в стеклянной таре, появлялся в пластиковой (азулен и антрацен в пробах 1 и 2, флуорен, дибензтиофен и фенантрен в пробе 3).

Обратная картина – поглощение ряда веществ пластиковой упаковкой.

Таким образом, относить все различия концентраций на качество пластика или приписывать однозначное «преимущество» при хранении вод в стеклянной таре, вероятно, не вполне правильно. Тем не менее, отбор проб вод в темное стекло в соответствии с действующими регламентами должен выполняться неукоснительно. Нежелательные последствия применения тех или иных материалов тары при хранении отобранных проб систематизированы в [8].

Анализ изменения качественного состава органических компонентов при хранении различных типов вод позволяет сделать ряд выводов относительно проведения аналитических исследований и организации хранения воды. С позиций неравновесной динамики ПАУ и другие компоненты воды усиливают фундаментальное свойство неравновесности водного раствора: при помещении воды в тару возникает новая геохимическая обстановка, с которой воды стремятся установить равновесие за счет обмена компонентами состава, в том числе ПАУ. Обмен ПАУ и другими органическими соединениями с материалом упаковки обусловлен в меньшей степени видом упаковки, но значительно сильнее – «агрессивностью» воды к таре.

Необходима корректировка регламента пробоотбора. Рекомендуется проведение параллельных определений с использованием стандартных образцов: происходит активное взаимодействие определенных полиаренов в ПЭТ-емкостях и в стекле в зависимости от химического состава вод.

Значительная проблема – отсутствие обоснованных нормативов содержания ПАУ в водах (включая минеральные и питьевые, поступающие в продажу). Продемонстрированный пример показал, что способ упаковки может коренным образом повлиять на состав разливаемых вод, вплоть до утраты потребительских свойств и приобретения опасных характеристик.

Отсутствие надежных методик определения концентраций ПАУ в воде во многом сдерживает обоснование их нормативных значений в сопредельных средах и построение кинетических моделей их трансформации при взаимодействии с компонентами природной среды.

Необходимо формировать отечественную систему показателей опасных уровней качества питьевых вод и рекомендации по идентификации источника загрязнения, в том числе регламентацию содержания ПАУ. Вместе с оценками растворенных форм ПАУ необходимо оценивать их концентрации во взвешенных формах и в системе «вода – породы – почвы». Это расширит информационный ресурс определения ПАУ, объяснит их генезис, повысит достоверность определения в водах различного состава и назначения.

Список литературы

1. Гарт А. и др. Бутилированная вода в Испании (миграция компонентов полимерной упаковки) // Упаковка. 2015. №. 3. С. 36-40.
2. Крылов В. А., Волкова В. В. Определение о-фталатов в воде с хромато-масспектрометрическим детектированием и концентрированием с ультразвуковым диспергированием экстрагента // Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. 2014. №. 1-1 (1). С. 119-125.
3. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н Майстренко, Н.А. Клюев. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 323с.
4. Beeva D. A., Borisov V. A., Mikitaev A. K., et al. Controlling the barrier properties of polyethylene terephthalate. A review. *International Polymer Science & Technology*. 2015, 42(7).
5. *Handbook of Water Analysis*, Ed. by Leo M. L. Nollet, New York, Basel, Marcel Dekker, Inc., 2000. С. 12-15.
6. Khaustov A., Redina M., Goryainov S. Migration of PAHs and Phthalates from Package Materials during Water Storage: Glass or Plastic? // *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2020. С. 1-13.
7. Nielsen D. M., Nielsen G. *The essential handbook of ground-water sampling*. – CRC Press, 2006.
8. Praxishilfe. Grundwasserprobenahme. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL, Bern. 2003: 82.
9. Shi Yu. et al., A polyester container with an improved gas barrier and a method for its manufacturer. Russian Patent No. 2394681, МПК С 08 G 63/78, С 08 L 67/02, publ. 20.07.2010.

СЕКЦИЯ 5. МЕТОДЫ БИОИНДИКАЦИИ И БИОТЕСТИРОВАНИЯ В МОНИТОРИНГЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

АДАПТАЦИЯ ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ *UNIONIDAE* В АРКТИЧЕСКОМ ВОДОЕМЕ

Н.К. Алексеева^{1), 2)}, А.Н. Шаров^{3), 4)}, И.В. Федорова⁴⁾, С.В. Холодкевич^{3), 4)}

¹⁾Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт,
Санкт-Петербург, Россия, Natalya.msk15@gmail.com

²⁾Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука,
Новосибирск, Россия

³⁾Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург, Россия, a.n.sharov@spbu.ru, s.kholodkevich@spbu.ru

⁴⁾Санкт-Петербургский государственный институт, Санкт-Петербург,
Россия, i.fedorova@spbu.ru

Пресноводные двустворчатые моллюски играют существенную роль в экосистемах внутренних водоемов, составляя одну из групп беспозвоночных, часто доминирующих по биомассе. Ареал распространения моллюсков *Unio pictorum* (перловицы) (Linnæus, 1758) охватывает Среднюю и Северную Европу, европейскую часть России и Западную Сибирь. Сведений о нахождении унионид (перловиц) в водоемах Кольского полуострова не было до 2011 г. В районе водосбросного канала КАЭС в 2011 г. впервые обнаружена популяция крупных двустворчатых моллюсков *Anodonta sp.* (беззубки) [1]. Вероятно, беззубка в оз. Имандра была занесена с рыбопосадочным материалом из садкового форелевого хозяйства, расположенного рядом с каналом. Раковины *Anodonta sp.* (беззубки) обнаружены в бентосных пробах в районе подводящего канала, а такжана берегах островов в Бабинской и Йокостровской Имандре, что косвенно может свидетельствовать о распространении вида по акватории озера [2].

Двустворчатые моллюски как *Unio pictorum* (перловицы), так и *Anodonta sp.* (беззубки) широко распространены в Невской губе и восточной части Финского залива Балтийского моря [7]. Наиболее массовое их скопление обнаружено в районе парка «Дубки» (г. Сестрорецк).

Изучение особенности частоты сердечных сокращений и анализ физиологического состояния двустворчатых моллюсков при функциональной нагрузке позволили разработать метод для диагностики ранних признаков ухудшения состояния отдельных организмов и их популяций [4]. В основе метода лежит время восстановления частоты сердечных сокращений (ЧСС) животных и вариабельность кардиоритма как показатели адаптивности сердечно-сосудистой системы к нагрузкам предложены в качестве новых физиологических биомаркеров, позволяющих ранжировать экологическое качество акватории, в которых обитают гидробионты.

Подобные эксперименты по выявлению адаптации пресноводных двухстворчатых моллюсков инвазивным способом не проводились. Несколько

схожие эксперименты осуществлялись с мидиями (*Mytilus trossulus*) для оценки воздействия загрязнения в двух прибрежных районах Балтийского моря Швеции с использованием садков, в основе которого был мультибиомаркерный подход, включающий регистрацию ЧСС у мидий [9].

Целью работы было оценить, насколько изменится физиологическое состояние (здоровье) моллюсков после длительного пребывания в арктическом водоеме – месте, не характерном для их распространения.

Для проведения исследования по выявлению адаптации двухстворчатых моллюсков в арктическом водоеме использовался садковый метод. Эксперимент заключался в перенесении пресноводных моллюсков из постоянного места обитания (Финского залива) в другую, нехарактерную для этого вида моллюсков, зону обитания в садке (Кольский п-ов, оз. Имандра). После длительной экспозиции (более 90 дней) было проведено сравнение здоровья моллюсков до проведения настоящего эксперимента и после.

В исследовании функционального состояния моллюсков использовался лазерный волоконно-оптический 8-канальный фотоплетизмограф (ЛФОФ), который обеспечивал одновременную регистрацию кардиоритма для восьми моллюсков.

Для регистрации ЧСС тестируемых моллюсков с внешней стороны их жесткого наружного покрова (без его повреждения), над местом расположения сердца, приклеивали специальный миниатюрный держатель, в котором фиксировали волоконно-оптический датчик (общий вес не превышал 2 г). Разработанный инструментальный метод и аппаратное обеспечение позволили регистрировать и анализировать в режиме on-line сократительную активность сердца (кардиоактивность) животного [8].

Моллюски для эксперимента были собраны в июне 2019 г. на мелководье в акватории Курортного района (г. Сестрорецк, Парк «Дубки» 60.089618° с. ш., 29.918753° в. д.) восточной части Финского залива. Всего было собрано 20 экземпляров перловиц *U. pictorum* одинакового размера 70–80 мм. Моллюски были разделены на две равные группы по 10 экземпляров каждого вида: первая – исследовалась сразу в лаборатории для установления фоновых значений, вторая – транспортировалась в пластиковом изотермическом контейнере в течении суток на оз. Имандра (Кольский полуостров), где была помещена в садке на глубине 4 м в районе Комплексного мониторингового полигона (67.599104° с. ш., 32.998752° в. д.) Кольского научного центра РАН (КМП КНЦ РАН). До начала экспериментов моллюсков второй группы акклиматизировали к лабораторным условиям в течение суток. В лабораторных условиях использовалась природная вода из водоема пребывания исследуемых моллюсков (оз. Имандра). Температура воды в аквариуме была близкой к температуре в момент вылова (15-17°C) моллюсков перед тестированием.

Критерием завершения акклиматизации было постоянство ЧСС, характерной для моллюсков данного размера при данной температуре воды.

Для каждого моллюска время восстановления $T_{\text{восст}}$ кардиоактивности рассчитывалось индивидуально в исследуемой группе с последующим вычислением среднего значения и ошибки среднего ($M \pm m$).

Сравнение выборок осуществляли по U критерию Манна-Уитни (Statistica 10) при уровне статистической значимости $p = 0.05$.

Частота сердечных сокращений моллюсков, отловленных в Финском заливе, в ходе наших экспериментов изменялась от 5 до 40 уд./мин. Средняя ЧСС *U. pictorum* составляла 25 ± 3 уд./мин при температуре воды 20°C . Время восстановления ЧСС ($T_{\text{восст}}$) после функциональной нагрузки у перловиц составило 57 ± 5 мин. При транспортировке моллюсков из Финского залива в оз. Имандра никто из животных не погиб, также, как и при экспозиции в течение трех месяцев в садке в прибрежной зоне оз. Имандра.

На рисунке 1 представлен график частоты сердечных сокращений у моллюсков *U. pictorum* (перловицы) с наиболее репрезентативными данными, на котором отчетливо прослеживается стрессовый период длительностью 60 мин. (с 9:00 до 10:00 часов). Кардиоритм заметно восстанавливается относительно фоновых значений.

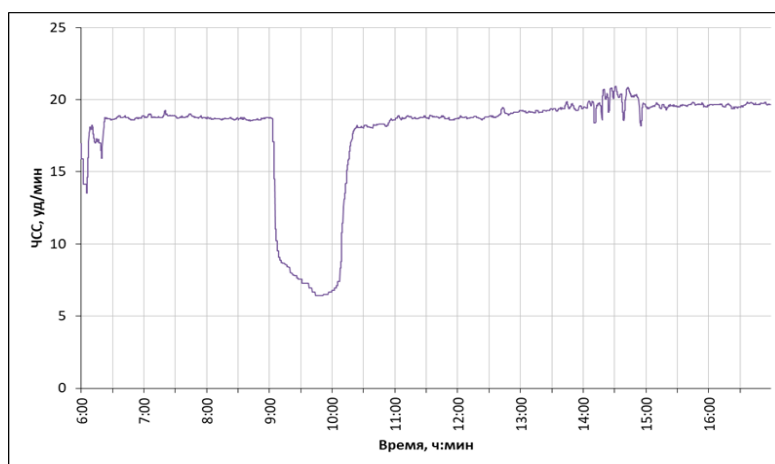


Рисунок 1 – Пример изменения ЧСС при тестировании моллюска

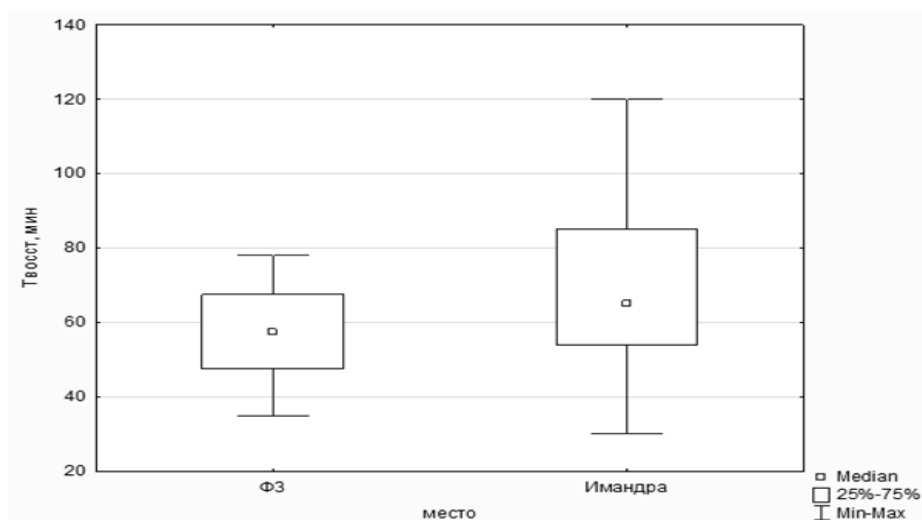


Рисунок 2 – Средние значения времени восстановления ЧСС ($T_{\text{восст}}$) *U. pictorum* (перловицы) до и после 3-х месячной экспозиции в оз. Имандра. Слева – Финский залив (ФЗ), справа – оз. Имандра

Фоновые значения кардиоактивности *U. pictorum* (перловиц) после 3-х месячной экспозиции в оз. Имандра составляли 16 ± 2 уд./мин при температуре воды $16 \text{ }^\circ\text{C}$. Среднее значение времени восстановления кардиоактивности ($T_{\text{восст}}$) до фоновых значений ЧСС после перемещения моллюсков в оз. Имандра и экспонирования в новых условиях в течение 3 месяцев составил 70 ± 10 мин (рисунок 2).

Среднее значение времени восстановления частоты сердечных сокращений ($T_{\text{восст}}$) после экспонирования в новых условиях в арктическом озере (Группа 2) в течение 3-х месяцев увеличилось по сравнению с аналогичным показателем у Группы 1, которых сразу протестировали, информация представлена в таблице.

Таблица – Показатели кардиоактивности исследованных моллюсков
U. pictorum

	ЧСС, уд./мин	$T_{\text{восст}}$, мин
Группа 1 (Финский залив)	25 ± 3	57 ± 5
Группа 2 (оз. Имандра)	16 ± 2	70 ± 10

Соленость воды восточной части Финского залива лимитирует распространение перловиц. Западная граница их распространения проходит по 29.4° в. д. и соответствует солености воды $1,5\text{--}2 \text{ }^\circ\text{‰}$ [7]. Северная граница ареала исследуемых моллюсков европейской части России достигает территории центральной Карелии [3]. Ограничение распространения моллюсков данных видов на север очевидно связано с низкой минерализацией воды в северных водоемах. Развитие моллюсков ограничено при недостатке кальция, участвующего помимо осморегуляции еще в построении их наружного скелета [6]. Изменение климата и антропогенное загрязнение может приводить к повышению минерализации воды и созданию благоприятных условий для расширения ареала распространения моллюсков на север.

ЧСС и время восстановления кардиоритма ($T_{\text{восст}}$), отловленных в Финском заливе моллюсков, были схожими с данными более ранних исследований в этом районе [5, 4, 8]. Значения данного показателя свидетельствуют о хорошем состоянии животных и соответствуют благоприятному экологическому статусу акватории их обитания [4].

Фоновые средние значения частоты сердечных сокращений у второй группы двухстворчатых пресноводных моллюсков *U. pictorum* в полтора раза меньше (16 ± 2 уд./мин) по сравнению с фоновыми значениями у первой группы моллюсков, выловленных из Финского залива (25 ± 3 уд./мин).

Время восстановления до фонового значения ЧСС после функциональной нагрузки у второй группы перловиц после трехмесячной экспозиции увеличилось до 70 ± 10 минут, когда в Финском заливе время восстановления данного показателя составляло до 57 ± 5 минут.

После пребывания моллюсков в садке в оз. Имандра, показатель дисперсии времени восстановления ($T_{\text{восст}}$) заметно увеличился, что косвенно может свидетельствовать о некотором ухудшении физиологического состояния испытуемых (рисунок 2).

Проведенные исследования показали, что физиологическое состояние моллюсков после длительного пребывания в арктическом водоеме – месте, не характерном для их распространения, изменилось не существенно. Можно предположить, что, по крайней мере, взрослые моллюски *Unio pictorum* (перловицы), попав в более пресный и холодный водоем оз. Имандра, смогут там существовать. Ранее это было маловероятно. Однако, в настоящее время в связи с изменением климата, эвтрофированием оз. Имандра и продолжающимся антропогенным загрязнением, инвазия *Unionidae* вполне возможна.

Список литературы

1. Валькова С.А., Кашулин Н.А. Особенности структуры и функционирования бентосных сообществ в условиях теплового загрязнения // Труды Кольского научного центра РАН: прикладная экология Севера. 2013. №3 (16). С. 94-103.
2. Денисов Д.Б., Валькова С.А., Терентьев П.М., Сандимиров С.С., Вандыш О.И. Современное состояние экосистемы оз. Имандра в зоне влияния Кольской АЭС (Мурманская область) // Вода: химия и экология. 2017. № 6 (108). С. 41-51.
3. Зотин А. А. Малакофауна заповедника «Кивач» // Труды Карельского научного центра РАН. № 4. 2017. С. 62-71.
4. Холодкевич С., Кузнецова Т., Трусевич В., Донченко В. Здоровье среды определяют моллюски. Система оценки качества воды на основе физиологических и поведенческих биомаркеров бентосных беспозвоночных и ее применение в биомониторинге природных и сточных вод // Вода Magazine. 2011. № 5(45). С. 40-43.
5. Шаров А.Н., Холодкевич С.В. О некоторых особенностях использования пресноводных двустворчатых моллюсков при проведении экотоксикологических исследований на основе мониторинга их кардиоритма волоконно-оптическим методом // Принципы экологии. 2015. Т. 4. № 2. С. 23-30.
6. Шкорбатов Г.Л. Методы изучения двустворчатых моллюсков. Л.: Зоологический институт АН СССР, 1990. 205 с.
7. Экосистема эстуария реки Невы: биологическое разнообразие и экологические проблемы. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. 477 с.
8. Kholodkevich S.V., Ivanov A.V., Kurakin A.S., Kornienko E.L., Fedotov V.P. Real time biomonitoring of surface water toxicity level at water supply stations // J. Environ. Bioindicators. 2008. V. 3. № 1. P. 23-34.
9. Turja, R.; Höher, N.; Snoeijjs, P.; Baršienė, J.; Butrimavičienė, L.; Kuznetsova, T.; Kholodkevich, S.V.; Devier, M.-H.; Budzinski, H.; Lehtonen, K.K. A multibiomarker approach to the assessment of pollution impacts in two Baltic Sea coastal areas in Sweden using caged mussels (*Mytilus trossulus*). Science of the Total Environment. 2014, v. 473-474, P. 398-409.

СЕЗОННОЕ АЛЬГОТЕСТИРОВАНИЕ ВОДЫ НИЖНЕГО УЧАСТКА Р.ДОН

Е.Н. Бакаева^{1), 2), 3)}, М.А. Аль-Гиззи^{1), 2), 3)}, М.Н. Тарадайко^{1), 2), 3)}

¹⁾ Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, rotaria@mail.ru

²⁾ Институт водных проблем РАН, Ростов-на-Дону, marusi@mail.ru

³⁾ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, miroojabasb@gmail.com

Токсичность поверхностных вод, связанная с поступлением в водные объекты потоков воды с прилегающих территорий, недостаточно очищенных промышленных и коммунальных сточных вод предприятий, является важным элементом мониторинга загрязнения окружающей среды.

Оценка биологических эффектов влияния загрязненных поверхностных вод с помощью быстрого, чувствительного и экономически эффективного метода позволяет получать конкретную информацию об оценке их экотоксичности. Короткий жизненный цикл, быстрые изменения метаболической активности микроводорослей (т. *Algae*) обусловили широкое применение их в качестве тест-объектов при оценке токсичности поверхностных вод методом биотестирования.

Цель работы заключалась в изучении сезонной динамики токсичности воды участка реки Дон методом биотестирования с использованием микроводоросли *Chlorella vulgaris*.

Исследуемая область реки Дон охватывала участок в пределах г. Ростов-на-Дону. Исследовано 8 точек из 4-х створов реки Дон, соответствующих наблюдательной сети Росгидромета (рисунок 1): 1 – 1 км выше протоки Аксай; 2 – на уровне нового водозабора; 3 – 0,5 км ниже впадения р. Темерник (горизонт 0,3 м); 4 – 0,5 км ниже впадения р. Темерник (горизонт 7,5 м); 5-8 – 0,5 км ниже водосброса на разных горизонтах. Отбор проб воды проводился регулярно ежемесячно в весенний, летний и осенний сезоны 2019 года.

Отбор проб и исследования токсичности речной воды проводили с использованием метода биотестирования, установленного нормативными документами Росгидромета [2, 3]. Пробы воды были отобраны сотрудниками Донской устьевой станцией. Биотестовые эксперименты по оценке токсичности проб осуществляли в лаборатории экспериментальной гидрохимии Гидрохимического института. В качестве тест-объекта был использован представитель альгоценозов - зеленая микроводоросль *Chlorella vulgaris*. Маточную культуру микроводорослей поддерживали в культиваторах КВМ-05. В эксперименте использовали культуру *Chlorella vulgaris*, находящуюся в стадии экспоненциального роста. В ходе биотестирования определяли изменение интенсивности размножения культуры *Chlorella vulgaris* под воздействием тестируемой речной воды по сравнению с контролем. Тест-показателем служил темп роста культуры, выражаемый коэффициентом прироста роста численности микроводорослей (КП). Изменение численности микроводорослей учитывали посредством микроскопирования через 24, 48 и 72 часа экспозиции. Биотестирование проводили в двух сериях: опытной и контрольной. Каждый образец тестировали в трёхкратной повторности. В

качестве контроля использовали подготовленную фильтрованием через обратный осмос водопроводную воду.

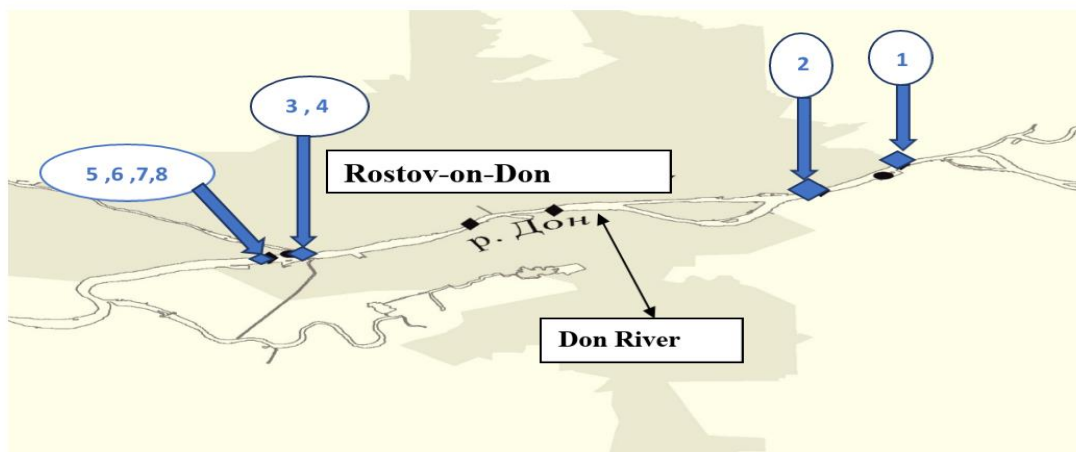


Рисунок 1 – Карта-схема точек отбора проб воды

Для окончательной оценки токсичности тестируемой воды рассчитывали отклонения коэффициента прироста численности микроводорослей клеток опытной серии от контрольной [2].

Критерием токсического эффекта было отклонение на 25 % и более коэффициента прироста численности микроводорослей в тестируемой воде по сравнению с контролем в сопряжении со временем биотестового эксперимента. Острый токсический эффект (ОТД) оценивали во время кратковременного биотестирования в течение 24 часов, подострый токсический эффект (ПОТД) в течение 72 часов.

Отклонение значений коэффициента прироста численности микроводорослей от контрольной серии имело значения со знаком плюс или минус. Отклонения в направлении снижения численности указывали на ингибирующее воздействие тестируемой воды на микроводоросли, в направлении увеличения - на стимулирующее действие загрязняющих веществ, содержащихся в тестируемой воде.

Стандартная экспозиция в биотестах с учетом ростовых тест-показателей микроводорослей составляет 72-96 часов. Важно было в биотестовом эксперименте проследить динамику отклика микроводорослей в диапазоне экспозиции.

Отклик микроводорослевого тест-объекта через 24 часа экспозиции представлен на рисунке 2. Ранний первый отклик микроводорослей через односуточное нахождение в тестируемой воде показал стимулирующее действие донской воды весной с токсическим действием только в створах 4 (ниже впадения р. Темерник) и 8 (ниже водосброса), который сохранился и летом, и осенью. В то время как остальные летние и осенние пробы были отмечены угнетающим действием тестируемой воды на развитие микроводорослей. Тем не менее, отклик микроводорослей не укладывался в критерии токсичности.

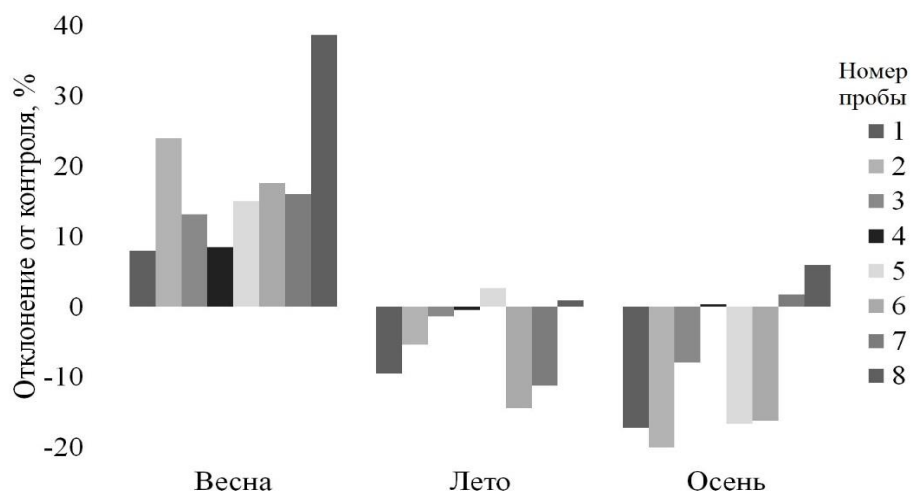


Рисунок 2 – Отклонение коэффициента прироста численности *Chlorella vulgaris* через 24 часа экспозиции

После двухсуточной адаптации в весенней воде микроводоросли проявили противоположную реакцию. В большинстве створов отмечено явно угнетающее действие тестируемой воды (рисунок 3). Тем не менее, критических значений тест-показателя не выявлено. Осенние пробы усилили токсическое действие, особенно в створах 2, 5, 7 (водозабор, и водосброс), в которых отклонение от контрольной серии превысило 25%.

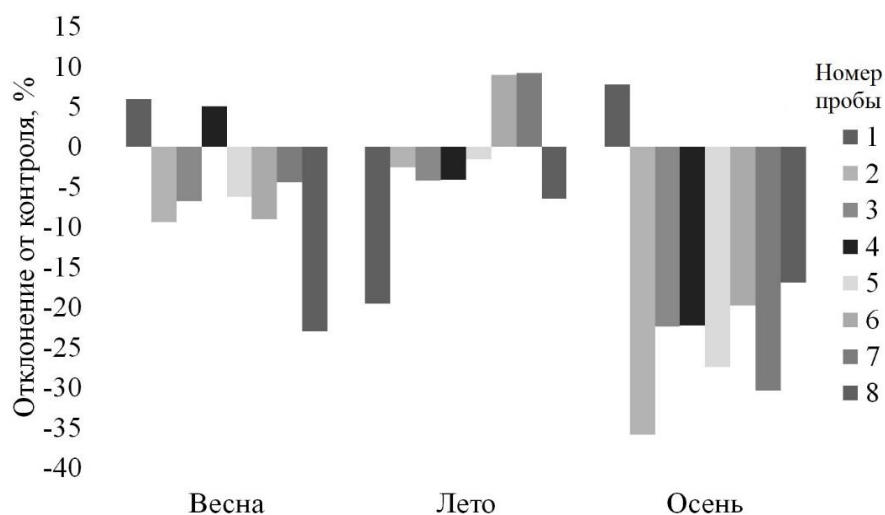


Рисунок 3 – Отклонение коэффициента прироста численности *Chlorella vulgaris* через 48 часов экспозиции

Во все три сезона после трёхсуточной экспозиции культура микроводоросли проявляла негативный отклик на действие всех тестируемых проб воды (рисунок 4), который позволил оценить действие тестируемых проб воды согласно [2] как оказывающие подострое токсическое действие.

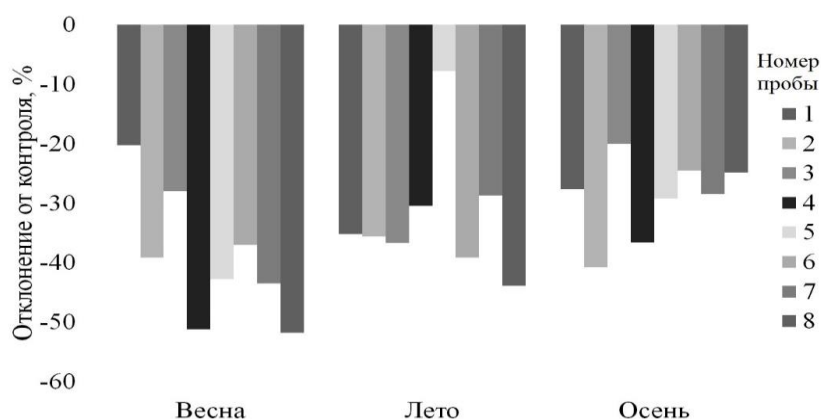


Рисунок 4 – Отклонение коэффициента прироста численности *Chlorella vulgaris* через 72 часа экспозиции

Весной самые высокие значения отклонения коэффициента прироста микроводорослей сохранились в тех же створах, что и после суточной экспозиции: в створе 4 (ниже впадения р. Темерник) и 8 (ниже водосброса). Связано это с влиянием впадающих в Дон загрязнённых вод реки Темерник и, вероятно, с недостаточно очищенными сбрасываемыми водами.

Анализ результатов биотестирования показал, что культура *Chlorella vulgaris* была очень чувствительна к донской воде. В течение сезонного исследования темпы роста численности клеток микроводоросли *Chlorella vulgaris* были сопоставимы.

Экспозиция биотестового эксперимента существенно влияет на отклик культуры микроводорослей. В первые сутки выявлено разнонаправленное действие в весенних и летне-осенних пробах: весной обнаружена стимуляция, летом и осенью – угнетение микроводорослей, острое токсическое действие обнаружено только в двух створах: ниже впадения р. Темерник (4) и ниже водосброса (8).

В течение первых двух суток за счёт высокой скорости размножения микроводорослей, дающей до десятка поколений в сутки, происходит адаптация взятой в эксперимент культуры.

В целом донская вода всех створов исследуемого участка реки Дон во все сезоны оказывала подострое токсическое действие.

Список литературы

1. Бакаева Е.Н., Тарадайко М.Н., Игнатова Н.А., Давыдова Н.С. Экоотоксичность воды устьевого участка р. Дон по набору биотестов // Биоресурсы и среда обитания. 2019. Т. 2. № 4. С. 38-47.
2. Р 52.24.690-2006. Оценка токсического загрязнения вод водотоков и водоёмов различной солёности в зоне смешения речных и морских вод методами биотестирования. Ростов-на-Дону, ФГБУ «ГХИ» Росгидромета, 2006. 23 с.
3. Р 52.24.808-2014. Оценка токсичности поверхностных вод суши методом биотестирования с использованием хлорофилла *a*. Ростов-на-Дону, ФГБУ «ГХИ» Росгидромета, 2014. 23 с.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИНАМИКА ТОКСИЧНОСТИ ВОДЫ НИЖНЕГО УЧАСТКА Р. ДОН В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД ПО ДАННЫМ БИОТЕСТА НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ МИКРОВОДОРОСЛИ

Е.Н. Бакаева^{1), 2), 3)}, М.Н. Тарадайко^{1), 2), 3)}

¹⁾Гидрохимический институт Росгидромета, Ростов-на-Дону, rotaria@mail.ru

²⁾Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, tagusi_2010@mail.ru

³⁾Институт водных проблем РАН, Гидрохимический отдел, Ростов-на-Дону

Особенностью нижнего участка Дона является большое количество водопользователей. Река служит источником питьевой воды для населения, используется в производстве, для орошения, акватория судоходна большую часть года, кроме того, река выполняет свою главную функцию – экосистемную, служит местом естественного обитания представителей ихтиофауны и других гидробионтов.

Рыбохозяйственное значение реки, использование как источника питьевого водоснабжения для множества населенных пунктов, а также ценность как уникального природного объекта, подлежащего охране, обуславливают необходимость контроля качества воды в реке, включая оценку токсичности, проявление которой сигнализирует о снижении пригодности природной воды для обитания живых организмов. Оценка токсичности проводят методом биотестирования, задачей которого является экологическая интерпретация воздействия комплекса химических веществ, присутствующих в компонентах экосистемы, на живые организмы. Изучению токсичности нижнего участка р. Дон посвящён ряд работ [1-4]. Для получения информации об экотоксичности – то есть токсичности в отношении обитателей водной экосистемы, биотестирование необходимо проводить с тест-объектами, представляющими различные трофические уровни гидробиоты.

В данной работе рассмотрены результаты исследования токсичности воды нижнего участка р. Дон с применением одного из современных инструментов экотоксикологического мониторинга – биотеста на основе микроводоросли *Chlorella vulgaris* и тест-показателя оптической плотности суспензии культуры.

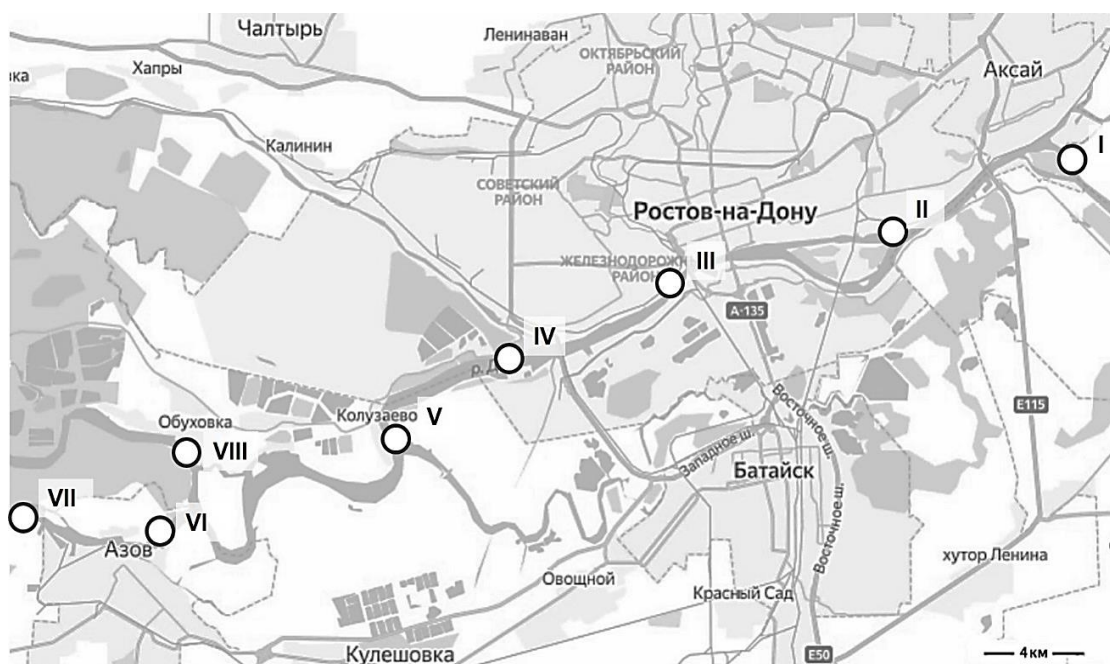
Цель работы – изучить пространственное изменение токсичности воды нижнего участка р. Дон в летний сезон методом биотестирования по тест-показателю оптической плотности культуры микроводоросли *Chlorella vulgaris*.

Район исследования простирался от места выше впадения протоки Аксай в основное русло р. Дон и до участка водосброса г. Азов и хут. Дугино, расположенных на берегах рукавов, образующих дельту Дона.

Пробы воды отбирали летом 2019 г. ежемесячно в восьми створах р. Дон, расположение которых отмечено на рисунке 1. Согласно общепринятой методике было отобрано 17 образцов воды для биотестирования: в четырех створах (III, IV, VII и VIII) на стрежне водотока из двух горизонтов – поверхностного - 0,3 м и глубокого: 7,5; 5; 7,5; 4,5 м для каждого створа соответственно; в местах ниже сброса очищенных сточных вод г. Ростов-на-

Дону и г. Азов (IV и VIII) – по трем вертикалям: 0,1, 0,5 и 0,9; в остальных створах – только из поверхностного слоя воды 0,3 м.

Информацию о токсичности получали на основе изменения роста численности клеток культуры микроводоросли *Chlorella vulgaris*, регистрируемого посредством определения оптической плотности суспензии клеток согласно методике [5] с использованием современной приборной базы. Токсическое действие тестируемой воды проявлялось как в виде угнетающего, так и стимулирующего действия на культуру микроводоросли. Критерием токсичности служили значения отклонений оптической плотности микроводорослей тестируемых проб от контроля менее минус 20 % и более 30 %.



Условные обозначения: I – створ на 1 км ниже впадения пр. Аксай в р. Дон, II – водозабор г. Ростов-на-Дону, III – 0,5 км ниже впадения р. Темерник в Р. Дон, IV – 0,5 км ниже водосброса г. Ростов-на-Дону, V – 0,5 км ниже хут. Колузаево, VI – водозабор г. Азов, VII – 0,5 км ниже водосброса г. Азов, VIII – 0,5 км выше хут. Дугино

Рисунок 1 – Карта-схема расположения створов отбора пробы воды в нижнем течении р. Дон

Согласно полученным данным на исследуемом участке реки выделены створы, в которых вода поверхностных горизонтов проявляла токсическое действие (ТД). В июне ТД было отмечено близ хутора Дугино (VIII) и проявлялось в виде угнетения роста численности клеток микроводоросли (рисунок 2). Также угнетающим, но в меньшей степени и не токсичным было действие пробы воды, отобранной выше впадения протоки Аксай (I) и незначительное – в пробах из всех остальных створов, исключая место водосброса г. Ростов-на-Дону.

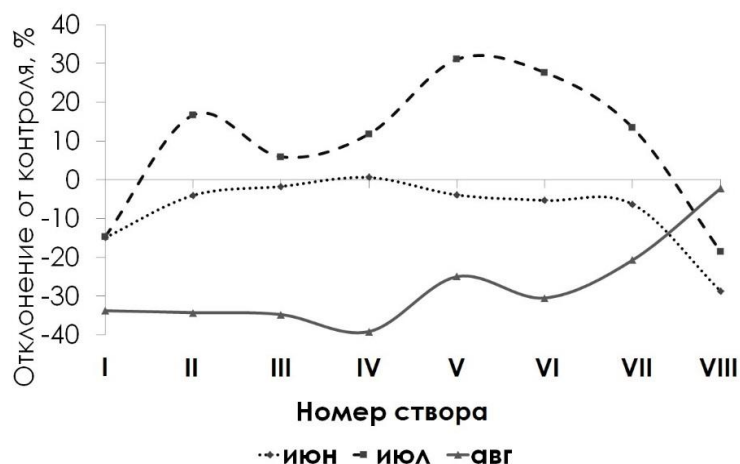


Рисунок 2 – Пространственная изменчивость воздействия воды поверхностного горизонта (0,3 м) нижнего участка р. Дон по оптической плотности микроводоросли *Chlorella vulgaris*

В июле ТД было выявлено только в пробе поверхностного горизонта из створа ниже хутора Колузаево и выражалось в стимуляции прироста микроводоросли. Умеренное угнетающее воздействие отмечалось в пробах у хут. Дугино и близ протоки Аксай. В остальных створах вода проявляла действие, активизирующее прирост тест-культуры.

Обстановка изменилась в августе: вода большинства створов проявляла токсическое угнетающее действие на автотрофный тест-объект. Напряженная по токсичности обстановка наблюдалась от места впадения протоки Аксай и до водосброса г. Азов. Большой по выраженности токсичностью воды характеризовался створ на 0,5 км ниже водосброса Ростова-на-Дону (IV).

Рассмотрим влияние воды из разных вертикалей на участках ниже водосбросов (IV, VII). Отмечено, что в июне и в июле действие воды, отобранной по вертикали 0,9, было угнетающим (рисунок 3). Как токсическое оно характеризовалось лишь в месте ниже водосброса г. Азов. В августе вода поверхностного слоя, отобранная во всех вертикалях обоих створов, подавляла прирост микроводоросли, но отобранные именно на стрежне реки пробы воды были токсичными.

В дельте Дона выше хут. Дугино (VIII) токсическое действие воды выявлено, как в поверхностных, так и в глубоких горизонтах в первые два летних месяца. Вода глубоких горизонтов створов III, IV, VII, оказывала угнетающее действие на развитие микроводорослевого тест-объекта преимущественно в августе (рисунок 4), вода поверхностных горизонтов этих створов характеризовалась как токсичная.

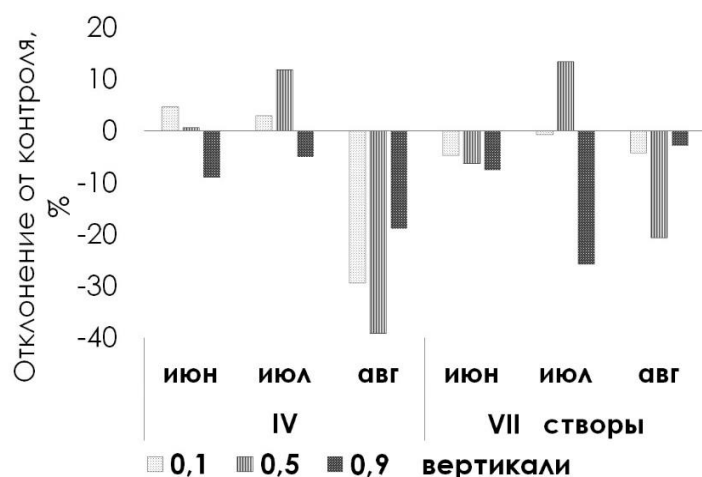


Рисунок 3 – Влияние воды поверхностного горизонта из разных вертикалей р. Дон на участках водосброса городов Ростов-на-Дону и Азов по оптической плотности микроводоросли *Chlorella vulgaris*

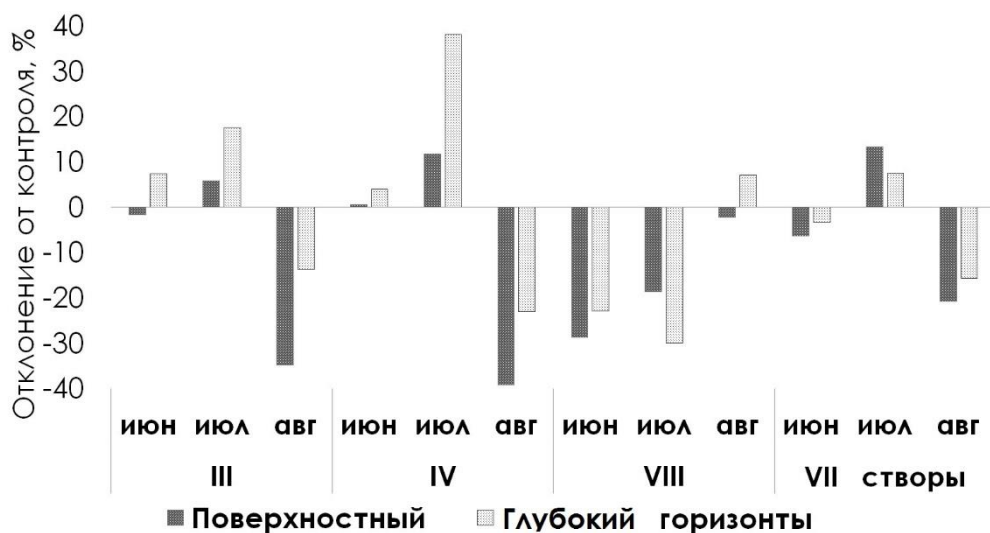


Рисунок 4 – Влияние воды нижнего участка р. Дон поверхностных и глубоких горизонтов по оптической плотности микроводоросли *Chlorella vulgaris*

Токсичность речной воды связана с её химическим составом. Для нижнего участка р. Дон характерно относительно высокое загрязнение речной воды [6]. Так, в донской воде на участке в пределах города Ростов-на-Дону и рукаве Большая Каланча выше хутора Дугино отмечается повышенное содержание металлов. Регулярно выявляется превышение концентрации меди до 2,6 ПДК, цинка - до 1,8 ПДК, железа - до 1,6 ПДК. Кроме того, часто повышено содержание нефтепродуктов, сульфатов, нитритного азота. Это, несомненно, обуславливает токсическое действие тестируемой воды на культуру микроводоросли *Chlorella vulgaris*.

В пространственном отношении выявлена связь более высокой токсичности воды с антропогенно напряжёнными участкам городов – водосбросами, также в районах хуторов Колузаево, Дугино, Отмечено как

угнетающее действие воды на микроводорослевый тест-объект, так и стимулирующее.

Во временном аспекте прослеживалось усиление токсичности воды от июня к августу (и в поверхностных, и в глубоких горизонтах), причём в последний месяц лета она выявлялась даже в районах водозабора городов Ростов-на-Дону и Азов.

В целом действие тестируемых проб донской воды в июне было близким к контролю, в июле - стимулирующим, в августе стало угнетающим.

Доля токсичных из числа всех исследованных в июне проб составила всего 11,8 %, в июле возросла до 29,4 %, в августе составила более половины - 52,9 %.

Авторы искренне благодарят сотрудников Донской устьевой станции за помощь в отборе и транспортировке проб для проведения данного исследования.

Список литературы

1. Бакаева Е.Н., Никаноров А.М., Игнатова Н.А. Анализ токсичности поверхностных вод бассейна нижнего Дона в черте г. Ростов-на-Дону по многолетним данным биотестирования // Водные ресурсы. 2015. Т. 42. №1. С. 63-70.

2. Бакаева Е.Н., Игнатова Н.А. Эколого-токсикологическое состояние нижнего течения р. Дон // Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы // Матер. III всерос. конф. по водной токсикологии, 11-16 ноября 2008. Борок: ООО «Ярославский двор», 2008. С. 193-197.

3. Игнатова Н.А. Оценка токсичности вод и донных отложений антропогенно загрязнённых экосистем методом биотестирования (на примере бассейна Нижнего Дона). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Ростов-на-Дону. 2009. 24 с.

4. Бакаева Е.Н., Тарадайко М.Н., Игнатова Н.А., Давыдова Н.С. Экоотоксичность воды устьевого участка р. Дон по набору биотестов // Биоресурсы и среда обитания. 2019. Том 2. № 4. С. 38-47.

5. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 ПНД Ф Т 16.1:2:2.3:3.7-04 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. 36 с.

6. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2018 году». Ростов-на-Дону: Минприроды РО, 2019. 370 с.

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТРАНСГРАНИЧНЫХ УЧАСТКОВ ВОДОТОКОВ

Е.П. Богодяж¹⁾, Г.М. Тищиков²⁾, А.П. Станкевич²⁾

¹⁾ *Республиканский центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды, Минск, 81278@mail.ru*

²⁾ *Центральный научно-исследовательский центр комплексного использования водных ресурсов, Минск, aps_stankevich@mail.ru*

Оценка качества поверхностных вод в Беларуси в настоящее время основана, в первую очередь, на концепции сравнения с предельно допустимыми концентрациями химических веществ, а при оценках, основанных на показателях целей устойчивого развития, на подходе Водной рамочной директивы, то есть на концепции сравнения с эталоном либо референтными условиями. Современная методология отбора, таксономического определения и анализа по гидробиологическим показателям основана на классических биоиндикационных методах и требует длительного времени и высокого уровня подготовки специалистов. Для оперативной интегральной оценки суммарного токсического загрязнения поверхностных вод рекомендуется внедрить практику мониторинга поверхностных вод методы биотестирования.

Для разработки таких предложений по совершенствованию системы и технологии мониторинга на трансграничных с Российской Федерацией участках рек в рамках программы Союзного государства «Развитие системы гидрометеорологической безопасности Союзного государства» на 2017-2021 годы проводятся научные и экспериментальные исследования, которые позволят разработать в том числе рекомендации по применению методик биотестирования на гидробионтах.

Токсичность является биологической характеристикой и для ее оценки используют живые организмы. Соответственно появляется возможность оценить влияние загрязняющих веществ на биоту [1]. Информация, полученная методами биотестирования, является интегральной и отражает весь спектр свойств испытываемой среды с позиции восприятия ее живым объектом. Физико-химические методы оценивают валовое содержание загрязняющих веществ, в то же время биотестовые методы позволяют обнаружить физиологически активные формы соединений, которые существенно влияют на живой организм.

При анализе перспектив использования экотоксикологических методов, применяемых для интегральной оценки токсичности природной среды, особое внимание уделялось возможности использования в практике трансграничного мониторинга методик по оценке токсичности донных отложений, которые, депонируя поллютанты, являются индикаторами уровня суммарной антропогенной нагрузки за длительный период времени, фиксируя в том числе возможные залповые сбросы загрязняющих веществ.

Биотестирование донных отложений проводится для решения следующих задач [2]:

- идентификации наличия и степени токсичности отобранной пробы донных отложений;
- определения уровня токсического загрязнения донных отложений, идентификации участков с наиболее высоким содержанием токсичных загрязняющих веществ, а также для разработки методов оценки степени воздействия источников загрязнения;
- разработки методов оценки уровня токсического загрязнения экосистем водного объекта, которая определяется путем использования биотестирования донных отложений и речной воды.

Биотестирование донных отложений позволяет оценить интегральную токсичность, которую оказывают загрязненные донные отложения. Биотестирование не позволяет определить полный перечень загрязняющих веществ и их концентрации, но дает возможность получить интегральную оценку воздействия всех загрязняющих веществ на живые организмы [3].

Использование методов биотестирования для определения качества донных отложений является достаточно сложной задачей, методическая база которой находится в процессе формирования. Методы, используемые при биотестировании донных отложений, коррелируют с методами биотестирования, используемыми для речных вод. В то же время следует отметить и существенные отличия.

При исследовании донных отложений наиболее часто практикуется анализ экстрактов, поскольку это направление основано на достаточно хорошо разработанной базе биотестирования сточных и природных вод с использованием стандартных тест-объектов: дафний, цериодафний, водорослей, парамеций, коловраток, рыб и др. Вместе с тем, результаты анализа экстрактов не обеспечивают достаточную репрезентативность информации о токсичности донных отложений в связи с проблемами изменения их исходной токсичности, возникающей на этапе пробоподготовки.

Наиболее приемлемым методическим подходом, обеспечивающим объективную оценку загрязненности донных отложений токсическими химическими веществами, является анализ необработанной (нативной) пробы грунта. В качестве биотеста используются представители донных биоценозов – макрозообентос. Наиболее проработанными видами зообентоса для Беларуси являются личинки водных насекомых комаров-звонцов (*Chironomidae*).

Предпочтительно использовать представителей природных (аборигенных) популяций данного водного объекта, отобранных на не подверженных антропогенной нагрузке участках трансграничных водотоков. Биотестирование с использованием природных популяций представляет собой более трудоемкий процесс, но дает репрезентативную и более объективную оценку токсического загрязнения водного объекта [4].

В рамках экспериментальных исследований проведен отбор проб донных отложений трансграничных участков водотоков бассейнов рек Днепр и Западная Двина, а также проб воды (речной и колодезной воды, используемой для лабораторного эксперимента в соответствии с методикой биотестирования). В лабораторных условиях проведен токсикологический анализ необработанных

(нативных) проб донных отложений. Этот подход является наиболее приемлемым, обеспечивающим объективную оценку загрязненности донных отложений всем комплексом токсических химических веществ и их метаболитов (как водорастворимых, так и связанных с твердыми частицами). В биотесте применяются личинки хирономид рода *Chironomus* (класс *Insecta*, отряд *Diptera*, семейство *Chironomidae*). Личинки хирономид являются кормом для рыб и часто встречаемыми в водных экосистемах. Вследствие этого их легко использовать в качестве тест-объектов. Методической основой являлось сравнение показателей токсичности в опытной и контрольной пробе.

Данные наблюдений за выживаемостью, поведением и развитием поврежденных у тест-объектов в кратковременном эксперименте (ОТД) регистрировались через 0,5, 1, 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 и 96 часов, в долговременном эксперименте (ХТД) – ежедневно [5].

В биотесте определялись следующие показатели: ОТД в кратковременном эксперименте (продолжительностью 96 ч) и ХТД в длительном эксперименте (до 30 сут.).

Показателями токсичности для определения ОТД и ХТД являлись:

- гибель тест-объектов, а также повреждения, угрожающие жизни (ОТД и ХТД);
- изменение метаморфоза – числа и сроков вылета взрослых комаров (ХТД).

Результаты исследований позволяют сделать предварительные выводы об эффективности использования методики [5] для биотестирования нативных донных отложений трансграничных участков водотоков, не подверженных, как правило, интенсивному антропогенному воздействию.

Практика показала, что метод биотестирования нативных донных отложений с использованием амфибиотических личинок комаров-звонцов (род *Chironomus*) относительно простой и доступный, пригодный для широкого использования на сети мониторинга поверхностных вод. Вместе с тем, необходимо учитывать, что его чувствительность в градиенте концентраций, характерных для донных отложений трансграничных участков водотоков, не позволяет достаточно надежно ранжировать их по уровню загрязнения.

Поэтому наиболее целесообразно использовать данный метод в рамках мониторинга поверхностных вод для оценки благополучного состояния донных отложений, исключающего проведение высокотратных физико-химических исследований, а также в рамках оперативного мониторинга как скрининг острого токсического воздействия при идентификации источников загрязнения, выявления и оценки чрезвычайных ситуаций и т.п.

Список литературы

1. Бакаева Е.Н., Игнатова Н.А., Черникова Г.Г., Рудь Д.А. Токсичность вод и донных отложений урбанизированного участка реки Темерник (г. Ростов-на-Дону) // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 2. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=8854>.

2. Игнатова Н.А. Оценка токсичности вод и донных отложений антропогенно загрязненных экосистем методом биотестирования (на примере бассейна Нижнего Дона). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Ростов-на-Дону. 2009. 24 с.

3. РД 52.24.635-2002. Проведение наблюдений за токсическим загрязнением донных отложений в пресноводных экосистемах на основе биотестирования. Методические указания. СПб: Гидрометеиздат, 2002. 30 с.

4. РД 118.02–90. Методическое руководство по биотестированию воды. М.: Госкомприрода, 1990. 47 с.

5. РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов. Ростов-на-Дону: ФГБУ «ГХИ». 2013. 39 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИБРЕЖНОЙ ЧАСТИ ОЗЕРА ЦЕВЛО ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ФИТОПЛАНКТОНА (ПСКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Т.В. Дрозденко, Т.К. Антал

Псковский государственный университет, лаборатория комплексных экологических исследований, Псков, tboichuk@mail.ru, taras_an@mail.ru

Озеро Цевло расположено в муниципальном образовании «Полистовское» Бежаницкого района Псковской области. Имеет площадь 7,95 км², лежит среди плоских заболоченных низин Псковской и Приильменской низменностей, относится к остаточным озерам, образовавшимся после некогда обширных приледниковых водоемов. Озеро проточное, мелководное, глубина не превышает 2-3 метров (средняя глубина – 1,8 м), округлой формы с низкими, заболоченными камышом, тростником и рогозом берегами. Котловина заполнена толщей озерных осадков – сапропелем [8].

Озеро Цевло относится к озерам дистрофицирующегося типа, для которых характерны отрицательный баланс в круговороте веществ кальция и магния, падение щелочного резерва воды и минерализации, повышение буроватоводности [2].

В озере водятся плотва, лещ, окунь, судак, ерш, щука, красноперка, густера, карась, линь, язь, уклея, сом, налим, вьюн, щиповка, а также весной из озера Полисто заходит редкая рыба синец.

На южном берегу озера расположен памятник регионального значения – усадебный парк деревни Цевло, подверженный угрозе полной гибели. На одном из мысов озера Цевло имеется древнее городище. Поэтому данная территория имеет рекреационное значение, а также привлекательную ценность для туризма. Актуальность исследования определяется необходимостью улучшения экологического состояния уникального в природном и культурно-историческом аспектах озера Цевло. В связи с этим является необходимым систематическое проведение мониторинговых исследований озера, чтобы не допустить необратимых последствий, которые могут привести к деградации водной экосистемы.

Целью данной работы было исследование таксономического состава и экологических особенностей фитопланктона побережья озера Цевло.

Работы проводили в весенний и осенний сезоны 2017 года в литорали южной части озера Цевло (рисунок). Фитопланктон отбирали пластиковыми пробоотборниками (0,5 л) с поверхностного горизонта открытой части литорали, а также среди зарослей макрофитов, и фиксировали раствором Люголя с последующей дофиксацией формалином. Обработка и анализ проб проводились в лаборатории Псковского государственного университета стандартными методами [4].



Рисунок – Станции отбора проб на озере Цевло

Для анализа сходства таксономического состава планктонной альгофлоры разных сезонов исследования использовали индекс Сьеренсена-Чекановского [9]. Численность микроводорослей рассчитывали по общепринятой формуле [4, 7]. Доминирующими считали виды, численность которых превышала 10 % от общей численности водорослей. Информацию об экологических особенностях водорослей уточняли из ряда монографий [1, 5, 6]. Качество воды оценивали с использованием индикаторных организмов по Пантле-Букк в модификации Сладечека [3, 10].

За весь период исследования в озере Цевло выявлено 137 видовых и внутривидовых таксонов (ВВТ) фитопланктона, относящихся к 8 отделам, 13 классам, 20 порядкам, 33 семействам и 65 родам (таблица 1).

По количеству встреченных видов фитопланктона доминировал отдел *Bacillariophyta*, содержащий практически половину от общего числа идентифицированных ВВТ. Самыми богатыми по представленности видами являлись семейства *Naviculaceae* (12 видов), *Fragillariaceae* (7 видов) и *Nitzschiaceae* (5 видов).

На представителей отдела *Chlorophyta* приходилось 16,1 %, а отдела *Euglenophyta* – 11,7 % от общего числа обнаруженных ВВТ.

Видовая представленность цианобактерий не превышала 10 % от общего количества видов. На остальные отделы приходилось в совокупности всего 12,4 %.

Таблица 1 – Таксономический состав фитопланктона озера Цевло, 2017 г.

Отдел	Число ВВТ					
	Классов	Порядков	Семейств	Родов	Видов	% от общего количества
Bacillariophyta	2	6	13	27	69	50,4
Chlorophyta	4	7	8	15	22	16,1
Euglenophyta	1	1	1	5	16	11,7
Суанобактерия	2	2	6	9	13	9,5
Chrysophyta	1	1	1	4	8	5,8
Cryptophyta	1	1	1	2	5	3,6
Dinophyta	1	1	2	2	3	2,2
Xanthophyta	1	1	1	1	1	0,7
Итого	13	20	33	65	137	100

Согласно анализу таксономического состава фитопланктона по сезонам исследования, количество встреченных видовых и внутривидовых таксонов микроводорослей в осенний период было в 1,5 раза больше, чем весной (таблица 2).

В весенний период фитопланктонное сообщество озера Цевло характеризовалось как цианобактериально-хлорофитово-диатомовое. Осенью планктонную альгофлору составлял эвгленово-хлорофитово-диатомовый комплекс. В осенний сезон не были встречены представители динофитовых и желто-зеленых водорослей (таблица 2).

Таблица 2 – Таксономический состав фитопланктона озера Цевло в разные сезоны 2017 г.

Отделы	Весна		Осень	
	Число ВВТ	%	Число ВВТ	%
Bacillariophyta	25	35,2	64	55,7
Chlorophyta	18	25,4	18	15,7
Суанобактерия	9	12,7	9	7,8
Euglenophyta	7	9,9	13	11,3
Cryptophyta	5	7,0	4	3,5
Chrysophyta	3	4,2	7	6,1
Dinophyta	3	4,2	0	0,0
Xanthophyta	1	1,4	0	0,0
Итого	71	100	115	100

Оценка таксономического состава фитопланктонных сообществ озера в разные сезоны года показала их среднюю степень сходства. Индекс Сьеренсена-Чекановского составил 0,53. Общими для весенней и осенней альгофлор были 49 таксонов микроводорослей.

Численность фитопланктона в разные сезоны исследования очень различалась. Так, весной она изменялась от 3,5 до 4,0 млн. кл./дм³ (средняя численность составляла 3,8±0,2 млн. кл./дм³). Наибольший вклад в общую численность в открытой литорали вносили представители отдела Cryptophyta из рода *Cryptomonas* Ehrenb. (70,4 %). Также заметен вклад цианобактерии *Aphanocapsa holsatica* (Lemm.) G.Cronberg & Komárek – 11,8 %. Доминирующими по численности видами микроводорослей в пробах, отобранных среди зарослей макрофитов, были цианобактерии *Aphanocapsa delicatissima* W.West & G.S.West (24,1 %) и *Planktolyngbya limnetica* (Lemm.) Komárk.-Legn. & Cronberg (22,7 %), а также мелкие хлорококковые водоросли (12,0 %).

В осенний период колебания численности фитопланктона были резко выражены: от 2,0 млн. кл./ дм³ в открытой прибрежной части до 34,6 млн. кл./дм³ среди макрофитов. Средняя численность составила 18,3±16,3 млн. кл./дм³. В открытой литорали существенный вклад в общую численность вносили представители рода *Mallomonas* Perty из отдела Chrysophyta (37,0 %), а также цианобактерии из рода *Aphanothece* Nägeli (20,0 %). В точке отбора проб среди тростника обыкновенного в количественном отношении преобладали диатомовая водоросль *Tabellaria flocculosa* (Roth) Kütz. (26,0 %) и цианобактерия *Aphanocapsa delicatissima* (18,5 %).

Согласно эколого-географической характеристике фитопланктона озера Цевло, большая часть таксонов водорослей с известным географическим распространением относились к космополитам (83,0 %). По установленной приуроченности к определенному местообитанию доминировали планктонные формы (45,0 %). На планктонно-бентосные виды приходилось 22,5 %, доля обрастателей, литоральных и бентосных форм в сумме составляла 32,5 %. По отношению к солености воды преобладали индифференты (72,2 % от общего числа таксонов, имеющих данные). По отношению к градиенту pH преобладали алкалофильные (50,4 %) и индифферентные (31,6 %) таксоны.

Среди видов-индикаторов органического загрязнения наибольшего количества достигали β-мезосапробионты (49,5 %). Относительно велика была доля β-α-мезосапробов и α-мезосапробов (16,5 %). Ксено- и олигосапробионты составляли в сумме 11,4 %. На о-β-мезосапробионтов приходилось 10,1 % от общего числа видов-индикаторов, о-α-мезосапробионтов – 8,9 %.

Средний индекс сапробности по Пантле-Букк в весенний период составил 1,9±0,1, осенью – 2,1±0,2, что позволило отнести воды исследованной акватории к умеренно загрязненным.

Таким образом, планктонная альгофлора в осенний период 2017 г. была богаче представлена видами, чем весной. В доминирующий комплекс в оба сезона входили диатомовые и зеленые водоросли, однако весной на третьем

месте по числу видовых таксонов находились цианобактерии, а осенью – отдел Euglenophyta. Средняя численность микроводорослей осенью была почти в 5 раз выше, чем весной, что может быть связано с большим содержанием биогенных элементов и процессами эвтрофикации водоема.

Прибрежью южной части озера Цевло характерны космополитные планктонные формы микроводорослей, предпочитающие нейтральные и слабощелочные воды. Согласно сапробиологическому анализу воды озера Цевло относятся к III классу качества и β -мезосапробной зоне самоочищения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-64-46018

Список литературы

1. Баринаева С.С., Медведева Л.А., Анисимова О.В. Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды. Тель-Авив: Pilies Studio, 2006. 498 с.
2. Гидрохимия озер области // Озера и реки Псковской области. URL: <http://pskovfish.ru/ozero/ozera-gidrhim5.htm> (дата обращения 09.06.2020).
3. Макрушин А.В. Биологический анализ качества вод. / Под ред. Г.Г. Винберга. АН СССР. Зоол. ин-т. Всесоюз. гидробиол. о-во. Л, 1974. 60 с.
4. Садчиков А.П. Методы изучения пресноводного фитопланктона: методическое руководство. М: Изд-во «Университет и школа», 2003. 157 с.
5. Судницына Д.Н. Флора города Пскова// Экологический мониторинг городской среды методами биоиндикации на примере города Пскова ч.1. Псков: 2009. 67-80 с.
6. Судницына Д.Н. Альгофлора водоемов Псковской области. Псков: ООО «ЛОГОС Плюс», 2012. 224 с.
7. Федоров В.Д. О методах изучения фитопланктона и его активности. М., 1979. 166 с.
8. Фонд водоемов Псковской области // URL: <http://priroda.pskov.ru> (дата обращения 1.06.2020).
9. Шмидт В.М. Статистические методы в сравнительной флористике. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 176 с.
10. Sládeček V. System of water quality from biological point of view // Arch. Hydrobiol. Ergebn. Limnol, 1973. 7. P. 1-218.

СОСТОЯНИЕ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ НА ЯРУДЕЙСКОМ ЛИЦЕНЗИОННОМ УЧАСТКЕ НАДЫМСКОГО РАЙОНА ЯМАЛО- НЕНЕЦКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА

А.С. Красненко, А.С. Печкин,
ГКУ ЯНАО «Научный центр изучения Арктики», г. Надым
aleks-krasnenko@yandex.ru, a.pechkin.ncia@gmail.com

Активное освоение месторождений углеводородного сырья, доразведка и освоение новых территорий добычи в ЯНАО диктует необходимость экологического мониторинга, направленного на контроль влияния деятельности человека на среду обитания. Одним из компонентов подобного мониторинга является получение данных с ненарушенных территорий и территорий, подвергающихся антропогенному воздействию.

Для оценки текущего состояния гидробионтов и контроля изменений, происходящих в результате различной деятельности человека, были использованы данные гидробиологического мониторинга, объектами которого являются, в нашем случае, представители донных беспозвоночных (макрозообентоса). К сожалению, состояние фито- и зоопланктона, а также ихтиофауна водоемов не были описаны в связи с отсутствием специалистов.

Сообщества зообентоса являются удобным объектом для наблюдений за антропогенными изменениями динамикой процессов самоочищения и эволюцией водных экосистем. Донное население различных типов водоемов и водотоков относительно постоянно, пока находится в условиях, в которых оно сформировано. Видовой состав и характеристики сообществ донных беспозвоночных служат хорошими, а в ряде случаев единственными гидробиологическими показателями хронического загрязнения грунта и придонного слоя воды и широко применяются в различных системах биоиндикации и гидробиологического мониторинга за состоянием водных экосистем [4, 5, 7, 8].

Для описания состояния водных объектов были выбраны типичные водоемы и водотоки, на которых отбирали ряд качественных и количественных проб макрозообентоса. Количественные пробы отбирали дночерпателем Экмана-Берджа с площадью захвата $1/40 \text{ м}^2$, качественные пробы отбирали гидробиологическим сачком и донным скребком с захватом $1/4 \text{ м}$ [3].

Материал фиксировали в 4 % формалине, определение проводили в лабораторных условиях. Для идентификации донных беспозвоночных использовали современные определители.

При изучении структуры макрозообентоса анализировали общее число видов (видовое богатство), численность (N , экз./ м^2), биомассу (B , г/ м^2). Для определения экологического состояния водоёмов использовали стандартные индексы, рекомендованные "Правилами контроля качества воды водоемов и водотоков" (ГОСТ 17.1.3.07–82) [2] – индекс Вудивисса и его модификацию, олигохетный индекс Гуднайта-Уитли, а также хирономидный индекс Балускиной [1, 6]

Река Шуга. В пробах обследованного участка реки на промытых песках было зарегистрировано 8 таксонов макробеспозвоночных (таблица 1), до вида не определялись олигохеты и нематоды. Наибольшим видовым богатством характеризовались личинки двукрылых (2 вида). Зарегистрировано по одному виду пиявок и двустворчатых моллюсков.

Наибольшим разнообразием характеризовалась станция № 2. Здесь было зарегистрировано 8 таксонов беспозвоночных. Минимальное количество таксонов (4) – на станции № 1, из них основное количество приходилось на хирономид.

Таблица 1 – Структура зообентоса реки Шуга

Таксон	станция 1		станция 2	
	(экз/м ²)	г/м ²	(экз/м ²)	г/м ²
<i>Oligohaeta</i>	40	0,11	80	0,22
<i>Hirudinea</i>	-		20	0,42
<i>Bivalvia (мелкие)</i>	20	0,53	-	-
<i>Nematoda</i>	12	0,01	20	0,01
<i>Coleoptera</i>	-	-	8	0,31
<i>Chironomidae</i>	48	0,24	92	0,92
Всего	124	0,89	220	1,88
Число таксонов	4		8	

Обследованный нами участок реки показывает постоянное влияние антропогенного воздействия, как на акваторию, так и на водосборный бассейн реки (обнаружено наличие бытового мусора, следов ГСМ на воде и песчаных косах). Численность бентоса обеспечивали хирономиды, биомассу хирономиды и двустворчатые моллюски.

Озеро Котлован. В составе донных беспозвоночных животных встречались представители 4 систематических групп. В составе олигохет, амфипод и хирономид отмечено по 2 таксона. Пиявки были представлены одним видом. Уровень количественного развития гидробионтов слабозаиленных песчаных грунтов соответствовал среднему. Численность бентоса составила 1100 экз./м², биомасса – 5,92 г/м² (таблица 2). Основной вклад в численность беспозвоночных вносили олигохеты. Второе место в равных долях занимали хирономиды и амфиподы. Представители этих 3-х групп формировали 96,4 % суммарной численности зообентоса (таблица 2). В составе хирономид по численности доминировали личинки рода *Chironomus* (80 %). Биомассу донной фауны определяли амфиподы семейства *Gammaridae*, преобладали молодые особи (со средним весом 1,2 мг), которые составляли 80 % от численности всех гаммарид.

Таблица 2 – Количественные показатели макрозообентоса оз. Котлован

Группа	Станция 1		Станция 2	
	Численность экз./м ²	Биомасса г/м ²	Численность экз./м ²	Биомасса г/м ²
Oligochaeta	60	0,100	520	1,380
Hirudinea	-	-	40	0,330
Amphipoda	-	-	270	5,640
Chironomidae	360	0,164	280	0,568
Всего:	360	0,264	1100	7,918
Число таксонов	3		7	

Заметную роль играли олигохеты (таблица 2). Доминирующие виды создавали более 80 % биомассы всех беспозвоночных (таблица 2). Уровень количественного развития зообентоса соответствовал среднему.

Старица Яр 1. На заиленных грунтах глубоководных участков озера наиболее разнообразно были представлены хирономиды – 5 видов. В составе олигохет и амфипод отмечено по одному таксону. Структуру зообентоса определяли хирономиды, на долю которых приходилось 87,2 % (300 экз./м²) численности и 69,7 % (1,884 г/м²) биомассы всех беспозвоночных. Второе место занимали амфиподы. Доминирующие виды формировали более 90 % суммарной биомассы гидробионтов (таблица 3). Ведущую роль играли гаммариды. Суммарная численность донных беспозвоночных составила 410 экз./м². Величина биомассы (2,504 г/м²) соответствует умеренному уровню количественного развития бентоса (таблица 3).

Таблица 3 – Структура доминирующих видов зообентоса старицы Яр 1

Таксон	Численность, экз./м ²	Биомасса, г/м ²
<i>Coleopterasp.</i>	33	0,800
<i>Chironomus sp.</i>	40	0,620
<i>Gammarussp.</i>	120	0,560
Всего бентоса	413	2,704

По результатам качественных сборов в составе донной фауны старицы Яр 1 установлено 33 таксона беспозвоночных животных, относящихся к 15 систематическим группам (таблица 4). Наиболее разнообразно были представлены хирономиды.

Структуру зообентоса, как правило, определяли хирономиды и олигохеты. Большую роль в создании биомассы играли гаммариды. Средневзвешенная величина биомассы бентоса (2,16 г/м²) характеризует старицу, как среднекормный водоем с умеренным уровнем развития донной фауны.

Таблица 4 – Таксономический состав зообентоса полигона

Группа	Река Шуга	оз. Котлован	Старица Яр 1	Всего
Nematoda	-	-	-	1
Oligochaeta	1	1	1	1
Hirudinea	1	1	1	2
Mollusca	3	3	3	4
Phyllopoda	2	-	1	2
Amphipoda	1	2	2	2
Cladocera	-	-	1	1
Ephemeroptera	-	-	1	2
Plecoptera	-	-	2	2
Megaloptera	-	1	1	1
Hemiptera	1	2	2	2
Coleoptera	2	3	3	6
Trichoptera	2	2	3	5
Tipulidae	-	-	1	1
Heleidae	2	-	1	3
Empididae	1	-	-	1
Chironomidae	4	9	10	25
Число групп	11	10	15	17
Число таксонов	19	24	33	62

В целом с учетом качественных проб в составе зообентоса водоемов полигона определено 27 таксонов беспозвоночных животных, относящихся к 10 группам (таблица 4). По числу видов преобладали хирономиды. Основу численности и биомассы бентоса составляли хирономиды. В группу доминирующих по биомассе животных на разных станциях входило 8 видов. Они формировали 75-90 % суммарной биомассы донных беспозвоночных. Средневзвешенная биомасса бентоса водоемов составила 3,35 г/м².

Водоемы полигона Ярудейский по качественным и количественным показателям зообентоса можно отнести к α - β – мезотрофному типу, переходящему в полисапробность (старицы) (таблица 5).

Таблица 5 – Показатели экологического состояния исследованных водоемов полигона Ярудейский

Водоем	J*	ТВИ/ЕВИ**	IB***
Река Шуга	29,5–III умеренно-загрязненный	4/3–III загрязненный	4,41 загрязненный
озеро Котлован	31,9–III умеренно-загрязненный	4/3 –IV загрязненный	1,97 умеренно-загрязненный
Старица Яр 1	40,7 –III умеренно-загрязненный	2/3 -IV грязный	6,61 загрязненный
* J – индекс Гуднайта-Уитли; ** ТВИ – индекс Вудивисса (реки Трент/модификация индекса); *** IB–индекс Балужкиной			

Таким образом, по совокупности использованных показателей, качество воды в исследованных водоемах колебалось от III до IV класса, что может считаться условно фоновым для исследуемой территории (таблица 5). Общее состояние водоемов сходно, отличия наблюдаются в зависимости от места отбора пробы, так отличия по качественным и количественным показателям наблюдаются в зависимости от типа водоема. При этом наиболее низкое качество воды наблюдается на старице, при высоком видовом разнообразии наиболее широко представлены полисапробные виды.

Список литературы

1. Безматерных Д.М. Зообентос как индикатор экологического состояния водных экосистем Западной Сибири. Аналитический обзор. Новосибирск, 2007. 87 с.
2. ГОСТ 17.1.3.07-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков.
3. Ковешников М.И. Зообентос разнотипных водных экосистем в районе Бованенковского газоконденсатного месторождения (Ямал) // Научный Вестник Ямало-Ненецкого автономного округа, 2018. Вып. № 3 (100). С. 4-12.
4. Красненко А.С., Кобелев В.О., Печкина Ю.А., Печкин А.С Зообентос и ихтиофауна ЯНАО. Проблемы и перспективы. // Научный вестник ЯНАО. 2015. №4 (89). С.40-41.
5. Красненко А.С., Кобелев В.О., Печкин А.С., Печкина Ю.А., Семенюк И.П. Биоиндикационная оценка озер окрестностей города Надым // Научный вестник ЯНАО. 2016. №4 (93). С.99-102.
6. Степанов Л.Н. Зообентос водоемов Полярного Урала // Научный вестник ЯНАО. 2002. Вып. 10. С. 60-63.
7. Ретроспектива ихтиологических и гидробиологических исследований на Ямале / Богданов В.Д., Богданова Е.Н., Госькова О.А., Мельниченко И.П. Екатеринбург, 2000. 88 с.
8. Экологическое состояние притоков Нижней Оби (реки Харбей, Лонготъеган, Щучья) // Богданов В.Д., Богданова Е.Н., Госькова О.А., Мельниченко И.П., Степанов Л.Н., Ярушина М.И. Екатеринбург: Уральский университет, 2005. 236 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕСНОВОДНЫХ ПИЯВОК ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Л.И. Федорова

Сургутский государственный университет, Сургут, Россия,
ludiko@list.ru

Мониторинг состояния поверхностных вод осуществляется в России Федеральной службой Росгидромета посредством определения физических, химических и гидробиологических показателей. При этом выполнение гидробиологических наблюдений повышает достоверность и надежность оценки качества по традиционным показателям, а также дает возможность получить информацию о состоянии водных биоценозов и установить факт нерегулярных или же скрытых химических воздействий [2]. Для оценки качества водной среды рассматриваются различные экологические сообщества, причем, как правило, наиболее информативной группой является зообентос [3].

Среди беспозвоночных, применяемых для оценки состояния природных вод, зачастую используются представители кольчатых червей типа Annelida. Так как кольчатые черви относятся к числу наиболее распространенных на Земле организмов, это позволяет проводить их изучение во многих регионах, а также оценивать специфику воздействия и сопоставлять влияние различных загрязняющих веществ в сходных природно-климатических зонах.

Общепринятыми индикаторами органического загрязнения поверхностных вод и донных отложений являются олигохеты [7]. Их применение для оценки качества водных ресурсов обусловлено разработанной методологической основой, учитывающей количественные и качественные показатели. В отличие от олигохет, пиявки относятся к долгоживущим компонентам различных типов водоемов, при этом характеризуются постоянством видового состава и стабильной локализацией на определенных местах обитания. В связи с этим данная группа организмов также является потенциально полезной для оценки экологического состояния природных вод.

Известно, что распространение пресноводных пиявок во многом обуславливается природно-климатическими условиями, характеристикой ландшафта и спецификой трофических связей и т.д. При этом, к наиболее важным параметрам относятся физико-химические свойства воды [6]. Отмечено, что большинство гирудинид чрезвычайно чувствительны к закислению воды. Так, например, улитковые пиявки *Helobdella stagnalis* (L., 1758) и *Glossiphonia complanata* (L., 1758) обитают исключительно в водах с уровнем рН воды превышающим показатель 5,6 и 6,2 соответственно [4]. В тоже время, одним из определяющих состав и численность пиявок экологических факторов, является минерализация воды. Наиболее благоприятными условиями для жизнедеятельности пиявок считается минерализация в пределах от 100 до 500 мг/дм³ [1]. Как правило, при увеличении уровня минерализации снижается уровень видовой разнообразия и отмечается сокращение обилия пиявок.

К пиявкам относится значительное количество видов, охватывающих широкий спектр чувствительности к загрязнению. Большинство гирудинид предпочитает β -мезосапробную и α -мезосапробную среду, а некоторые виды обитают исключительно в o -сапробных водах. В тоже время, воды с β -мезосапробными условиями характеризуются низким разнообразием и большим обилием специализированных пиявок [8].

Таблица – Влияние сапробности водоема на распространение некоторых видов пиявок [5]

Виды пиявок	o -сапробные	β -мезосапробные	α -мезосапробные	полисапробные
Хоботные пиявки				
<i>Helobdella stagnalis</i> (L., 1758)				
Челюстные пиявки				
<i>Hirudo verbana</i> (Carena, 1820)				
<i>Haemopis sanguisuga</i> (L., 1758)				
<i>Limnatis nilotica</i> (Savigny, 1822)				
Глоточные пиявки				
<i>Erpobdella octoculata</i> (L., 1758)				
<i>Erpobdella testacea</i> (Savigny, 1820)				
<i>Erpobdella vilnensis</i> (Liskiewicz, 1925)				
<i>Dina stschegolewi</i> (Lukin&Epshtein, 1960)				

В целом, по степени чувствительности к загрязнению различные таксоны пиявок имеют свои специфические черты. Как правило, первыми из загрязненных вод исчезают улитковые и рыбьи пиявки. Более устойчивыми к токсическим стокам считаются глоточные и челюстные пиявки.

Таким образом, использование пиявок для оценки состояния пресных вод является перспективным направлением биоиндикации. Однако, интерпретация сведений и разработка методологической основы значительно усложняются в связи с недостатком опубликованных сведений об экологической валентности пресноводных пиявок в естественной среде обитания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-29-05097.

Список литературы

1. Березина Н.А. Резистентность пресноводных беспозвоночных к изменению минерализации воды // Экология. 2003. № 4. С. 296-301.
2. Буйволов Ю.А. и др. Современное состояние и перспективы развития мониторинга качества вод по гидробиологическим показателям // ПЭММЭ. 2016. Т. XXVII. № 2. С. 42-58.
3. Минченко Е.Е., Пахомова Н.А. Оценка состояния городских водных экосистем по гидробиологическим показателям // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 3. С. 48-55.
4. Яковлев В.А. Пресноводный зообентос северной Фенноскандии (разнообразие, структура и антропогенная динамика). Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН. 2015. Ч.1. 161 с.
5. Kazancı N. et al. Hirudinea (Annelida) species and their ecological preferences in some running waters and lakes // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol.12. P. 1087-1096.
6. Mann K.H. The ecology of the British Freshwater leeches // Journal of Animal Ecology. 1955. Vol. 24. №1. P. 98-119.
7. Martins R.T., Stephan N.N.C., Alves R.G. Tubificidae (Annelida: Oligochaeta) as an indicator of water quality in an urban stream in southeast Brazil // Acta Limnol. Bras. 2008. Vol. 20. N. 3. P. 221-226.
8. Neseemann H., Neubert E. Clitellata, Branchiobdellada, Acanthobdellada, Hirudinea. Susswasserfauna von Mitteleuropa. Heidelberg, Berlin: Spectrum Akademischer Verlag, 1999. 6 (2). 178 p.

СЕКЦИЯ 6. ОЦЕНКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

МЕТОДИКА РАСЧЕТА СРЕДНЕМНОГОЛЕТНИХ ФОНОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОТОКАХ ПРИРОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ “РЕКИ”, ВПАДАЮЩИХ В ЮЖНЫЙ, СЕЛЕНГИНСКИЙ, СРЕДНИЙ, СЕВЕРНЫЙ РЕЗЕРВУАРЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ

О.Ю. Астраханцева¹⁾, О.Ю. Палкин²⁾

¹⁾Федеральное государственное бюджетное учреждение "Иркутское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды", Иркутск

²⁾Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Байкальский государственный университет экономики и права», Иркутск, astra@irmeteo.ru

Представлена разработанная нами методика расчета среднемноголетних фоновых содержаний химических элементов и органического вещества (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al , Si , Mn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As , B , Cr , Cu , Cd , Hg , Pb , Sr , Zn , Co , U , V , Br , Rb , Mo , $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{орг}}$, CO_2 , Ti) в потоках природной составляющей окружающей среды “Реки”, впадающих в Южный, Селенгинский, Средний, Северный резервуары оз. Байкал в мг/л, с использованием аналитических данных по химическому составу речных вод, впадающих в оз. Байкал, полученными учеными в период с 1968 по 1987 гг. и опубликованными в научной литературе.

Физико-химическое состояние вещества вод озера Байкал и вещества потоков природной составляющей окружающей среды, впадающих в озеро и вытекающих из него, является одним из важнейших элементов организации химического взаимодействия вещества вод озера Байкал с веществом окружающей среды. Для исследования природных закономерностей движения вещества в мегасистеме “вещество вод резервуаров оз. Байкал – вещество потоков природной составляющей окружающей среды” необходимо знать фоновые, природные содержания компонентов в веществе потоков, а также количества компонентов, попадающие в озеро с потоками за год. Речной сток является главной составляющей водных балансов Северного и Селенгинского резервуаров озера Байкал и несет значимое количество вод в остальных резервуарах озера [1]. Для получения представления об исходном, предшествующем активным антропогенным нагрузкам состоянию вещества в реках, впадающих в Южный, Селенгинский, Средний и Северный резервуары озера Байкал, необходимо оценить в них среднемноголетние содержания химических элементов и органического вещества в мг/л, т.е. природный фон – важнейший элемент, определяющий начальную точку отсчета для последующего сравнительного анализа. Знание фоновых содержаний

компонентов необходимо так же для расчета природного годового количества химических элементов и органического вещества, поступающего в резервуары озера Байкал с этими потоками (в 10^9 г/год или тыс. т/год).

Согласно Л. Больцману (1939), поведение динамической системы можно описывать статистическими осредненными параметрами, которые могут формировать новое фазовое пространство и в его пределах подчиняться другим динамическим законам. При наличии огромного множества частиц (т.е. макросистемы) возможно, делать важнейшие выводы о поведении всех частиц в среднем. В макросистемах проявляются закономерности особого рода, усредненные по совокупности частиц, называемые статистическими. По физико-химическому состоянию вещества потоков природной составляющей окружающей среды “Реки”, впадающих в озеро Байкал, собран большой эмпирический материал, но нет сведенных среднемноголетних характеристик содержания компонентов в потоках “Реки” каждого из пяти резервуаров озера, т.е. существующий эмпирический материал нуждается в осмыслении и систематизации.

Установлено, что химическое взаимодействие компонентов вещества вод озера Байкал с компонентами вещества потоков природной составляющей окружающей среды – природная, стационарная мегасистема, состоящая из пяти резервуаров – пространственно локализованных объемов вещества вод озера, физико-химические параметры которых находятся в состоянии равновесия (равенства) с таковыми же параметрами окружающей среды, т.е. постоянны в масштабе исторического времени (периоде нескольких десятков лет), и открытых по отношению к веществу потоков окружающей среды [2-6]. Важным фактором, определяющим локализацию равновесных состояний вещества вод озера, является разновеликое силовое (гравитационное) взаимодействие вещества вод озера Байкал и вещества Земли по акватории озера из-за морфологических характеристик – резкой расчлененности дна [2]. Химическое взаимодействие вещества вод оз. Байкал и вещества потоков природной составляющей окружающей среды иерархично, и структура обмена упорядочена именно таким образом: поведение (отклик) вещества вод озера при обмене веществом и энергией с веществом потоков окружающей среды индивидуализировано в веществе пяти резервуаров озера [2-6]. Мегасистема “вещество резервуаров оз. Байкал – вещество потоков окружающей среды” иерархична: воды каждого резервуара озера могут рассматриваться как макроскопический объект, взаимодействующий с водами других резервуаров и с впадающими в резервуар потоками (реки, взвесь рек, дождь и снег, воздушный аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, поток из донных отложений, поток в донные отложения, приток озерных вод из других резервуаров озера, сток озерных вод), т.е. физико-химическое взаимодействие каждого резервуара озера с веществом потоков окружающей среды – закрытая система, а каждый резервуар – часть этой системы, обладающая целостностью в отношении своих функций и определяемая в своих границах по физико-химическим параметрам.

Цель данной работы – разработать методику расчета среднемноголетних фоновых содержаний химических элементов и органического вещества в потоках природной составляющей окружающей среды “Реки”, впадающих в Южный, Селенгинский, Средний, Северный резервуары оз. Байкал.

В работе использованы методы исследования макросистем: термодинамический и статистический. Южный, Селенгинский, Средний, Ушканьеостровский, Северный резервуары рассматриваются как совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются веществом и, следовательно, энергией, как между собой, так и с веществом окружающей среды (безмассовым веществом с планетой Земля и атмосферой (гравитационное и тепловое взаимодействия), и массовым веществом с потоками природной составляющей окружающей среды (реки, взвесь рек, дождь и снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие резервуары озера и в реку Ангару) (химическое взаимодействие). Следовательно, вещество вод озера Байкал кроме химического, испытывает еще тепловое и силовое (гравитационное) взаимодействия с веществом окружающей среды и изменение состояния вещества (движение материи), согласно первому закону термодинамики, происходит вследствие получения из окружающей среды с безмассовыми и массовыми частицами энергии-теплоты Q (с солнечной радиацией, климат), энергии-работы A (гравитационное взаимодействие) и энергии-массы Z (химическое взаимодействие с веществом потоков окружающей среды): $\Delta U = Q + A + Z$, (1) [7], где ΔU – изменение внутренней энергии системы. Тепловое, гравитационное и химическое взаимодействия являются частными взаимодействиями, в сумме определяющими общее (термодинамическое) взаимодействие вещества вод озера с веществом окружающей среды. Иерархичность гравитационного взаимодействия вещества вод оз. Байкал и вещества Земли по акватории озера из-за его морфологических характеристик – резкой расчлененности дна, обуславливает иерархичность общего – термодинамического взаимодействия вещества вод оз. Байкал и вещества окружающей среды, иерархичность их частных – теплового и химического взаимодействий, а так же индивидуальность приходной и расходной статей в энергетических балансах и, соответственно, самих энергетических балансов резервуаров. Индивидуальность энергетического потенциала каждого резервуара объясняет индивидуальность отклика вещества резервуаров на поступление компонентов вещества потоков окружающей среды и, соответственно, параметры геохимической среды в резервуарах как результат этих процессов.

Следовательно, иерархичность термодинамического взаимодействия вещества вод озера Байкал с веществом окружающей среды обуславливает иерархичность состояния вещества вод озера в виде пяти резервуаров: Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного. Все вещество вод озера Байкал и вещество окружающей среды можно рассматривать как совокупность пяти взаимодействий (систем), т.е. как мегасистему “вещество

вод озера Байкал – вещество окружающей среды”. Структура вещества озера Байкал включает в себя его состояние в микромире (биокосное вещество, жидкий минерал H_2O с растворенными и взвешенными компонентами – химическими элементами и органическим веществом (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al , Si , Mn^{2+} , $Fe_{общ}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As , B , Cr , Cu , Cd , Hg , Pb , Sr , Zn , Co , U , V , Br , Rb , Mo , $C_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{орг}$, $S_{орг}$, CO_2 , Ti)) и его состояние в макромире – как пять макроскопических объектов, взаимодействующих между собой и с веществом окружающей среды.



Рисунок – Схема методики расчета химического состава независимых компонентов для физико-химической модели “Озеро Байкал”

Нас интересует химическое взаимодействие вещества вод резервуаров озера и вещества потоков природной составляющей окружающей среды “Реки”, а именно: состояние и вклад потоков “Реки” в химические балансы резервуаров. Рассматривая резервуары оз. Байкал как совокупность макроскопических тел, мы и потоки “Реки”, впадающие в резервуары, также рассматриваем как макроскопические тела, поставляющие за год определенное количество вещества и, соответственно энергии, в вещество резервуаров озера. Поведение вещества резервуаров озера, и вещества потоков “Реки”, состоящего из огромного числа молекул, анализируется статистическими методами, основанными на том, что свойства макроскопического объекта в конечном счете определяются свойствами частиц объекта, усредненными значениями их характеристик. Усредненные значения макроскопических характеристик – среднееголетние содержания и количества компонентов в потоках “Реки”,

определяют свойства этого потока: интенсивность прихода вещества (энергии) с этим потоком, вклад потока в вещественный и энергетический балансы резервуара.

Разработана методика расчета химического состава независимых компонентов для физико-химических моделей “вещество вод резервуара озера Байкал – вещество потоков окружающей среды” (рисунок).

Если вещество объекта исследования находится в термодинамическом равновесии при обмене массовым и безмассовым веществом с веществом внешней среды, т.е. когда условия взаимодействия однородны и постоянны, и, следовательно, физико-химическое состояние системы однородно и стабильно, в этих условиях система обладает наиболее вероятным набором физических и химических свойств, с помощью которых ее полностью можно описать и применить статистические методы, позволяющие получить средние значения параметров. Стационарных систем (параметры которых не менялись бы со временем) в природе не бывает, но можно выбрать интервал времени, в течение которого система может считаться стационарной, т.е. обладать временной стационарностью. С точки зрения исторического времени, в интервале нескольких десятков лет, 1 год – время периодически повторяющихся процессов, и среднегодовые характеристики состояния вещества в исследуемой мегасистеме стабильны и могут являться физико-химическими характеристиками вещества систем и потоков как равновесные со среднегодовыми физико-химическими характеристиками окружающей среды. Во взаимодействии вещества вод оз. Байкал и вещества окружающей среды присутствует ярко выраженная годовая цикличность природных процессов, в результате чего единичные измерения становятся несравнимыми, если они не приведены к единой фазе годового цикла. Для процессов, происходящих в гидросфере и атмосфере, годовой цикл является важнейшим. Следовательно, сравнивать данные, относящиеся к разным сезонам, некорректно.

Фактическим материалом для расчета среднегодовых содержаний химических компонентов и органического вещества в реках, впадающих в резервуары озера Байкал, явились аналитические данные по содержанию компонентов в речных водах водосборного бассейна Байкала [8-19].

Список литературы

1. Астраханцева О.Ю., Глазунов О.М. Водный баланс мегасистемы “Озеро Байкал” // Вестник ИрГТУ. 2008. № 3 (35). С. 148-154.
2. Астраханцева О.Ю., Белозерцева И.А., Палкин О.Ю. Выделение в веществе вод озера Байкал зон естественных физико-химических равновесий с веществом окружающей среды // Вода: химия и экология. 2018. № 7-9. С. 3-14.
3. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2011. № 8 (55). С. 16-28.
4. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012. № 1 (60). С. 20-32.
5. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012а. № 3 (62). С. 28-42.

6. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Ушканьеостровского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012b. № 5 (64). С. 36-50.
7. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Северного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2013. № 3 (74). С. 35-47.
8. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304с.
9. Анохин Ю.А., Кокорин А.О., Остромогильский А.Х. и др. Речные воды // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 59-62.
10. Вотинцев К.К. Вертикальное распределение и сезонная динамика органического вещества в воде оз. Байкал // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. № 2. С. 359-363.
11. Вотинцев К.К. Гидрохимия оз. Байкал. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 311 с.
12. Вотинцев К.К. Химический баланс оз. Байкал и некоторые аспекты прогнозирования его возможных изменений // География и природные ресурсы. 1982. № 4. С. 50-55
13. Вотинцев К.К., Глазунов И.В., Толмачева А.П. Гидрохимия рек бассейна оз. Байкал. М.: Наука, 1965. 492 с.
14. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИ ГТМ, 1997. 236 с.
15. Глазунов И.В.. Гидрохимический режим и химический сток реки Ангары // Гидрохимические исследования озера Байкал. Труды Лимнолог. ин-та. 1963. Т.3 (23). С. 57-94.
16. Ломоносов И.С., Пампура В.Д., Гапон А.Е. и др. Металлы в воде и донных отложениях Южного Байкала и его притоков // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 76-94.
17. Ломоносов И.С., Афолина А.Е., Гапон А.Е. Водные ресурсы бассейна оз. Байкал и гидрохимия поверхностных вод Прибайкалья // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Материалы Междунар. науч. конф. (Томск, 3-7 сентября, 2000). Томск, 2000. С. 336-340.
18. Тарасова Е.Н. Органическое вещество вод Южного Байкала. Новосибирск: Наука, СО, 1975. 147 с.
19. Тарасова Е.Н. Компоненты трофического статуса в водах оз. Байкал, Хубсугул и Телецкое // Сибирский экологический журнал. 1998. № 5. С. 383-390.
20. Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима озера Байкал. Новосибирск: Наука, 1992. 142 с.

ВКЛАД ПОТОКОВ “РЕКИ” В ХИМИЧЕСКИЕ БАЛАНСЫ РЕЗЕРВУАРОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

О.Ю. Астраханцева¹⁾, О.Ю. Палкин²⁾

¹⁾ *Федеральное государственное бюджетное учреждение
"Иркутское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей
среды", Иркутск, astra@irmeteo.ru*

²⁾ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Байкальский государственный
университет экономики и права», Иркутск*

Цель данной работы - оценить вклад потоков природной составляющей окружающей среды “Реки” в химические балансы Южного, Селенгинского, Среднего и Северного резервуаров оз. Байкал.

Для создания химической балансовой модели всех потоков и систем мегасистемы “вещество резервуаров оз. Байкал – вещество потоков природной составляющей окружающей среды” были рассчитаны полные массы каждого химического элемента и органического вещества (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al, Si, Mn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo, $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{орг}}$, CO_2 , Ti) в водах (поверхностных, прибрежных, глубинных, придонных) каждого резервуара озера; рассчитаны полные массы каждого химического элемента и органического вещества (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al, Si, Mn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo, $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{орг}}$, CO_2 , Ti) в потоках природной составляющей окружающей среды для каждого резервуара: “Реки”, “Взвесь речных вод”, “Подземные воды”, “Минеральные воды”, “Дождь и снег”, “Воздушный аэрозоль”, “Приток озерных вод из соседних резервуаров озера”, “Поток компонентов из донных отложений”, “Поток компонентов в донные отложения”, “Сток в другие резервуары озера и в р. Ангару” [1-5]. Для оценки вклада каждого из потоков в поступление компонентов в резервуары оз. Байкал, суммарный приход каждого компонента с потоками принят за 100 %. Теперь понятно, какую долю каждого химического компонента и органического вещества несет поток “Реки (основные притоки)” в каждом резервуаре озера Байкал (таблица 1). Для оценки вклада вещества потоками “Реки” в вещество вод каждого резервуара озера, количество вещества вод каждого резервуара озера принят за 100 %. Становится понятно, какой процент вещества потока “Реки” составляет от вещества вод каждого резервуара озера (таблица 2).

Таблица 1 – Вклад потоков “Реки (основные притоки)” в химические балансы резервуаров оз. Байкал, %

Компонент	Потоки “Реки”, впадающие в резервуары озера Байкал, % от общего суммарного (внешний и внутренний) прихода всех потоков				
	Южный резервуар	Селенг. резервуар	Средний резервуар	Северный резервуар	Оз. Байкал
K ⁺	1,32	34,2	6,16	4,56	11,7
Na ⁺	2,37	45,7	13,8	12,3	39,8
Ca ²⁺	4,19	46,7	24,9	36,8	64,9
Mg ²⁺	2,33	53	9,41	16,3	42,6
Al	0,42	1,7	1,81	1,84	1,4
SiO ₂	1,36	19	3,65	1,74	5,51
Mn ²⁺	2,83	4,19	3,25	0,52	1,79
Fe _{общ}	0,13	1,65	0,692	0,65	0,64
SO ₄ ²⁻	4,96	48,8	28,4	52,7	53,8
HCO ₃ ⁻	4,93	50,8	27	72,2	84,7
Cl ⁻	0,3	40,9	22,8	40,8	21,2
NO ₃ ⁻	10,6	76,3	19,7	6,33	21,8
PO ₄ ³⁻	0,45	14,1	1,17	0,65	2,13
H	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
O ₂	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
As	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
B	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Cr	0,63	5,02	1,37	1,4	1,57
Cu	0,64	55,6	1,58	0,86	4,55
Cd	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Hg	1,96	34,9	22,3	57,4	62,5
Pb	1,19	8,45	1,23	5,16	3,91
Sr	0,93	29,7	12,6	21,6	65
Zn	1,44	32,9	0,61	9,52	16,4
Co	0,46	3,16	0,60	0,43	0,73
U	0,42	10,4	1,03	0,86	1,28
V	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Br	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Rb	12,2	34,7	34,1	59,1	40,1
Mo	7,84	56,6	15,6	35,4	51,2
C _{орг}	5,91	48,4	9,49	20,5	38,3
N _{орг}	0,72	33	1,1	1,89	6,85
P _{орг}	9,11	62,4	17,5	49,6	76,8
S _{оргΓ}	0	0	0	0	0
Всего	3,48	45,4	17,5	21,5	43

Таблица 2 – Вещество рек, впадающих в резервуары, % от количества вещества в резервуарах озера Байкал

Компонент	Потоки “Реки”, впадающие в резервуары озера Байкал, % от количества вещества в водах резервуаров озера				
	Южный резервуар	Селенгинский	Средний	Северный	Оз. Байкал
K ⁺	0,03	2,1	0,08	0,1	0,19
Na ⁺	0,04	3,4	0,09	0,11	0,28
Ca ²⁺	0,04	2,7	0,11	0,13	0,24
Mg ²⁺	0,03	3,7	0,06	0,13	0,29
Al	0,21	1,3	0,15	0,4	0,27
Si	0,22	7,1	0,33	0,42	0,85
Mn ²⁺	1,4	6,5	1,6	0,66	1,4
Fe _{общ}	0,15	3,8	0,63	0,66	0,68
SO ₄ ²⁻	0,08	5,3	0,13	0,13	0,42
HCO ₃ ⁻	0,04	3,1	0,1	0,13	0,25
Cl ⁻	0,02	6,2	0,12	0,1	0,47
NO ₃ ⁻	0,6	18	1,3	0,67	1,6
PO ₄ ³⁻	0,08	9,2	0,31	0,42	0,74
H	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
O ₂	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
As	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
B	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Cr	0,06	0,86	0,08	0,15	0,13
Cu	0,05	3	0,11	0,09	0,3
Cd	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Hg	0,02	1,7	0,1	0,26	0,2
Pb	0,1	1,2	0,04	0,42	0,22
Sr	0,01	1,2	0,04	0,02	0,0
Zn	0,02	2,2	0,01	0,21	0,19
Co	0,07	2,7	0,12	0,16	0,25
U	0,009	0,18	0,01	0,01	0,02
V	0,04	2,8	0,06	0,1	0,21
Br	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Rb	«-»	«-»	«-»	«-»	«-»
Mo	0,1	2,6	0,23	0,3	0,32
C _{орг}	0,18	5,5	0,15	0,2	0,5
N _{орг}	0,11	4,1	0,08	0,19	0,32
P _{орг}	0,04	2,8	0,03	0,04	0,21
S _{орг}	0,15	5,5	0,15	0,28	0,53
Всего	0,04	2,8	0,09	0,12	0,24

Результаты и их обсуждения. Использование метода балансовых расчетов показало, что только в Селенгинском и Северном резервуарах реки (основные притоки) – главные источники по привносу макрокомпонентов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-), ряда микрокомпонентов (Rb, Mo, Hg, Sr, в Селенгинском еще Cu, Zn) и органического вещества ($C_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{орг}$) в резервуар, а в Селенгинском резервуаре еще и биогенных компонентов (NO_3^-) (таблица 1). В остальных резервуарах реки не являются основными поставщиками химических элементов и органического вещества в статье “приход” химических балансов резервуаров. Вклад вещества потока “Реки” в статью “приход” химического баланса резервуара составляет: в Южном резервуаре – 3,5 %, в Селенгинском – 45,4 %, в Среднем – 17,5 %, в Северном резервуаре – 21,5 % (таблица 1).

Если все количество вещества, приносимое реками в оз. Байкал ($6281,01 \times 10^9$ г/год (или 6281,01 тыс.т/год)) принять за сто процентов, то реки, впадающие в Селенгинский резервуар несут 70,6 % от всего вещества, приносимого реками в озеро, реки Северного резервуара – 14 %, Среднего – 11,6 % и Южного резервуара – 3,8 %. Если принять количество вещества в водах каждого резервуара озера за 100 %, то только в Селенгинском резервуаре реки несут значимое количество вещества – 2,8 %, в остальных резервуарах – доли процента (таблица 2).

Закключение. Оценены масштабы речного химического привноса в Южный, Селенгинский, Средний, Северный резервуары оз. Байкал и вклад потоков природной составляющей окружающей среды “Реки” в химические балансы резервуаров.

Только в Селенгинском резервуаре реки несут значимое количество вещества – около трех процентов – от количества вещества в резервуаре, в остальных резервуарах – доли процента.

Вклад рек в статью “приход” химического баланса резервуара составляет: в Южном резервуаре – 3,5 %, в Селенгинском – 45,4 %, в Среднем – 17,5 %, в Северном резервуаре – 21,5 %.

Реки, впадающие в Селенгинский резервуар, несут 70,6 % от всего вещества, приносимого реками в озеро, реки Северного резервуара – 14 %, Среднего – 11,6 % и Южного резервуара – 3,8 %.

Только в Селенгинском и Северном резервуарах реки (основные притоки) – основные источники по привносу макрокомпонентов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-), ряда микрокомпонентов (Rb, Mo, Hg, Sr, в Селенгинском еще Cu, Zn) и органического вещества ($C_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{орг}$) в резервуар, а в Селенгинском резервуаре еще и биогенных компонентов (NO_3^-).

Список литературы

1. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2011. № 8 (55). С. 16-28.
2. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012. № 1 (60). С. 20-32.
3. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012а. № 3 (62). С. 28-42.
4. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Ушканьеостровского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012б. № 5 (64). С. 36-50.
5. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Северного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. 2013. № 3 (74). С. 35-47.

О КАЧЕСТВЕ ВОДЫ В ЭШКАКОНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ НА МАЛОЙ ГОРНОЙ РЕКЕ

Я.В. Волосухин¹⁾, Т.В. Иванкова²⁾, Л.Н. Фесенко²⁾

¹⁾*Инженерный консалтинговый центр «Безопасность гидротехнических сооружений», Новочеркасск, Россия*

²⁾*Южно-Российский государственный политехнический университет, Новочеркасск, Россия, academy-design@mail.ru*

Более 150 лет назад водоснабжение населения Кавказских Минеральных вод (КМВ) осуществлялось из родников и поверхностных вод р. Подкумок. С 1954 г. вступило в строй водозаборное сооружение на р. Эшкакон, расположенное в 12 км от устья. Водозабор поставлял до 40 тыс. м³ в сутки воды, в том числе в города: Лермонтов – 18 (45,0 %), Кисловодск – 17 (42,5 %), Ессентуки – 5 (12,5 %). Качество родниковых вод бассейна р. Эшкакон отвечает стандартам, предъявляемым к питьевой воде. За 35 лет эксплуатации водозаборного сооружения (1954 -1989 гг.) для курортных городов КМВ было подано 350,0 млн. м³ эшкаконской воды [4].

В 1979-1989 гг. выше водозабора, эксплуатируемого с 1954 г., было построено Эшкаконское водохранилище. Сооружение рассчитано на максимальный суточный водозабор 170 тыс. м³, что в 4 раза больше водозабора 50-х годов [3]. За 30 лет эксплуатации Эшкаконский гидроузел подал более 900 млн. м³ воды, а за 65 лет города КМВ потребили более 1,25 млрд. м³ эшкаконской воды [5].

Проектный полный объем Эшкаконского водохранилища был рассчитан сотрудниками «Гидропроекта» им. С.Я. Жука $W_{\text{полн.}}=10,5$ млн. м³, полезный объем $W_{\text{полезн.}}=9,5$ млн. м³ и мертвый объем $W_{\text{мертв.}}=1,0$ млн. м³. По съемке Эшкаконского водохранилища, выполненной АО «Кубаньводпроект» после 8 лет эксплуатации в 1997 г. заносимость чаши водохранилища взвешенными и влекомыми наносами составляла в среднем 35 тыс. м³ год. При такой интенсивности отложений наносов р. Эшкакон в мертвом объеме водохранилища эксплуатация должна была составить более 30 лет, однако паводок 22 июня 2002 г. редкой обеспеченности (P=0,3 %) заилил водохранилище одновременно более чем на 20 % (2,0 млн. м³). Учитывая высокую значимость Эшкаконского водохранилища для водоснабжения населения и объектов экономики Мало-Карачаевского района Карачаево-Черкесской Республики, городов и поселков КМВ (г. Кисловодск, г. Ессентуки, п. Белый Уголь и др.), обеспечивающего командование наиболее высокими отметками (НПУ=1212,00), целесообразно оценить воздействие заилиения водохранилища на качество вод и систему мероприятий по обеспечению качества воды в водохранилище на ближайшую перспективу (до 2050 г.).



Рисунок 1 – Отбор воды на Эшкаконе гидроузле

Заполнение водохранилища водой горной реки Эшкакон началось в 1989 г. Среднегодовой объем годового стока р. Эшкакон в створе гидроузла 55,2 млн. м³, отметка НПУ – 1212,00 м, ФПУ – 1213,48 м, УМО – 1173,50 м. Эшкаконский гидроузел обеспечивает водой питьевого качества г. Кисловодск Ставропольского края и прилегающие населенные пункты Карачаево-Черкесской Республики.

Сооружение рассчитано на суточный водозабор до 170 тыс. м³. Фактический водозабор в 2010–2019 гг. составлял менее 60 тыс. м³/сут.

Водозабор Эшкаконского водохранилища имеет 3 водозаборных окна на отметках 1212,0 м; 1185,0 м; 1172,6 м (отметка гребня плотины 1214,5 м). Фактическая суточная водоподача 0,694 м³/с. Годовая водоподача за последние 15 лет составляет от 25,15 млн. м³/год до 32,14 млн. м³/год в зависимости от влажности года.

Вода в Эшкаконском водохранилище имеет низкую температуру в течение года 4–15 °С, что предохраняет водохранилище от зарастания водорослями. Содержание свободной углекислоты не превышает 1,4 мг/л; железа не превышает 0,4 мг/л; по жесткости вода умеренно жесткая 2,86 – 5,72 мг–экв/л. СПАВ, органические и фенольные соединения, мышьяк и нефтепродукты в воде полностью отсутствуют, следовательно, в водохранилище не попадают хозяйственно-бытовые и промышленные сточные воды. Концентрация взвеси варьируется от 0 до 1,6 мг/л в осенне-зимние месяцы, от 4 до 18 мг/л (март, июль, август), а в апреле, мае, июне – от 4 мг/л до 150 мг/л (таблица 1).

Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01[7], количество взвешенных веществ в воде, подаваемой водопроводами для хозяйственно питьевых целей централизованными водопроводами – не более 1,5 мг/л.

По результатам анализов воды в створе водозабора Эшкаконского водохранилища построены графики содержания взвеси и температуры воды в течение года (рисунки 2 и 3):

Таблица 1 – Концентрация взвешенных веществ в Эшкаконском водохранилище в течении года (водозабор)

N	Период наблюдений	Мутность, мг/л	Температура, градусы
1995 год			
1	январь, февраль, март (I квартал года)	0–11–24	4–3–3
	апрель, май, июнь (II квартал года)	50–80–4	4–8–9
	июль, август, сентябрь (III квартал)	3,6–1,5–0,75	10–13–10
	октябрь, ноябрь, декабрь (IV квартал)	0,6–1,75–0	8–5–4
1997 год			
2	январь, февраль, март (I квартал года)	0–5–18	3–4–4
	апрель, май, июнь (II квартал года)	48–120–80	5–7–10
	июль, август, сентябрь (III квартал)	20–5–3	11–12–13
	октябрь, ноябрь, декабрь (IV квартал)	2–0–0	12–7–5
1998 год			
3	январь, февраль, март (I квартал года)	0–0–4	3–4–5
	апрель, май, июнь (II квартал года)	25–85–170	6–8–9
	июль, август, сентябрь (III квартал)	80–20–8	10–11–12
	октябрь, ноябрь, декабрь (IV квартал)	3–0–0	10–6–4
2019 год			
4	январь, февраль, март (I квартал года)	0–4–20	4–4–3
	апрель, май, июнь (II квартал года)	42–85–150	7–10–7
	июль, август, сентябрь (III квартал)	15–5–2	10–12–11
	октябрь, ноябрь, декабрь (IV квартал)	3	10

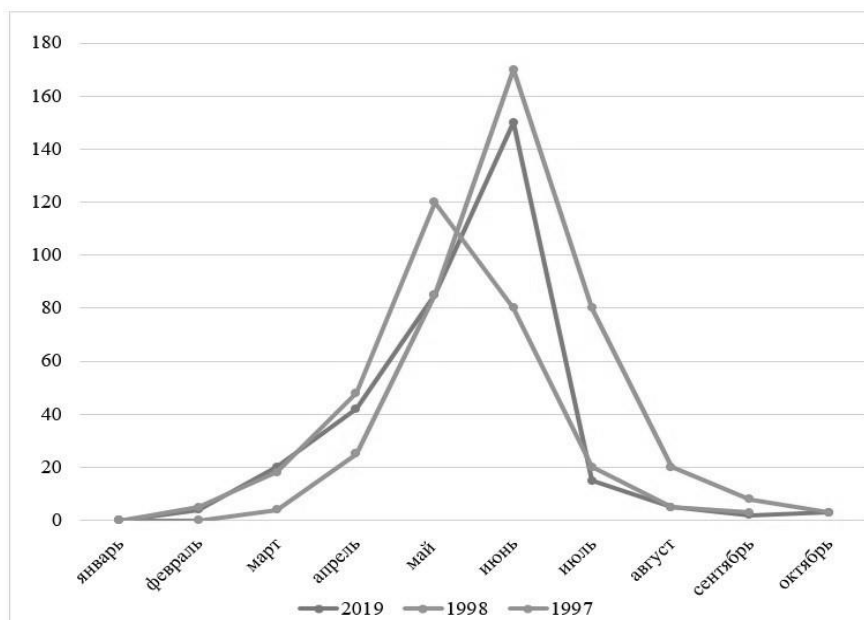


Рисунок 2 – Диаграмма изменения мутности в Эшкаконском водохранилище в течение года

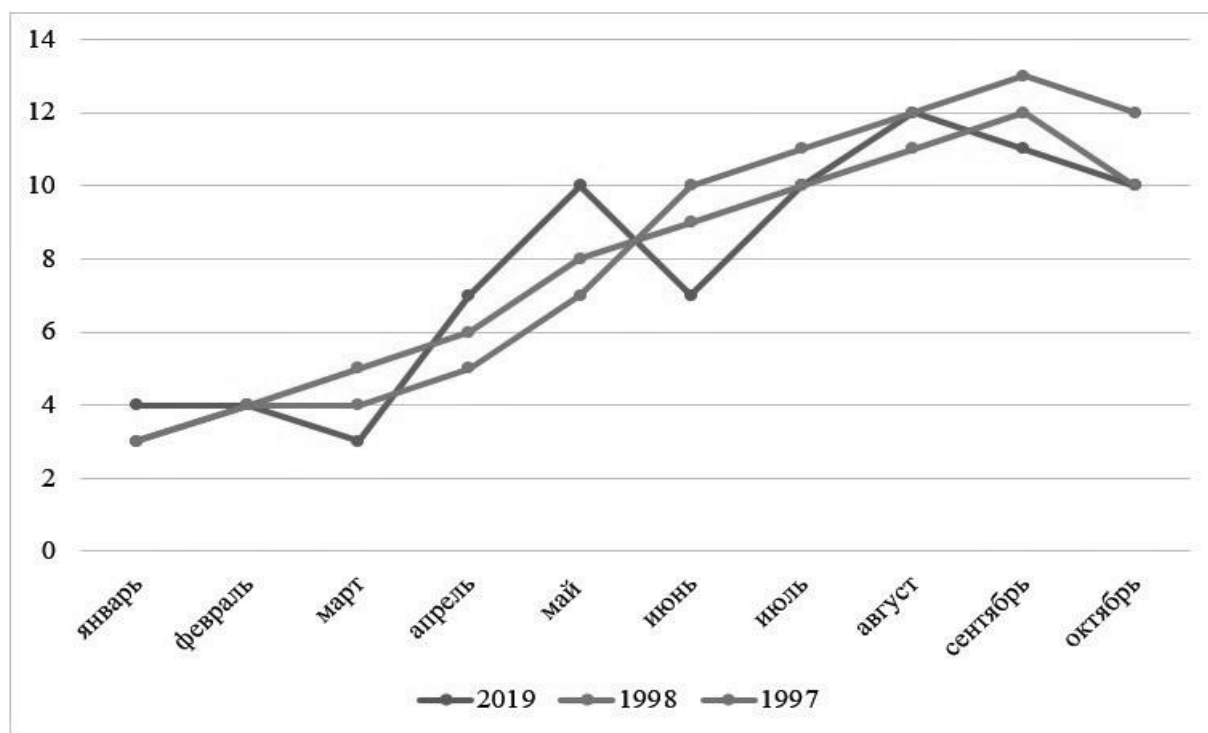


Рисунок 3 – Изменение температуры воды в Эшкаконском водохранилище

Согласно проведенным анализам воды в створе Эшкаконского водохранилища содержание взвеси возрастает с глубиной (таблица 2):

Таблица 2 – Показатели качественного состава воды, отбор проб у водозабора водохранилища

N	Наименование	Ед. изм.-я	Глубина, м				
			3 м	10 м	15 м	20 м	25 м
1	Цвет	град	5	5	4	5	5
2	Запах	балл	0	0	0	0	0
3	Прозрачность	см	16	25	19	17	16
4	РН	—	8,5	8,4	8,5	8,5	8,5
5	Мутность	мг/л	60	110	140	310	560
6	Жесткость	мг экв/л	2,9	2,8	3,1	3,2	2,7
7	Щелочность	мг/л	3,2	3,1	3,3	3,4	2,9
8	Температура	С ⁰	10	8	8	6	6

Особенностью горных малопроточных водохранилищ на реках с большими уклонами является наличие значительных глубин и уклонов дна, при которых часть мелких и мельчайших наносов транспортируется потоком до гидроузла [6]. Осаждение таких наносов в некоторой части «мертвого» объема водохранилища следует считать допустимым, так как для этого не требуется значительных затрат и, с другой стороны, уменьшается фильтрация из

водохранилища [1, 2]. Анализ заиления водохранилищ показывает, что наносы отлагаются в первую очередь именно в объеме регулирующей призмы и уменьшение полезного объема водохранилища начинается с первого года его эксплуатации.

В объеме водохранилища происходит накопление осадка, в период паводка увеличивается мутность исходной воды, так в 1992 мутность составила - 9 мг/л, в 1993 - 11 мг/л, в 1994 - 31,3 мг/л, 1995 - 80 мг/л, в 1996 - 150 мг/л, в 1997 – 120 мг/л, в 1998 - 170 мг/л.

Мертвый объем водохранилища на 2020 г. почти полностью заилен. Откладываясь выше уровня мертвого объема наносы уменьшают полезный объем, что ухудшает нормальную работу водохранилища.

После 30 лет эксплуатации Эшкаконского водохранилища наиболее заилен верхний участок водохранилища в месте впадения р. Эшкакон. Его расчистка может быть произведена без выведения водохранилища из эксплуатации в меженный период (ноябрь, декабрь, январь) на р. Эшкакон. При этом необходимо применять технологии с использованием мягких и гибких конструкций, не ухудшающих качество воды в водохранилище [1, 2, 3].

Эшкаконское водохранилище построено на малой горной реке длиной 42 км со средним уклоном 30 ‰, с площадью водосбора в створе плотины 240 км², сдано в эксплуатацию 20 декабря 1989 г. За 30-летний период оно заилено примерно на 20 % и его объем уменьшился с 10,5 млн. м³ до 8,04 млн. м³. Основной объем заиления водохранилища (примерно 90 %) произошел в период дождевого паводка 22 июня 2002 г.

Для обеспечения высокого качества воды на ближайшую перспективу до 2050 г. в Мало-Карачаевский район Карачаево-Черкесской Республики, города и поселки КМВ (г. Кисловодск, г. Ессентуки, п. Белый Уголь и др.) целесообразно продолжить мониторинг ее качества с использованием инновационных технологий.

Список литературы

1. Волосухин В.А. Основы расчета тканевых оболочек гидротехнических сооружений / В.А. Волосухин, Ю.А. Свистунов. Краснодар, КубГАУ, 1994. 106 с.
2. Волосухин В.А. Технологические схемы управления качеством воды на водных объектах / В.А. Волосухин, В.Л. Бондаренко. Екатеринбург: РосНИИВХ, 1995. 103 с.
3. Волосухин Я.В. Безопасность комплекса гидротехнических сооружений в бассейне малой горной реки Эшкакон // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2017. № 1 (193). С. 85-90.
4. Волосухин, Я.В. Многофакторные исследования надежности и безопасности Эшкаконского гидроузла в бассейне реки Подкумок // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2017. № 1 (193). С. 71-75.
5. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2018 году». М.: НИА-Природа, 2019. 290 с.
6. Иванкова Т.В. Природно-хозяйственные структуры малых речных бассейнов горного рельефа и пути их развития: инновации, оптимизация или

реставрация / Т.В. Иванкова, П.А. Кипкеева, Ю.Я. Потапенко // Вестник Академии наук Республики Башкортостан. 2018. Т. 26. № 1 (89). С. 67-75.

7. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения – URL: <http://docs.cntd.ru/document/901798042>.

СОВРЕМЕННОЕ ХОЗЯЙСТВЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДООХРАННОЙ ТЕРРИТОРИИ Р. ОБОЛЬ

А.Н. Глинская, Е.В. Левачёв

РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов, Минск, Республика Беларусь, mail@crisicwr.by

Согласно Водному кодексу Республики Беларусь водоохранная зона – это территория, прилегающая к поверхностным водным объектам, на которой устанавливается режим осуществления хозяйственной и иной деятельности, обеспечивающий предотвращение их загрязнения, засорения [1]. В соответствии со ст. 53, 54 Водного кодекса на территорию под водоохранной зоной накладываются ограничения, которые обуславливают её особенности хозяйственного использования. Непосредственно прилегающая к водному объекту часть водоохранной зоны с более строгими требованиями к ведению хозяйственной деятельности называется прибрежной полосой. Минимальная ширина водоохранной зоны устанавливается в 500 метров для водоемов, малых рек, для больших, средних рек – 600. Минимальная ширина прибрежной полосы для водоемов, малых рек – 50 метров, для больших, средних рек – 100. Однако в населенных пунктах ширина водоохранных территорий устанавливается исходя из утвержденной градостроительной документации с учетом существующей застройки, системы инженерного обеспечения и благоустройства [1].

Рассмотрим с целью оценки современного хозяйственного использования водоохранной территории и степени антропогенного воздействия реку Оболь Витебской области.

Река Оболь – река в Витебской области Республики Беларусь, правый приток Западной Двины. Протяжённость реки 148 км, вытекает из озера Езерище и протекает по территории Городокского и Шумилинского районов, устье в Полоцком районе [2].

Основными элементами экологической структуры территории водоохранных зон и прибрежных полос реки являются три типа территорий, выполняющих различные экологические и водозащитные функции:

– территории, оказывающие наибольшее антропогенное воздействие на природные среды, к которым относятся территории промышленных предприятий, строительных организаций, баз, складов, объектов инженерно-технической инфраструктуры, внешнего транспорта, гаражей, автостоянок, магистральных улиц, многоквартирной жилой и общественной застройки, нарушенные территории, пашня;

– территории, выполняющие ограниченные санирующие и водозащитные функции, к которым относятся территории усадебной жилой застройки, кладбищ, лечебно-оздоровительных учреждений, спортивных объектов;

– территории, выполняющие преимущественно санирующие и водозащитные функции, к которым относятся территории зеленых насаждений, водные пространства, лесные насаждения, свободные озелененные природные

территории.

Чем больше преобладание территорий, ослабляющих санирующие, репродуктивные и защитные функции природного комплекса, тем выше требования должны предъявляться к уровню инженерно-технического благоустройства территории, техническому оснащению производственных процессов, планировочной организации территории, условиям эксплуатации технических систем и объектов. Функциональное использование водоохранных территорий р. Оболь Витебской области приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Функциональное использование водоохранных территорий
р. Оболь

Площадь земельного участка, га															
На территории:	Всего	в том числе по видам земель:													
		Сельскохозяйственные				лесные	под древесно-кустарниковой растительностью (насаждениями)	под болотами	под поверхностными водными объектами	под дорогами и иными транс. коммуникациями	общее пользование	под застройкой	нарушенные	неиспользуемые	иные
		Всего	из них												
			пахотные	под постоян. культурами	луговые										
Водоохранная зона															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Городокского района	5052,1	992,1	381,3	-	610,8	2715,0	843,9	110,3	20,3	66,8	12,9	212,8	-	68,8	9,2
Шумилинского района	7615,7	2501,5	1229,9	6,6	1265,0	1825,1	1504,7	32,0	45,0	87,2	7,7	1526,4	-	75,0	10,9
Прибрежная полоса															
Городокского района	714,8	110,8	6,2	-	104,6	370,9	148,2	58,8	3,6	3,7	0,2	6,8	-	11,8	0,01
Шумилинского района	1045,5	140,5	26,1	0,2	114,1	252,5	415,4	4,6	8,5	13,3	3,0	194,3	-	13,2	0,05

Согласно сложившемуся функциональному использованию водоохранных территорий можно сделать вывод, что:

– в пределах территории водоохранной зоны р. Оболь преобладают природные ландшафты. На их долю приходится 70,9 % площади водоохранной зоны. Техногенных ландшафты составляют -29,1 % территории водоохранной зоны.

– в пределах территории прибрежной полосы р. Оболь также преобладают природные ландшафты. На их долю приходится 84,15 % площади прибрежной полосы. В то время как, на долю техногенных ландшафтов приходится 15,85 % площади прибрежной полосы (рисунок).

Из выше изложенной характеристики следует, что преобладание в границах водоохранной зоны естественных природных ландшафтов создает предпосылки для формирования на прилегающей к поверхностному водному объекту территории благополучной экологической ситуации. В то же время,

наличие площадей техногенных ландшафтов несет определенную угрозу загрязнения поверхностного водного объекта, это свидетельствует о снижении защитных функций природного комплекса и его репродуктивной способности. Кроме того, низкий уровень инженерного и санитарного благоустройства усадебной застройки в населенных пунктах, оказывает определенное негативное воздействие на качество поверхностных вод.

Обследование потенциальных источников загрязнения показало, что многие из объектов, расположенных в пределах водоохранной территории, в настоящее время не являются значительными источниками загрязнения. Для них не требуется проведение определённых серьезных природоохранных мероприятий при существующей в настоящее время хозяйственной деятельности. В первую очередь, для них достаточно контроля за состоянием объекта в соответствии с действующим законодательством и санитарная уборка территории.

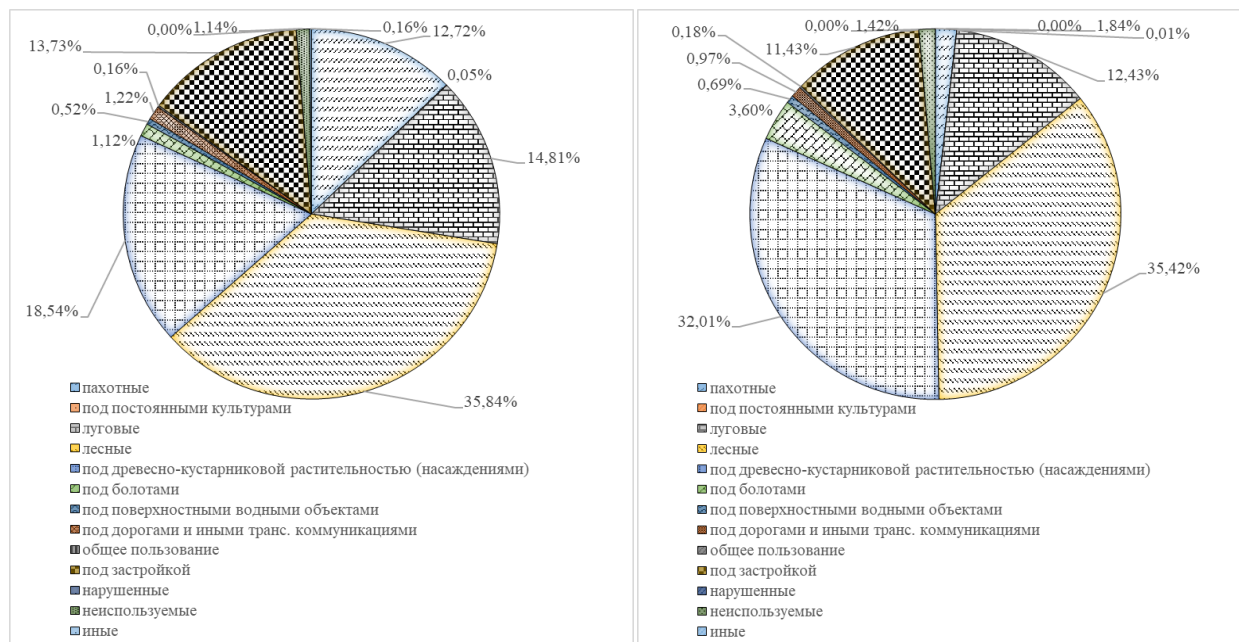


Рисунок – Функциональное использование водоохраных территорий р. Оболь

Антропогенная преобразованность рельефа в границах водоохраной зоны р. Оболь достаточно низкая, однако она оказывает определенное негативное воздействие на качество поверхностных вод и состояние водоохранной территории. Для оценки данного воздействия учтены показатели экологической стабильности, естественной защищенности и антропогенной нагрузки (таблица 2).

Таблица 2 – Антропогенная преобразованность водоохранных территорий
р. Оболь

Общая площадь водоохранной зоны, га	В т.ч.		Оценка экологической стабильности территории, $K_{ЭК.СТ.}$	Оценка естественной защищенности территории, $K_{ЕСТ.ЗАЩ.}$	Оценка антропогенной нагрузки, A_H	Оценка уровня антропогенной преобразованности территории, $Y_{А.П.}$
	природных и мало преобразованных ландшафтов, га %	сильно преобразованных ландшафтов, га %				
р. Оболь						
12667,83	$\frac{8981,49}{70,9}$	$\frac{3686,34}{29,1}$	0,77 высоко-стабильная	0,71 высокая	3,60 высокая	0,29 оптимальная

Территория водоохранной зоны р. Оболь характеризуется как высокостабильная, обладает высокой степенью естественной защищенности, имеет оптимальную степень антропогенной нагрузки и оптимальный уровень антропогенной преобразованности. Это позволяет сделать вывод от том, что на водоохранной территории складывается благополучная экологическая ситуация.

Список литературы

1. Водный кодекс Республики Беларусь [Электронный ресурс]: 30. апреля.2014 № 149- З: принят Палатой представителей 2 апреля 2014 г.: одобр. Советом Респ. 11 апреля 2014 г. //ЭТАЛОН. Законодательство Республики Беларусь / Нац. Центр правовой информ. Респ. Беларусь, 2018.
2. Блакітны скарб Беларусі (рэкі, азёры, вадасховішчы, турысцкі патэнцыял водных аб'ектаў / Маст.: Ю.А. Тарэеў, У.І. Цярэнцьеў. Мінск: БелЭн, 2007. 480 с.
3. Ресурсы поверхностных вод СССР: Гидрологическая изученность / Под ред. Н. Д. Шека ; Глав. упр. гидрометеорол. службы при Совете Министров СССР. Ленинград: Гидрометеиздат, 1963. 304 с.
4. Разработать каталог водоохранных территорий водных объектов в разрезе административных районов и бассейнов основных рек Республики Беларусь: отчет о НИР (заключ.) / РУП ЦНИИКИВР; рук. Л.Н. Гертман. Минск, 2017.45 с.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АРКТИЧЕСКОГО ГОРНОГО ОЗЕРА СТОКАМИ АПАТИТО-НЕФЕЛИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.А. Даувальтер¹⁾, З.И. Слуковский^{1), 2)}, Д.Б. Денисов¹⁾, А.В. Гузева³⁾

¹⁾*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН,*

Апатиты, v.dauvalter@ksc.ru

²⁾*Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск*

slukovsky87@gmail.com

³⁾*Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург, olina2108@mail.ru*

Озеро Большой Вудъявр (далее по тексту оз. Б. Вудъявр) является самым крупным внутренним водоемом Хибинского щелочного горного массива, хотя и относится к классу небольших озер (1–10 км²). Озеро занимает впадину среди окружающих его гор. Абсолютная отметка озера равна 312 м. Площадь его водной поверхности составляет 3,9 км², объем воды – 0,0579 км³, наибольшая глубина – 37,6 м. Длина озера около 2 км, ширина – около 1,5 км.

Промышленное освоение региона началось со строительства Мурманской железной дороги, которая позволила осуществить геолого-разведывательные экспедиции и положила начало освоению минеральных ресурсов региона. Результатом рекогносцировочных геологических съемок 1920–1923 гг. под руководством академика А.Е. Ферсмана стало открытие в Хибинском горном массиве крупнейших в мире апатитонепелиновых месторождений с огромными запасами фосфорного сырья. В 1929 г. был организован производственный трест «Апатит», который на протяжении десятилетия являлся основной организацией, осуществляющей освоение минеральных ресурсов Хибин. С 1931 г. на берегу оз. Б. Вудъявр началась переработка апатитовой руды на обогатительной фабрике (АНОФ-1). Именно с этого времени в оз. Б. Вудъявр и далее по р. Б. Белая начали поступать без очистки сточные воды.

С целью изучения влияния стоков добычи и переработки апатитонепелиновых руд на химический состав воды и донных отложений (ДО) озера Б. Вудъявр в апреле 2018 г. сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН были проведены исследования. Пробы воды с поверхностного слоя (1 м от поверхности), глубины 5 м и далее с шагом 5 м до дна отбирались в центральной части озера на акватории с максимальной глубиной 2-х литровым пластиковым батометром. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС Кольского НЦ РАН по единым методикам [4, 10]. Колонка ДО была отобрана пробоотборником Limnos и разделена на слои по 1 см. Для определения валовых концентраций элементов проводилось разложение образцов ДО путем кислотного вскрытия с использованием HF, HNO₃ и HCl в открытой системе. Содержание 50 элементов в пробах ДО определяли масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS (Thermo Fisher Scientific).

Зимой в толще воды оз. Б. Вудъявр прослеживается четкая вертикальная стратификация вследствие распределения потоков воды в разных слоях от двух главных притоков – по поверхности озера ближе к ледяному покрову

распространяются низкоминерализованные воды из р. Вудъяврйок, а в придонных слоях озера движутся более минерализованные воды р. Юкспоррйок, загрязненные шахтными и рудничными стоками добычи апатит-нефелиновых руд АО «Апатит». Главным рудным минералом Хибинских апатит-нефелиновых месторождений является фторапатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), который при выветривании поставляет в оз. Б. Вудъявр соединения P, Ca, F, Ti, Th, а также редкоземельные элементы (РЗЭ) и другие микроэлементы [7]. В поверхностном слое зафиксировано нейтральное значение величины рН, а глубже находятся слабощелочные и щелочные воды (рисунок 1).

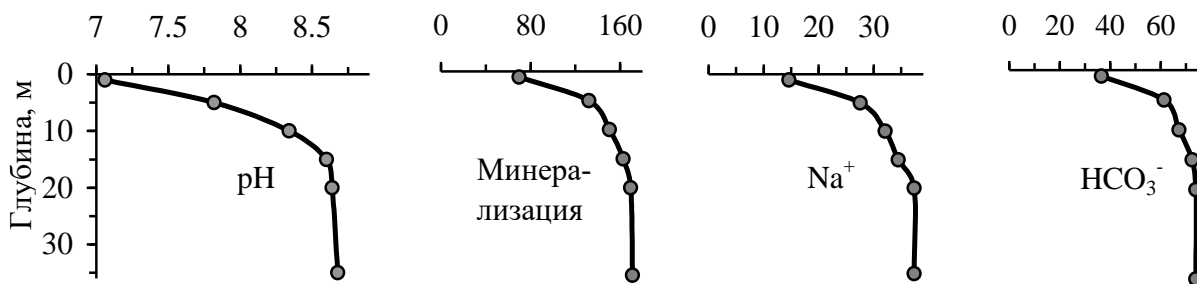


Рисунок 1 – Вертикальное распределение значений рН, минерализации и главных ионов Na^+ и HCO_3^- (мг/л) в водной толще оз. Б. Вудъявр

Минерализация воды, содержание главных ионов и соединений азота и фосфора, некоторых микроэлементов в придонном слое толщи воды оз. Б. Вудъявр выше в 2–3 раза по сравнению с поверхностным слоем (рисунки 1–3). При добыче апатитнефелиновых руд на АО «Апатит» используются азотсодержащие взрывчатые вещества, которые значительно увеличивают содержание азотных соединений (рисунок 2). Несмотря на высокие концентрации биогенных элементов, содержание органических веществ (цветность, ХПК_{Mn} и $\text{C}_{\text{орг}}$, рисунок 2) в оз. Б. Вудъявр меньше, чем в среднем в озерах Мурманской области [3] и озер северо-запада России [5].

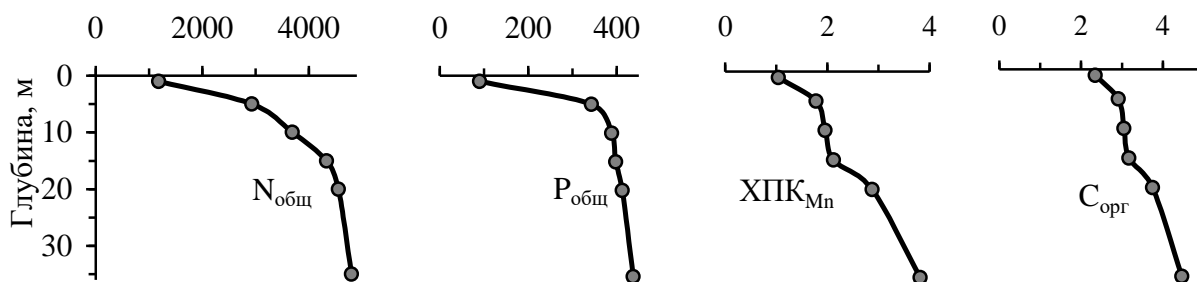


Рисунок 2 – Вертикальное распределение общего содержания биогенных элементов ($\text{N}_{\text{общ}}$ и $\text{P}_{\text{общ}}$, мкг/л), химического потребления кислорода (ХПК_{Mn}) и органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) в водной толще оз. Б. Вудъявр

Шахтные и рудничные стоки обогащают воду оз. Б. Вудъявр щелочными и щелочноземельными металлами (Ca, Na, K, Sr), соединениями N, P, Mn, Fe, Mo,

Al (рисунок 3). Рудным минералом является также нефелин, представляющий собой алюмосиликат калия и натрия $(Na,K)AlSiO_4$, который в процессе выветривания обогащает природные воды щелочными металлами Na и K, а также Al (рисунок 3).

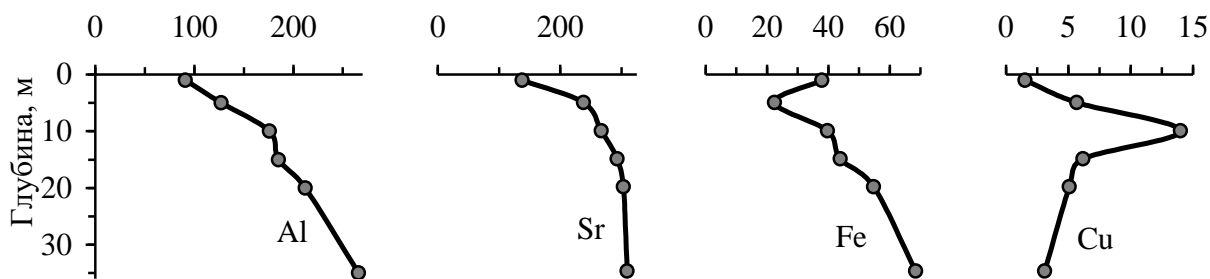


Рисунок 3 – Вертикальное распределение содержания микроэлементов (мкг/л) в водной толще оз. Б. Вудъявр

В оз. Б. Вудъявр поступают стоки обогатительной фабрики и рудников АО «Апатит» с большим содержанием взвешенных веществ, а также тонко- и мелкодисперсные пылевые частицы горных пород, образующиеся после взрывов и в процессе погрузки и разгрузки раздробленного материала на рудниках. Поэтому все элементы (щелочные и щелочноземельные металлы, РЗЭ, Р, Ti, Th), связанные с добычей и переработкой апатитнефелиновых руд, находятся в повышенных концентрациях в поверхностных слоях ДО оз. Б. Вудъявр (рисунки 4 и 5).

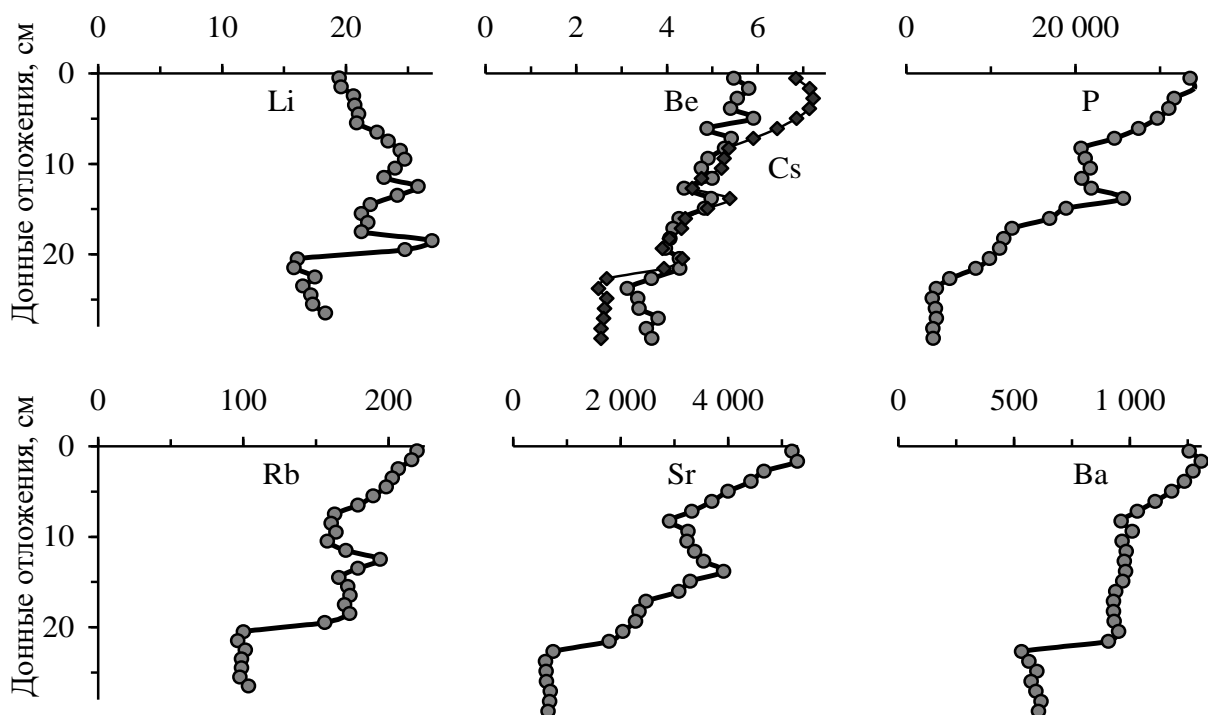


Рисунок 4 – Вертикальное распределение валовых концентраций (в мкг/г сух.в.) щелочных и щелочноземельных металлов и P в ДО оз. Б. Вудъявр

Подобное распределение РЗЭ было зафиксировано в ДО оз. Имандра в зоне поступления сточных вод АО «Апатит» [1], но слой ДО с повышенными относительно фоновых значений содержаниями в оз. Имандра меньше в 2 раза (10 см), что говорит о меньшей скорости в нем осадконакопления. Влияние на формирование химического состава ДО оз. Б. Вудъявр оказывают также и выбросы комбината «Североникель», находящегося от озера на расстоянии менее 50 км, что сказалось в повышении концентраций тяжелых металлов (Cu, Ni, Co, Cd, Pb, Sn) к поверхности ДО (рисунок 6). Анализ вертикального распределения химических элементов в колонке ДО оз. Б. Вудъявр мощностью 27 см установил значительное увеличение концентраций многих элементов в верхнем 20-см слое по сравнению с нижележащими слоями (рисунки 4–6). Эти результаты полностью согласуются с ранее проводимыми исследованиями [2, 8].

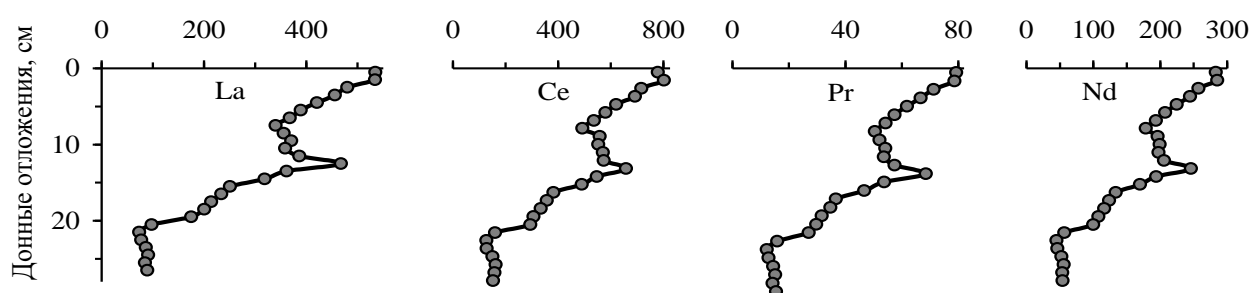


Рисунок 5 – Вертикальное распределение валовых концентраций (в мкг/г сух.в.) редкоземельных элементов в ДО оз. Б. Вудъявр

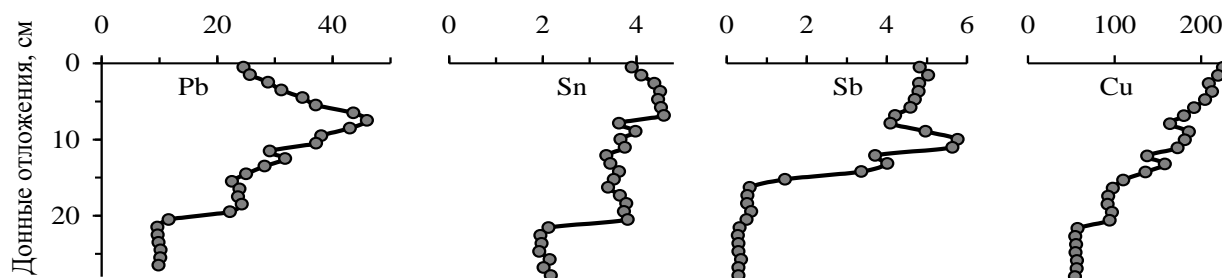


Рисунок 6 – Вертикальное распределение валовых концентраций (в мкг/г сух.в.) микроэлементов в ДО оз. Б. Вудъявр

Зная начало поступления стоков апатитнефелинового производства (1929 г.), год отбора колонки (2018 г.) и мощность загрязненных ДО (20 см), можно рассчитать среднюю скорость осадконакопления в оз. Б. Вудъявр, которая равна 2,2 мм/год. Подобная скорость осадконакопления была выявлена в водоемах Мурманской области, получающих стоки добычи и переработки медно-никелевых руд – озера Имандра (1,5 мм/год, [4]) и Куэтсьярви (1,5–3 мм/год, [9]). Большая скорость осадконакопления в озерах Куэтсьярви и Б. Вудъявр связана, вероятно, с их меньшими размерами по сравнению с оз. Имандра – крупнейшим озером в Мурманской области.

Основной формой содержания тяжелых металлов в ДО является

минеральная форма (до 70 %), однако органическим веществом аккумулируется от 16 до 30 % поступающих в озеро металлов [6]. В самом верхнем слое ДО высока роль водорастворимой формы металлов (до 15 %).

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (полевые работы) и поддержана из средств грантов РФФИ № 18-05-60125 (химический анализ) и РНФ № 19-77-10007 (определение форм нахождения металлов).

Список литературы

1. Даувальтер В.А., Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в озере Имандра, Мурманская область // Геохимия. 1999. № 4. С. 376-383.
2. Денисов Д.Б., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Каган Л.Я. Долговременные изменения состояния субарктических водоемов в условиях антропогенной нагрузки (по данным диатомового анализа) // Биология внутренних вод. 2006. № 1. С. 24-30.
3. Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. Ч. 1 249 с. Ч. 2 128 с.
4. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (Под ред. Моисеенко Т.И.) Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М: Наука, 2002. 403 с.
5. Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 444 с.
6. Слуковский З.И., Мицуков А.С., Даувальтер В.А. Молибден в донных отложениях озера Большой Вудъявр, Мурманская область: вертикальное распределение и формы нахождения // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 534-538.
7. Ферсман А.Е. Наш апатит. М.: Наука, 1968. 136 с.
8. Югай В.С., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. Содержание биодоступных форм соединений металлов в донных отложениях водоемов и коэффициент накопления (K_d) как показатели экологической обстановки водоемов (на примере озер Мурманской области) // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 3. С. 591-600.
9. Dauvalter V. Impact of mining and refining on the distribution and accumulation of nickel and other heavy metals in sediments of subarctic lake Kuetsjärvi, Murmansk region, Russia // Journal of Environmental Monitoring. 2003. V. 5 (2). P. 210-215.
10. Standard method for examination for water and wastewater. 20-th Edition. Eds. L.S. Clescerl, A.E. Greenberg, A.D. Eaton. American Public Health Association USA. 1999. 2671 p.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ ПО ВЕЛИЧИНАМ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОБОГАЩЕНИЯ И ИНДЕКСОВ ГЕОАККУМУЛЯЦИИ

Е.Ю. Деменчук, И.О. Пивоварова, О.В. Крылова
Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград
edemenchuk@kantiana.ru

Тяжелые металлы являются естественными составляющими почв и донных отложений, их концентрация варьируется в зависимости от условий, состава материнской породы и др. В последние годы существует тенденция к увеличению содержания тяжелых металлов в окружающей среде, обусловленная антропогенным воздействием. Промышленные и сельскохозяйственные стоки, загрязнение сточных и подземных вод в местах складирования твердых бытовых отходов и выпадение из воздуха способствуют загрязнению донных отложений, особенно там, где природный фон уже высок из-за естественного поступления тяжелых металлов и металлоидов. Очень важно различать естественные фоновые значения и антропогенный вклад и понимать, что фоновые значения изменяются в зависимости от геохимических особенностей подстилающей породы и внешних абиогенных и биогенных факторов (рН, окислительно-восстановительного потенциала, температуры, микробиологической составляющей).

В 2015-2020 гг. изучались донные осадки рек Калининградской области на содержание тяжелых металлов и металлоидов. Определение мышьяка, свинца, цинка, меди, а также ванадия, железа, марганца, титана, алюминия проводилось в пробах воды и в пробах донных и пойменных отложений в водотоках, впадающих в Куршский залив Балтийского моря, в Балтийское море и в Калининградский (Вислинский) залив.

Все образцы донных отложений и почв были высушены до воздушно-сухого состояния, а затем отделены от камней, песка и стекла и размолоты до размера частиц 71 мкм с помощью измельчителя.

Твердые образцы прессовали в таблетки с борной кислотой. Образцы воды и ацетатно-буферные вытяжки, используемые для определения биологически доступных форм элементов, пропускали через целлюлозный фильтр вместе с раствором пирролидиндиитиокарбамата (PDTC) с использованием микронасоса. При определении мышьяка мешающее влияние ионов железа устранялось пропусканием проб через колонку с катионитом в кислой среде.

Определение тяжелых металлов и металлоидов проводили методом рентгеновской флуоресценции с использованием спектрометра SpectroScanMax. Содержание компонентов определяли с помощью предварительно построенных калибровочных кривых, представляющих экспериментальную зависимость массовой доли аналита от аналитического сигнала.

Окислительно-восстановительный потенциал и содержание растворенного кислорода измеряли в полевых условиях с помощью ORP-тестера HANNA и оксиметра CyberScanDO 300.

Донные отложения рек Калининградской области можно разделить на три группы в зависимости от литологии и содержания органического вещества.

Отложения неогеновой системы, представленные песчаными, алевроитовыми и глинистыми материалами, выходят на поверхность вдоль северного и западного побережья Калининградского (Самбийского) полуострова. Соответственно, реки северной части Самбийского полуострова имеют песчаные и супесчаные донные отложения с очень низким (менее 1-3 %) содержанием органического вещества.

Рельеф Варминской возвышенности хорошо дренирован довольно многочисленными реками, текущими на север и северо-запад. Донные отложения рек в этой части региона являются иловато-песчаными и суглинистыми, для них характерно относительно низкое (до 7 %) содержание органического вещества.

Донные отложения рек Полесской низменности и дельты Немана представляют собой суглинистые и илистые глины с высоким (более 12 %) содержанием органического вещества. Большая часть территории Куршской низменности, а также долины Преголи, Инструча и Деймы заняты почвами, сформированными на торфяниках. Современные аллювиальные отложения, под которыми можно найти погребенные торфяники, играют роль почвообразующих пород в долинах крупных рек и на побережье Куршского залива [1].

В настоящее время существует множество методов оценки уровня загрязнения донных отложений. Для этого могут быть применены такие показатели, как индекс геоаккумуляции и коэффициент обогащения.

Эти индексы определяют численно уровень загрязнения почв, и, как правило, они рассчитываются для обменной фракции осадков, поскольку она представляет реальную биодоступную фракцию. В частности, последовательно извлекались гранулометрические фракции с размерами зерен: >2,0, 2,0–1,0, 1,0–0,5, 0,5–0,25, 0,25–0,1, 0,1–0,05, 0,01 мм.

Эти показатели потенциального загрязнения рассчитываются нормализацией концентрации какого-либо металла в верхнем слое донных осадков относительно концентрации референтного элемента, который должен быть наиболее устойчив в почвах и донных осадках, также для него должно выполняться условие отсутствия вертикальной подвижности. Кроме того, выбранный элемент сравнения должен быть связан с наиболее мелкими гранулометрическими фракциями (алевритовая), и его концентрация не должна быть антропогенно измененной. Как правило, во многих исследованиях используются такие элементы, как Al, Fe, Mn и Rb, а также общий органический углерод. Алюминий является консервативным элементом и основным компонентом глинистых минералов, в то же время в ряде работ по исследованию осадков устьевой фракции в качестве референтного элемента использовалось железо. Так как железо не является матричным элементом, и его геохимия сходна с геохимией многих микроэлементов в окислительной и восстановительной обстановке, то в данной работе в качестве референтного элемента использовался алюминий.

Коэффициент обогащения выражается следующим образом [4]:

$$EF_i = \frac{(C_{Mei}/C_{RE})_{до}}{(C_{Mei}/C_{RE})_{мп}} \quad (1)$$

где C_{RE} – концентрация референтного металла, C_{Mei} – концентрация исследуемого элемента. В зависимости от величины коэффициента обогащения можно выделить различные уровни загрязнения. Значения $0,5 \leq EF \leq 1,5$ предполагают, что поступление металлов и металлоидов обусловлено естественными процессами выветривания, тогда как $EF > 1,5$ указывает на то, что значительная часть элементов-загрязнителей поступила из источников, внешних по отношению к материнской породе и может быть связана с точечными или диффузными загрязнениями.

Индекс геоаккумуляции I_{geo} [6] определяется как:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1,5C_b} \right) \quad (2)$$

C_i – измеренная концентрация элемента в мелкозернистой фракции, C_b – величина геохимического фона, 1,5 – константа, учитывающая литогенные эффекты компенсации. В зависимости от величины индекса геоаккумуляции различают следующие градации загрязнения донных осадков: $I_{geo} < 0$ – практически незагрязненные осадки; $0 < I_{geo} < 1$ – незагрязненные – умеренно загрязненные; $1 < I_{geo} < 2$ – умеренно загрязненные, $2 < I_{geo} < 3$ – умеренно – сильно загрязненные; $3 < I_{geo} < 5$ – очень загрязненные осадки.

Расчеты коэффициентов обогащения и индексов геоаккумуляции для ряда элементов приведены в таблице.

Таблица – Коэффициенты обогащения и индексы геоаккумуляции тяжелых металлов и металлоидов для донных осадков рек Калининградской области

Элемент	EF_1^*	EF_2^{**}	I_{geo}
Реки, впадающие в Балтийское море			
As	3,2	0,7	-1,61
Cu	0,6	1,8	1,24
Zn	1,0	0,4	-0,65
Pb	0,8	1,3	1,05
Реки Куршского залива			
As	5,4	1,0	-1,52
Cu	0,4	1,1	0,86
Zn	1,0	0,4	-0,78
Pb	0,4	0,7	0,56
Реки Калининградского (Вислинского) залива			
As	3,4	0,8	-1,59
Cu	0,8	2,8	1,95
Zn	2,0	1,2	-0,24
Pb	1,4	2,4	1,89
Примечание: *EF_1 – значения, рассчитанные по кларкам литосферы; $^{**}EF_2$ – значения, рассчитанные по региональным фоновым концентрациям			

Несмотря на разную интенсивность антропогенной нагрузки, существенную наблюдаемую разницу типов почв и различного общего содержания мышьяка и цинка для рек Самбийского полуострова, впадающих в Балтийское море, рек, впадающих в Калининградский (Вислинский) и Куршский заливы, полученные значения индексов геоаккумуляции практически идентичны. Это может свидетельствовать о том, что мышьяк в донных отложениях имеет геогенное происхождение.

Основными химическими формами As в почвах, природных водах и донных отложениях являются неорганические соединения As (III) и As (V). Высокое содержание железа в донных отложениях (0,5-6,5 %) и воде (0,5-5,2 мг/л) способствует образованию сорбционно-связанного мышьяка, а также стабильных ионных ассоциатов с водорастворимыми формами мышьяка [2].

Свинец в водной фазе донных осадков в рассматриваемых окислительно-восстановительных условиях присутствует в виде частично гидролизированных соединений двухвалентного свинца. В минеральной фазе свинец может связываться с ионами мышьяковой кислоты, что снижает геохимическую подвижность обоих элементов. Медь, в основном, находится в растворимой и частично гидролизованной форме, что свидетельствует о ее биодоступности. Значения коэффициентов обогащения, рассчитанные по региональному фону, показывают, что для данных элементов характерно антропогенное происхождение, что было подтверждено ранее анализом по методу главных компонент [3].

Происхождение цинка может носить смешанный характер, особенно для рек Калининградского (Вислинского) залива, располагающихся в районе с очень высокой техногенной нагрузкой.

Таким образом, индексы геоаккумуляции свидетельствуют о наличии умеренного загрязнения донных осадков малых рек Калининградской области медью и свинцом. Высокое содержание других элементов, в частности мышьяка (4-22 мг/кг) обусловлено природным фоном территории.

Так как в Российской Федерации отсутствуют нормативы для донных осадков, оценка состояния донных осадков рек может быть проведена по так называемым «голландским листам» - нормативам качества воды и донных осадков (Maximum Permissible Concentrations, MAC), принятых в Нидерландах [5]. В сравнении с данными нормативами содержание тяжелых металлов и металлоидов в донных осадках малых рек в долях MAC составляет: для мышьяка 0,2-0,7, для меди 0-3,5, для свинца 0,3-1,0, для цинка 0,2-0,6, что соответствует умеренному загрязнению.

Список литературы

1. Лукьянова Н. В., Богданов Ю. Б., Васильева О. В., Варгин Г. П. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Лист N-(34) – Калининград. Объяснительная записка. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2011. 226 с.

2. Feng H, Jiang H, Gao W, et al. Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries.// China. J. Environ. Manage. 2011.V. 92(4). P.1185-1197.

3. Muller G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971 // Umschau. 1979. № 79. P. 329-352.

4. Demenchuk E., Krylova O., Pivovarova I., Chubenko M. Study of the forms of arsenic in water and bottom sediments // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2018. V.18 (5.1).P. 861-868

5. Demenchuk E., Krylova O. Thermodynamic research of the trace element speciation in sediments // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2019. V. 18 (5.1).P. 779-784.

6. Hin J.A., Osté L.A., Schmidt C.A. Guidance Document for Sediment Assessment. Methods to determine to what extent the realization of water quality objectives of a water system is impeded by contaminated sediments. 2010. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://sednet.org/download/guidance_document_for_sediment_assessment.pdf

МНОГОЛЕТНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ Р. АРГУНЬ В ТРАНСГРАНИЧНЫХ СТВОРАХ РФ С КНР ЗА ПЕРИОД 2007-2019 ГГ.

В.П. Емельянова, Н.Н. Оленникова

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, info@gidrohim.com

Необходимость оценки динамики изменения содержания отдельных загрязняющих веществ в поверхностных водах р. Аргунь обусловлена высоким уровнем загрязненности реки в трансграничных створах РФ с КНР, являющимся результатом большой антропогенной нагрузки сточными водами различных отраслей промышленности (крупномасштабная добыча полезных ископаемых, вырубка лесов и т.д.), а также трансграничный перенос загрязняющих веществ с территории Китая.

Государственная граница Российской Федерации и КНР проходит по рр. Аргунь и Амур на протяжении 2,3 тыс. км от выхода границы на р. Аргунь у с. Молоканка и до г. Хабаровск.

Государственная наблюдательная сеть проводит наблюдения за качеством воды р. Аргунь от п. Молоканка до с. Олочи (включая протоку Прорва в районе п. Молоканка). Начиная с 2010 г. на р. Аргунь (п. Молоканка), а в последующие годы на всех трансграничных створах РФ с КНР проводится совместный российско-китайский мониторинг качества воды трансграничных водных объектов.

Река Аргунь в течение длительного времени, 2007-2019 гг., отличается высоким уровнем загрязненности воды и характеризуется как "грязная", что в определенной степени обусловлено поступлением с промышленными, сельскохозяйственными стоками и водосборной площади большого количества органических веществ (по БПК₅ и ХПК), аммонийного и нитритного азота, соединений железа, марганца, меди, цинка, нефтепродуктов, фенолов. Не менее важным фактором, определяющим уровень загрязненности воды р. Аргунь является гидрологический режим реки. Ухудшение качества воды реки особенно заметно проявляется в периоды пониженной водности, а также во время прохождения на реке паводков и при половодье.

Анализ и обобщение аналитического материала по химическому составу воды р. Аргунь проведены с использованием дифференцированного поингредиентного подхода. Для выявления динамики содержания загрязняющих веществ были проанализированы многолетние ряды гидрохимических данных, полученных государственной наблюдательной сетью на единой методологической и методической основе. За период 2007-2019 гг., изучено наличие внутригодового сезонного распределения загрязняющих веществ.

Для р. Аргунь в эти годы была характерной устойчивая загрязненность воды органическими веществами (по ХПК и БПК₅), аммонийным азотом, соединениями железа, алюминия, марганца, меди, превышение ПДК которыми в большинстве лет наблюдали в 80-100 % проб.

Для органических веществ (по ХПК) в многолетнем плане характерна незначительно выраженная тенденция увеличения значений ХПК в воде реки выше с. Олочи и в протоке Прорва, уменьшение – в основном русле р. Аргунь. Размах максимальных значений ХПК был небольшим, в пределах 31,5-49,5 мг/л (в 2010 г. – 66,0 мг/л в черте с. Кути).

Среднегодовое содержание органических веществ (по БПК₅) изменялось во всех трансграничных створах в период 2007-2016 гг. в диапазоне от 2,57 мг/л выше с. Олочи до 5,03 мг/л в основном русле п. Молоканка.

Анализ многолетних среднесезонных концентраций органических веществ показал достаточно равномерное распределение величин ХПК и БПК₅ по сезонам года, что свидетельствует о наличии влияния антропогенного фактора на формирование химического состава воды р. Аргунь.

Содержание аммонийного азота в межгодовом плане колебалось в среднем от значений ниже 1 ПДК до 5 ПДК. Заметны отличия в содержании аммонийного азота в воде р. Аргунь по створам: в черте с. Кути и протоке Прорва наблюдали стабилизацию уровня концентраций, в створе выше с. Олочи наблюдали их рост, в пункте п. Молоканка снижение.

Содержание нитритного азота в воде р. Аргунь как во внутригодовых режимах, так и в межгодовом плане характеризовалось диапазоном от нулевых значений до концентраций, превышающих ПДК в 2-6 раз. В многолетнем плане отмечали незначительную тенденцию к увеличению содержания нитритного азота в воде р. Аргунь в створах с. Кути, выше с. Олочи и основном русле в пункте п. Молоканка.

Сезонного распределения аммонийного и нитритного азота в воде р. Аргунь не отмечали ни в одном году. Повышенные концентрации соединений азота могли быть связаны как с влиянием антропогенных факторов, так и могла носить природный характер.

Соединения меди, цинка, железа, никеля и марганца в течение всего многолетнего периода являлись характерными загрязняющими веществами воды р. Аргунь. Частично их присутствие в воде р. Аргунь обусловлено влиянием естественных факторов формирования химического состава воды. Природным источником поступления соединений металлов в поверхностные воды в этом регионе являются химическое выветривание горных пород, сопровождающееся их разрушением и растворением, поступление с подземными водами. Антропогенное влияние на водные объекты обусловлено сбросом соединений металлов со сточными водами горнодобывающей (рудообогатительной), металлургической, металлообрабатывающей, химической, деревообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности; а также их поступление с шахтными водами и сельскохозяйственными стоками.

Содержание соединений меди в воде р. Аргунь в течение 2007-2019 гг. изменялось от величин ниже ПДК до максимальных концентраций превышающих ПДК в несколько раз. Наиболее высокие концентрации отмечены в воде р. Аргунь: выше с. Олочи в 2013 г. – 65 ПДК (уровень, превышающий ВЗ); основное русло п. Молоканка в 2014 г. – 52 ПДК; в 2015 –

23 ПДК. Среднегодовые концентрации не превышали 1-5 ПДК, за исключением 2014 г., когда они составляли 14 ПДК.

Анализ динамики изменения содержания соединений меди в воде р. Аргунь за период 2007-2016 гг. характеризовался увеличением их концентраций во всех створах наблюдений. Многолетнее среднесезонное распределение содержания соединений меди в воде р. Аргунь было достаточно равномерно во всех створах наблюдений.

Оценка динамики содержания соединений железа в воде р. Аргунь свидетельствует об увеличении концентраций железа в многолетнем плане по всему течению реки. Наиболее высокие среднегодовые концентрации характерны для воды р. Аргунь в створах с. Кути (3-7 ПДК), п. Молоканка: основное русло (4-7 ПДК), протока Прорва (4-5 ПДК).

Концентрации цинка в воде р. Аргунь в течение 2007-2016 гг. во всех наблюдаемых створах на уровне величин в среднем не превышающих ПДК до 2-3 ПДК. В отдельные годы максимальные концентрации превышали 10 ПДК. В 2011 г. в створах р. Аргунь у с. Кути, п. Молоканка в основном русле и протоке Прорва максимальные концентрации достигали 47, 30, 23 ПДК соответственно.

Содержание соединений марганца во внутригодовом и многолетнем режимах в начале изучаемого отрезка времени изменялось в широком диапазоне от сотен ПДК до величин ниже ПДК. Наиболее высокие максимальные концентрации отмечали: в створе с. Кути, достигавшие в 2008, 2010-2013 гг. 50, 120, 212, 57, 71 ПДК соответственно; в створе выше с. Олочи в 2010 и 2013 гг. 76 и 54 ПДК; в р. Аргунь у п. Молоканка в 2008, 2010, 2011, 2012, 2013 гг. – 74, 126, 223, 159, 196 ПДК; в протоке Прорва, п. Молоканка в 2010, 2011, 2012, 2013 гг. – 163, 194, 97, 158 ПДК. Среднегодовые концентрации марганца в большинстве створов превышали 10 ПДК, в отдельные годы достигали свыше 40, 50, 60 и 70 ПДК.

В многолетнем плане наблюдали незначительное уменьшение концентраций соединений марганца в период 2007-2016 гг. в створах: с. Кути, п. Молоканка в основном русле и протоке Прорва; в створе выше с. Олочи – стабилизацию.

Наиболее высокие среднесезонные концентрации отмечали, как правило, в зимне-весенний период (январь, февраль, март, апрель), что могло быть связано с их поступлением с поверхностным стоком (рисунок 1).

Уровень загрязненности воды р. Аргунь нефтепродуктами не превышал 4-6 ПДК по среднегодовым концентрациям. Диапазон концентраций, как межгодовой, так и по створам был небольшим, от нулевых значений до 10 ПДК. В многолетнем плане в створах с. Кути, выше с. Олочи, п. Молоканка в основном русле отмечали тенденцию стабилизации их содержания, в протоке Прорва, п. Молоканка – незначительное снижение уровня загрязненности воды р. Аргунь нефтепродуктами.

Загрязненность воды р. Аргунь фенолами в среднем не превышала составляла 2 ПДК в 2007 г., уменьшаясь до 1 ПДК или величин ниже 1 ПДК в 2016 г.. Анализ динамики изменения содержания фенолов в воде р. Аргунь

показал тенденцию уменьшения концентраций фенолов также в створах с. Кути, выше с. Олочи, основное русло, п. Молоканка и незначительную тенденцию увеличения в протоке Прорва, п. Молоканка.

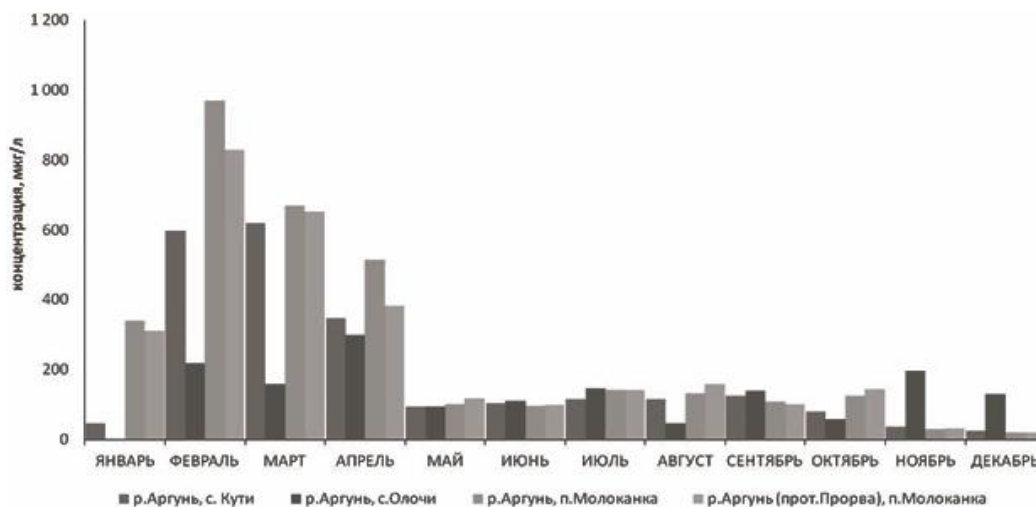


Рисунок 1 – Изменение среднемноголетних сезонных концентраций соединений марганца в воде р. Аргунь на трансграничных с КНР участках (2007-2016 гг.)

В течение многих лет р. Аргунь и протока Прорва относились к наиболее загрязненным водным объектам Забайкальского края. В течение 2007-2019 гг. однонаправленных, хорошо выраженных тенденций изменения качества воды в трансграничных створах не наблюдали. Отмечали колебания степени загрязненности воды в пределах 3-го и 4-го классов качества воды от состояния "загрязненная" до "очень грязная". Периодически наблюдалась в течение некоторых, разных по продолжительности, периодов стабилизация загрязненности воды в пределах одной из качественных категорий (рисунок 2).

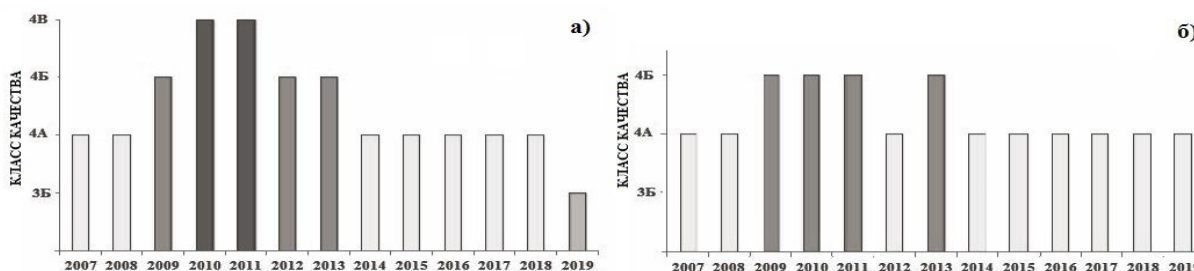


Рисунок 2 – Динамика изменения качества воды: а) – в пункте п. Молоканка р. Аргунь (основное русло); б) – пр. Прорва, п. Молоканка за период 2007-2019 гг.

Последние годы наблюдается улучшение режима растворенного в воде кислорода. В 2019 г. ни в основном русле, ни в протоке Прорва не отмечали концентрации растворенного в воде кислорода ниже 5,91 мг/л.

В 2017-2019 гг. снизилась, но осталась высокой и устойчивой загрязненность воды р. Аргунь и протоки Прорва соединениями марганца,

концентрации которого в ряде проб достигали уровня высокого загрязнения. В 2018 г. в створах п. Молоканка и с. Кути 38 и 30 ПДК, в 2019 г. в летнюю межень в протоке Прорва 35 ПДК.

Осталась невысокой загрязненность воды р. Аргунь и протоки Прорва соединениями меди. Концентрации в воде не превышали 3-4 ПДК, в среднем составляя 2 ПДК, у п. Молоканка 5 ПДК.

По-прежнему на отдельных участках периодически фиксировали загрязненность воды р. Аргунь нитритным и аммонийным азотом. Так, в 2018 г. фиксировали случаи высокого загрязнения воды нитритным азотом весной в протоке Прорва 12 ПДК и в р. Аргунь у с. Олочи 29 ПДК, в 2019 г. в р. Аргунь в районе с. Кути нитритным азотом 30 ПДК.

В 2019 г. загрязненность воды р. Аргунь комплексом присутствующим в ней веществ несколько снизилась, и вода перешла из класса "грязных" в класс "очень загрязненных".

В 2019 г. наблюдали рост загрязненности воды р. Аргунь в основном русле в пункте п. Молоканка нефтепродуктами, повторяемость случаев превышения ПДК которыми в воде р. Аргунь во всех створах и протоке Прорва повысилась вдвое и достигла 71-92 %.

Анализ результатов многолетних гидрохимических наблюдений по динамике изменения содержания основных загрязняющих веществ в воде р. Аргунь в трансграничных с КНР створах показал:

- снизилось, но осталось характерным, повышенное содержание в воде реки органических веществ (по ХПК) по всему течению р. Аргунь, превышающее 30,0-60,0 мг/л во все сезоны года;

- отмечается стабилизация устойчивой, несколько повышенной загрязненность воды органическими веществами (по БПК₅);

- остается характерным для р. Аргунь периодическое обнаружение в воде единичных случаев высокого загрязнения нитритным и аммонийным азотом;

- содержание соединений меди, железа, цинка в воде р. Аргунь остается в течение 2007-2019 гг. невысоким;

- характерная в начале периода экстремально высокая загрязненность соединениями марганца значительно снизилась, но по-прежнему практически ежегодно наблюдаются случаи высокого загрязнения ими воды р. Аргунь и протоки Прорва;

- загрязненность нефтепродуктами и фенолами в воде р. Аргунь остается невысокой, но по нефтепродуктам наметился некоторый рост ее устойчивости.

О РАЗВИТИИ РАБОТ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ПРОГРАММ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В.П. Емельянова, Г.С. Сонова

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, info@gidrohim.com

Эффективность управления водными ресурсами на любом территориальном или административном уровне определяется своевременностью информационной аналитической поддержки. Основой выбора оптимальной стратегии управляющих решений и регулирования действий по слежению за состоянием загрязненности воды водных объектов являются данные о химическом составе воды в пунктах, створах наблюдений, т.е. обеспечение доступности и высокого качества как первичной информации, полученной в результате проведения химического анализа воды, так и полученной путем её переработки.

Данные о химическом составе поверхностных вод режимного мониторинга, получаемые государственной наблюдательной сетью, систематизируются и структурируются в составе режимно-справочного банка данных «Качество поверхностных вод» – РСБД «КПВ», обеспечивающего интеграцию и обработку поступающих от подразделений ГНС сведений.

Функционирование РСБД «КПВ» позволяет в автоматическом режиме оперировать совокупностью многолетних рядов естественно-научных данных о химическом составе поверхностных вод режимного характера на основе автоматизированных технологий, предусматривающих использование как типовых, так и оригинальных (нетиповых) программных средств, отражающих специфику гидрохимических исследований. Именно такие нестандартные, квалифицированно учитывающие своеобразие массивов аналитических данных, программные средства обеспечивают смысловую, в достаточной степени обоснованную и многообразную интерпретацию аналитических данных [1 и др.].

Гидрохимическая информация в основе своей включает две группы показателей, натуральные и относительные [1]. Под натуральными понимаются абсолютные показатели химического состава поверхностных вод, определяемые аналитическим путем. Помимо своего основного назначения, поэлементной оценки загрязненности и качества воды, они являются базой для получения относительных показателей [2]. Под относительными понимаются показатели качества поверхностных вод, получаемые расчетным путем за счет переработки, преобразования аналитических данных тем или иным способом, т.е. формализованные. Как правило, они несут отличное от исходной информации содержание, видоизменяют, дополняют и обогащают её дополнительным содержанием.

Востребовано и может быть разработано большое количество различных относительных показателей. В сложной иерархии характеристик химического состава и свойств поверхностных вод относительные показатели загрязненности и качества несут в себе элементы оценки либо полностью

ассоциируются с классом оценок, т.е. в той или иной мере являются оценочными. Одно и то же состояние воды может быть оценено по-разному в зависимости от того, для кого и с какой целью оно оценивается, т.е., оценка одного и того же водного объекта, его свойств либо состояния может быть многозначной.

Как особый вид гидрохимической информации, получаемый путем переработки аналитических данных, относительные показатели качества воды существенно видоизменяют и обогащают первоначальные данные дополнительным содержанием. Спектр позиций, с которых относительными показателями анализируются и, в той или иной мере, оцениваются поверхностные воды, очень широк, что обуславливает большое их разнообразие по смысловой нагрузке, структурным особенностям, степени формализации, формам выражения и прочее. Возможные на взгляд авторов виды относительных показателей и их иерархическая соподчиненность в гидрохимических исследованиях показаны на рисунке.

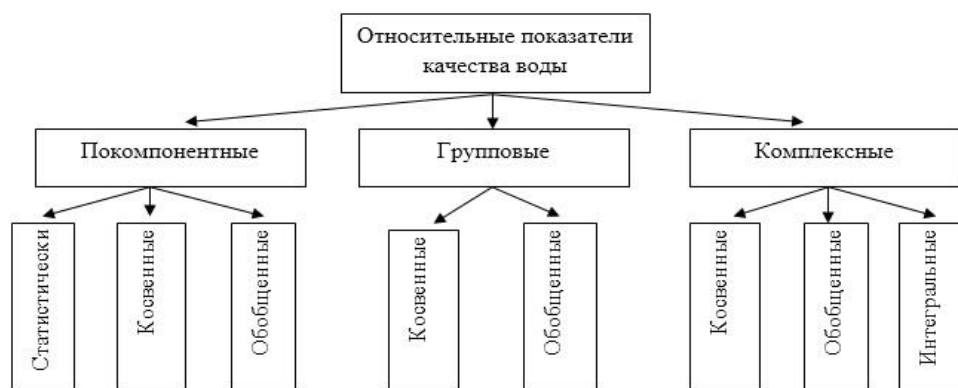


Рисунок – Схема иерархической соподчиненности относительных показателей качества воды в гидрохимических исследованиях

С учётом количества отображаемых ингредиентов химического состава и свойств воды водных объектов выделяются три основные вида относительных показателей: покомпонентные, групповые, комплексные. По степени обобщения и формализации относительные показатели можно разделить на четыре подвида: статистические, косвенные, обобщенные, интегральные. По формам выражения относительные показатели загрязненности и качества поверхностных вод разделяются на коэффициенты, показатели, индексы, классификации (ровно, как и типы, ранги, категории и т.д.). В зависимости от степени формализации комплексные относительные показатели могут быть косвенными, обобщенными или интегральными.

В практических работах нередко используются такие относительные показатели, как коэффициенты комплексности загрязненности воды, комплексности высокой ($K_{ВЗ}$) и экстремально высокой ($K_{ЭВЗ}$) загрязненности воды [3, 4]. Понятие "Комплексность загрязненности воды водных объектов" отражает соотношение числа разнородных элементов химического состава, по

которым фиксируется нарушение нормативных требований по их содержанию в воде, и общего количества изучаемых компонентов.

Рост комплексности загрязненности воды свидетельствует о том, что превышение ПДК происходит по большому количеству веществ и что большее влияние на формирование качеств воды оказывает антропогенный фактор.

На основе значений K , $K_{ВЗ}$, $K_{ЭВЗ}$ в [3, 4] определяют категории загрязненности воды от первой до третьей (I, II, III), которые имеют различный физический смысл и устанавливаются отдельно: по ПДК, по ВЗ, по ЭВЗ. В случае, если категории не совпадают, качество воды рассматривается с разных точек зрения: в режиме хронического загрязнения по «К», в режиме «аварийных» или «чрезвычайных ситуаций» по $K_{ВЗ}$ и $K_{ЭВЗ}$.

Раздельное использование категорий комплексности на практике оказалось достаточно громоздким, не позволило однозначно оценивать комплексность загрязненности воды. С целью усовершенствования этого вида оценок разработана технология оценивания комплексности загрязненности воды с учетом одновременно K , $K_{ВЗ}$, $K_{ЭВЗ}$ с последующим выходом на единую категорию комплексности загрязненности воды. Разработан алгоритм, учитывающий различия количества и состава, классов опасности загрязняющих воду веществ, различий уровней загрязнения каждым изучаемым компонентом в пределах перечней, установленных для проведения комплексной оценки загрязненности воды.

Одним из важных элементов технологии установления единой категории загрязненности воды водного объекта по комплексности загрязнения явилась разработка частных интервалов значений K , $K_{ВЗ}$, $K_{ЭВЗ}$, ранжированных по значимости их для оценки загрязненности воды. Интервалы значений K , $K_{ВЗ}$ и $K_{ЭВЗ}$, приведенные в таблице 1, установлены по результатам анализа представительных выборок многолетних данных о комплексности загрязненности воды водных объектов РФ по материалам ГНС. Для решения этой задачи предлагается проведение процедуры двухступенчатой систематизации, ранжирования всей совокупности расчетных данных отдельно по K , $K_{ВЗ}$, $K_{ЭВЗ}$ с выходом на единую категорию по числу загрязняющих компонентов, обнаруженных в воде (таблица 1).

Задачей обработки информации на первой ступени систематизации данных по каждому из коэффициентов K , $K_{ВЗ}$ и $K_{ЭВЗ}$, является проведение их ранжирования в зависимости от характера загрязненности воды водного объекта по числу ингредиентов и показателей качества воды по единичным, нескольким и комплексам для $K_{ВЗ}$ и $K_{ЭВЗ}$ по группам веществ (таблица 1). Для «К» изменения относительно действующего руководящего документа [4] незначительны, для $K_{ВЗ}$ и $K_{ЭВЗ}$ полностью обновлены.

Установление интервалов значений коэффициентов K , $K_{ВЗ}$, $K_{ЭВЗ}$ проводилось на основании выводов, полученных по результатам расчёта, обработки и последующего анализа массива их значений, полученных с использованием программного комплекса «Гидрохим ПК. UKISV-сеть» по восьми гидрографическим районам РФ за различные временные отрезки с 2005 по 2017 гг. с периодичностью 1 раз в 3 года.

Учёт при анализе результатов водных объектов различной степени загрязненности, разнообразие составов загрязняющих веществ, разных видов и мощности антропогенного воздействия, накладывающегося на многочисленные разновидности природных условий по территории страны позволяют считать полученные при этом результаты достаточно обоснованными и полными.

Таблица 1 – Выделение интервалов значений коэффициентов комплексности загрязненности воды в ранжированной последовательности

Показатели комплексности загрязненности воды	Характер загрязненности воды водного объекта по числу ингредиентов и показателей качества воды					
	единичным веществам		нескольким веществам		по комплексам веществ, для $K_{ВЗ}$ и $K_{ЭВЗ}$ по группам веществ	
	№ интервала	интервал значений, %	№ интервала	интервал значений, %	№ интервала	интервал значений, %
K	(1)	(0; 10)	(2)	[10; 40)	(3)	[40; 100]
$K_{ВЗ}$	(4)	(0; 7)	(5)	[7; 15)	(6)	[15; 100]
$K_{ЭВЗ}$	(7)	(0; 5)	(8)	[5; 10)	(9)	[10; 100]

Примечание: интервалы обозначают следующим образом: число слева – начало интервала, число справа – конец интервала.

По каждому виду коэффициента комплексности предусмотрена постепенность перехода от одного интервала к другому. Каждому интервалу придается номер в последовательности от одного до девяти, который не несет никакой функциональной нагрузки, за исключением обозначения. Работы по апробации интервальных значений K , $K_{ВЗ}$, $K_{ЭВЗ}$ продолжаются с целью определения их устойчивости в многолетнем плане.

Второй и заключительный этап систематизации информации по разработанной технологии предполагает проведение группировки частных интервалов в возможные их сочетания, характеризующиеся по экспертным оценкам как однородные по загрязняющему эффекту и соответствующие определенной категории загрязненности воды от I до V из общего диапазона (таблица 2), чем достигается возможность проведения дифференциации поверхностных вод по пяти категориям от первой (I) в водах с наименьшей до пятой (V) категории с наибольшей комплексностью загрязненности воды.

Таким образом, получают разовые номера интервалов или их сочетания в пункте, створе определенного водного объекта для каждой пробы воды. Из числа полученных по каждой пробе номеров разовых интервалов K , $K_{ВЗ}$, $K_{ЭВЗ}$, соответствующего количеству проб, выбираются преобладающие интервалы или их сочетания для данного водного объекта, пункта, створа наблюдений за определенный год, либо другой временной промежуток. "Преобладающими" являются интервалы или их сочетания, которые встречаются в 33,3 % и более от их общего числа в каждом отдельном пункте, створе и пр.

По полученным номерам интервалов или их сочетаниям устанавливается категоричность загрязненности воды водных объектов по комплексности загрязнения в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 – Установление категорий загрязненности воды водных объектов по комплексности загрязнения

Категория загрязненности воды водных объектов	Номера интервалов, сочетания интервалов комплексности загрязнения воды, соответствующие категориям загрязненности воды водных объектов					
I	(1);	(2);	(1) (4)			
II	(1) (5);	(1) (7);	(1) (4) (7);	(1) (5) (7);	(2) (4)	(2) (7)
	(4);	(4) (7)				
III	(1) (4) (8);	(1) (6);	(1) (8);	(2) (4) (7);	(3);	(3) (4);
	(3) (4) (7);	(4) (8);	(5);	(5) (7);	(5) (8);	(7);
IV	(1) (4) (9);	(1) (6) (7);	(1) (5) (8);	(1) (6) (8);	(1) (8);	
	(2) (4) (8)	(2) (5);	(2) (5) (8);	(2) (5) (9);	(2) (6);	(2) (6) (7);
	(2) (8);	(3) (4) (8);	(3) (5);	(3) (5) (7);	(3) (7);	(3) (8);
	(2) (9);	(1) (9);	(6)	(6) (7);	(8);	(6) (8);
V	(1) (5) (9);	(1) (6) (9);	(2) (4) (9);	(2) (6) (8);	(2) (6) (9);	
	(3) (4) (9);	(3) (5) (8);	(3) (5) (9);	(3) (6);	(3) (6) (7);	
	(3) (6) (8);	(3) (6) (9);	(3) (9);	(4) (9);		
	(5) (9);	(6) (9)	(9);			

Разрабатываемая технология установления категории загрязненности воды водных объектов по комплексности загрязнения обеспечит дополнительную возможность получения на основе данных ГНС, либо любых иных сведений о химическом составе воды новой информацией о качестве воды водных объектов и повысит корректность процедуры оценивания.

В настоящее время в ФГБУ «Гидрохимический институт» осуществляется разработка программного обеспечения по установлению категории загрязненности воды (от I до V) по комплексности загрязнения как первой части, программного обеспечения «Гидрохим ПК. UKIZV-сеть 2».

Список литературы

1. Емельянова В.П., Данилова Г.Н. К методологии оценочных исследований в гидрохимии // Тр. 2-го международ. симпозиума по геохимии природных вод. СССР. Ростов-на-Дону, 1985. С. 118-125.
2. Емельянова В.П. Методология и методы комплексной оценки загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук. Ростов-на-Дону, 2006. 25 с.

3. Емельянова В.П., Данилова Г.Н. Опыт предварительной оценки степени загрязнения водных объектов по величине условного коэффициента комплексности // Оценка и классификация качества поверхностных вод для водопользования: Тез. сообщ. всес. конф. Харьков, 3-4 ноября 1979 г. Харьков, 1979. С. 126-128.

4. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеоздат, 2003. 49 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФИКОЦИАНИНА ФИТОПЛАНКТОНА В МУТНЫХ ПРОДУКТИВНЫХ ВОДАХ (НА ПРИМЕРЕ НИЖНЕГО ДОНА)

Г.Е. Ковалёва^{1), 2)}, Дубовицкий Г.А.¹⁾, Н.В. Решетняк¹⁾, Б.Л. Сухоруков^{1), 2)}

¹⁾ Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, info@gidrohim.com

²⁾ Гидрохимический отдел Института водных проблем РАН, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, bls-phys@yandex.ru

Основная задача мониторинга пресноводных экосистем состоит в контроле качества воды и состояния водных объектов. Состояние водных объектов определяется совокупностью химических и биологических показателей компонентов, постоянно взаимодействующих между собой. Одной из основных фундаментальных составляющих экосистемы является фитопланктон – компонент отвечающий за преобразование солнечной энергии в энергию связей химических веществ и биологических клеток. Древнейшими одноклеточными организмами на Земле являются цианобактерии, отличающиеся от остального фитопланктона дополнительными пигментами, ответственным за ассимиляцию солнечной энергии: фикоцианином и фикоэритрином. К сожалению, до настоящего времени аналитическому определению концентрации этих пигментов фитопланктона в поверхностных водных объектах достаточного внимания не уделялось.

Фикобилины – пигменты красных и синезеленых водорослей. К ним относятся фикоэритрин, $C_{34}H_{47}N_4O_8$ – преобладающий пигмент красных водорослей и фикоцианин, $C_{34}H_{42}N_4O_9$ – основной пигмент синезеленых [4]. Обнаружение и количественное определение этих пигментов необходимо для получения более полной информации о составе популяции фитопланктона. В отечественной литературе [1-5] представлены различные способы извлечения фикоцианина (ФЦ), в основном, из биомассы микроводоросли *Spirulina platensis*, для использования в пищевой промышленности, медицине и косметологии. Извлечение пигмента ФЦ из проб морской воды и расчет его концентрации со спектрофотометрическим окончанием возможен при больших значениях $C_{ФЦ}$, встречается только в зарубежной литературе [7-9].

Целью настоящей работы является разработка и апробация методики определения $C_{ФЦ}$ фитопланктона в пробах воды поверхностных вод суши для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за химико-биологическим состоянием водных экосистем, проведения научно-исследовательских экологических работ и для калибровки дистанционных методов.

Объектом исследований для определения $C_{ФЦ}$ фитопланктона в пробах воды является Нижний Дон, приплотинный плес Цимлянского водохранилища и р. Дон, ниже г. Ростова-на-Дону, в августе и сентябре 2018-2019 гг. На рисунке 1 представлена схема расположения станций отбора проб воды.

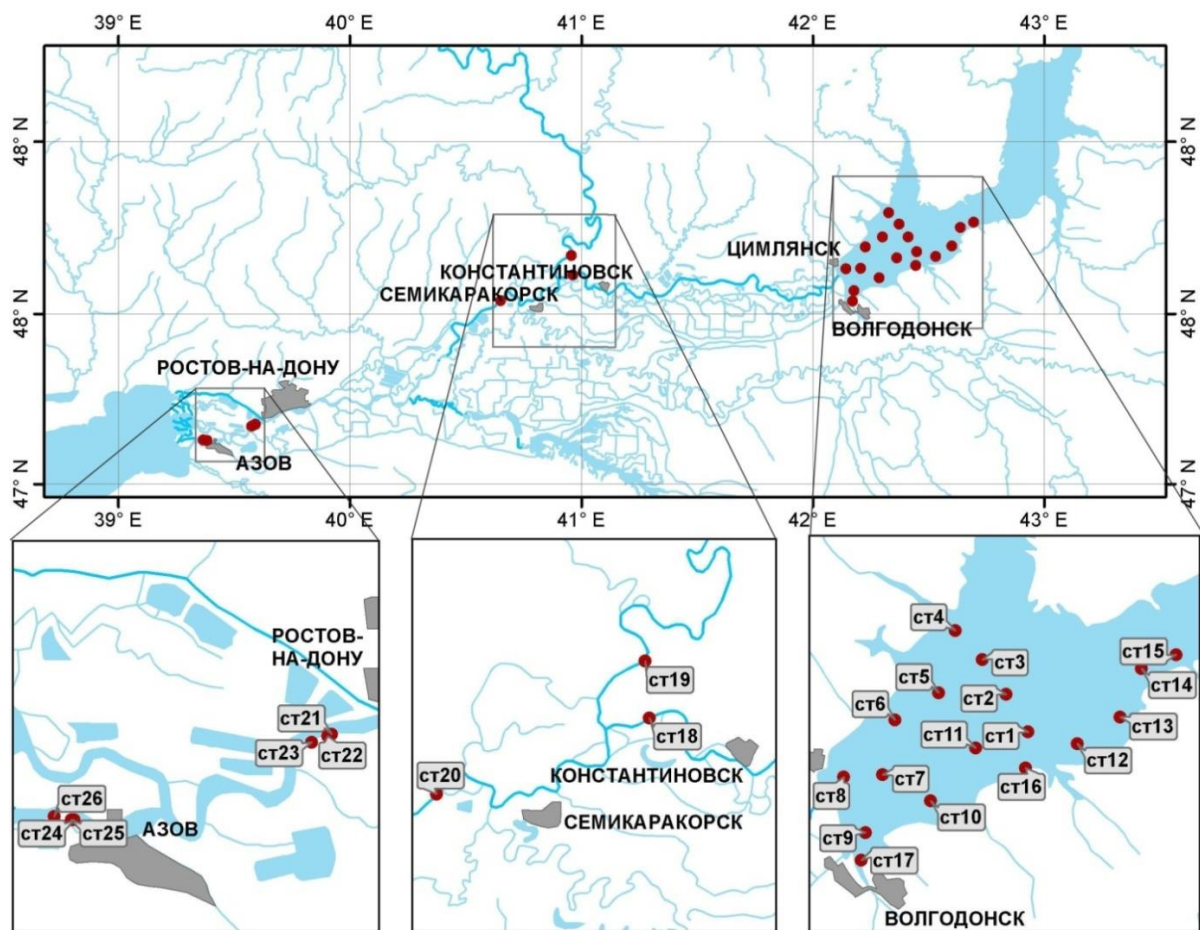


Рисунок 1 – Схема расположения станций отбора проб воды

Пробы воды, отобранные с западного моста на р. Дон, доставляли в лабораторию в течение 1 ч. Пробы воды с других объектов фильтровали на месте через стекловолоконные фильтры, замораживали и анализ проводили непосредственно после доставки в лабораторию.

В исследовании использована оригинальная авторская методика определения $S_{ФЦ}$ фитопланктона, адаптированная для поверхностных водных объектов. Методика включает семь этапов:

- 1) пробу воды фильтруют через стекловолоконный фильтр GF/F или GFM (объем зависит от того, какое количество воды может пропустить фильтр);
- 2) фильтр замораживают на 24 ч при температуре минус 20 °С;
- 3) замороженный фильтр измельчают и перетирают в фарфоровой ступке до полного разрушения в среде, состоящей из 0,25 М Трис (гидроксиметил) аминометан, 10 мМ этилдиамин - тетрауксусной кислоты динатриевая соль (Трилон Б), и 2 мг/см³ лизоцима (рН доводят до 5,0 с помощью HCl);
- 4) гомогенаты инкубируют в темноте в течение 2 ч при 37 °С на водяной бане и затем в течение 20 ч при 1,5 °С в холодильнике;
- 5) рН смеси доводят до 7,0 с помощью 0,1 N гидроксида натрия;
- 6) полученную смесь фильтруют через мембранный фильтр (0,45 мкм);
- 7) интенсивность флуоресценции экстракта измеряют на флуориметре «Квант 5» в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Измерения экстрактов ФЦ основано на регистрации интенсивности флуоресценции, которую измеряют на 624 нм при возбуждении ее на длине волны 580 нм. Для выделения спектральных участков в комплект прибора входит набор цветных оптических стекол (светофильтров): для возбуждения – СЗС 22, ОС14, регистрации – СЗС 23, СЗС 24, КС 11. Если уровень сигнала больше 100 %, то за кюветой с экстрактом устанавливают нейтральные фильтры НС-6, НС-7, НС-8, НС-9 или их комбинацию и повторяют измерение.

Для построения градуировочного графика используют экстракт спирулины синей (фикоцианина), порошка, полученного из морских водорослей. Основной раствор фикоцианина приготавливают в среде (см п. 3), концентрацией 2 мкг/см³. Из него готовят растворы разной концентрации: 0,25; 0,5; 1,0; 1,25; 1,5 мкг/см³ и измеряют интенсивность флуоресценции. Регрессионное уравнение, связывающее интенсивность флуоресценции и концентрацию фикоцианина в пробе, полученное градуировочному графику (рисунок2) имеет вид:

$$J = 256.36 \cdot C_{ФЦ}^{пр} \quad (1)$$

Концентрацию ФЦ в пробе (мкг/см³) рассчитываем из соотношения (1).

Концентрацию ФЦ фитопланктона (мкг/дм³) с учетом объема профильтрованной пробы воды и объема экстракта, рассчитываю по формуле:

$$C_{ФЦ} = \frac{J}{256,36} \cdot \frac{V_{экст}}{V_{проб} \cdot l}, \quad (2)$$

где J – интенсивность флуоресценции экстракта, %; $V_{экст}$ – объем экстракта, см³; $V_{проб}$ – объем пробы, дм³, l – толщина поглощающего слоя, см.

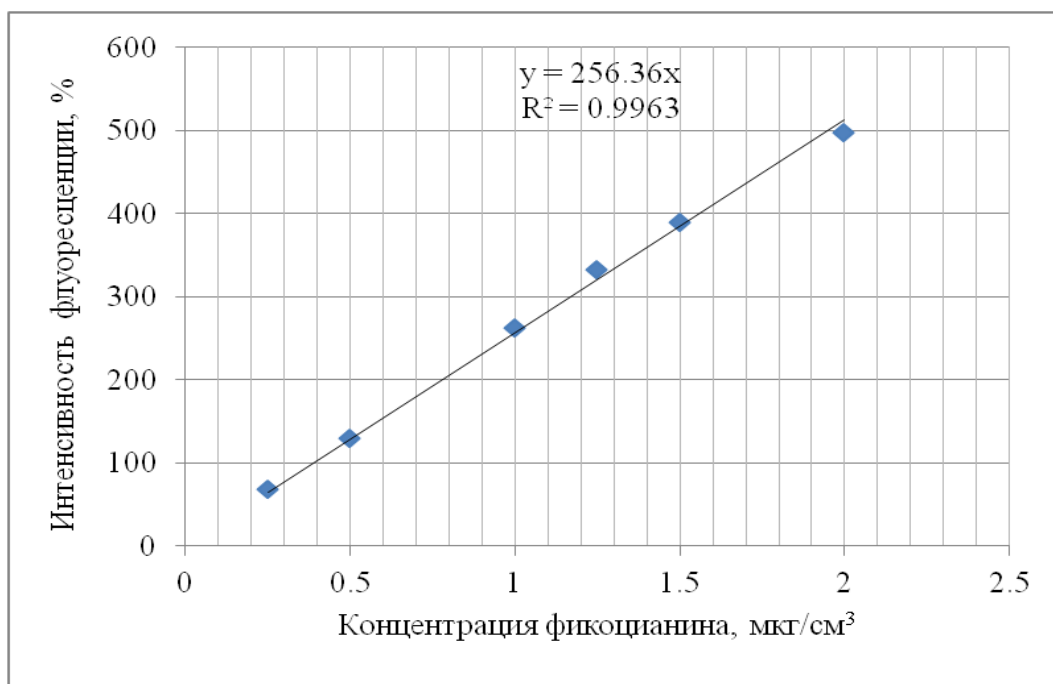


Рисунок 2 – Градуировочный график для расчета $C_{ФЦ}$

В таблице 1 представлены данные о содержании ФЦ фитопланктона в пробах воды Нижнего Дона, приплотинного плеса Цимлянского водохранилища и р. Дон, ниже г. Ростова-на-Дону.

Таблица 1 – Содержание $S_{ФЦ}$ (мкг/дм³) фитопланктона в пробах воды

Дата отбора	Участок водного объекта	$S_{ФЦ}$	Дата отбора	Участок водного объекта	$S_{ФЦ}$
20.08.2018	Левый берег	1,04		ст12	13,91
	Правый берег	2,21		ст16	8,94
	Фарватер	2,31	03.09.2019	Левый берег	0,75
19.09.2018	Левый берег	237,2		начало жд моста	1,37
28.09.2018	ст17	4,72		Зеленый буй	2,66
	ст18	1,96		Фарватер	0,79
	ст 18 причал	138,81		Красный буй	0,71
	ст19	0,82		Правый берег	2,33
29.09.2018	ст1	14,82	22.09.2019	Нижний Чир	1,26
	ст2	28,85	23.09.2019	ст8	4,30
	ст3	19,86		ст11	32,87
	ст4	8,11	24.09.2019	ст1	140,39
	ст5	30,07		ст2	3,63
	ст6	100,87		ст3	4,89
	ст8	9,91		ст4	10,76
	ст9	60,96		ст5	17,18
	ст10	124,90		ст16	4,14
	ст11	8,09	03.10.2019	ст111	217,48

Из данных таблицы видно, что в сентябре 2018 и 2019 гг. максимальные значения $S_{ФЦ}$ фитопланктона на некоторых станциях составили от 100 до 237,2 мкг/дм³; минимальные значения – от 0,71 до 17,2 мкг/дм³ и в среднем – от 30 до 60 мкг/дм³. Такой разброс концентраций зависит от сроков наступления интенсивного развития синезеленых водорослей, скорости течения на участке реки, расположения станции, гидрометеорологических условий во время пробоотбора.

Важным преимуществом данного метода определения концентрации фикоцианина фитопланктона является высокая чувствительность при

минимальных значениях в продуктивных водах. Определение содержания фикоцианина фитопланктона может быть использовано при оценке состояния водных экосистем и выявлении потенциальной токсичности воды в периоды массового развития синезеленых водорослей.

Список литературы

1. Береговая Н. М., Гудвилевич И. Н. Сравнение различных способов хранения водного экстракта С-фикоцианина микроводоросли *Spirulina platensis* // Экология моря. 2005. Вып. 70. С. 5-8.

2. Геворкиз Р.Г., Нехорошев М.В. Количественное определение массовой доли С-фикоцианина в сухой биомассе *Spirulina (Arthrospira) platensis* Nordt. Geitl. Холодная экстракция: учебно-методическое пособие /РАН Ин-т морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского. Севастополь, 2017. 21с.

3. Гордеев К.Ю. Способ выделения фикоцианина-С из клеток цианобактерий. Патент № 2055842, заявка № 5057826/13, дата публикации 10.03.1996 г.

4. Лебедева Т.С., Сытник К.М. Пигменты растительного мира. Киев: Наукова думка, 1986. 85с.

5. Мельников С.С., Самович Т.В., Мананкина Е.Е., Будакова Е.А. Влияние чередования световых и темновых периодов на продуктивность *Spirulina (Arthrospira) platensis* Nordt. Geitl // Алгология. 2012. Т.22. № 2. С.121-130.

6. Первушкин С.В., Маркова И.И., Куркин В.А., Желонкин Н.Н. Разработка методик количественного определения β -каротина и фикоцианина в биомассе спирулине пищевой (*Spirulina platensis*) // Фундаментальные исследования. 2013. № 8, С. 1426-1429.

7. Carmichael W. W. The Cyanotoxins, In J. A. Callow [ed.], Advances in botanical research 27. Academic Press. 1997. p. 211-256.

8. Stewart D. and Farmer F. Extraction, identification, and quantitation of phycobiliprotein pigments from phototrophic plankton // Limnol. Oceanogr. 1984. Vol. 29. p. 392–397.

9. Yacobi Y. Z., Köhler J., Leunert F., Gitelson A. Phycocyanin-specific absorption coefficient: Eliminating the effect of chlorophylls absorption // Limnology and Oceanography: Methods. 2015. Vol. 13. p. 158-167.

МОНИТОРИНГ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

О.В. Корнюхова

*РГП «Казгидромет», Нур-Султан, Казахстан,
Kornukhova_o@meteo.kz*

РГП «Казгидромет» имеет 20 комплексных лабораторий, которые осуществляют мониторинг качественного состояния поверхностных и морских вод на 424 створах, расположенных на 143 водном объекте, в том числе на 93 реках, 31 озере, 15 водохранилищах, 3 каналах и 1 море. В целом по республике определяется 59 показателей качества поверхностных вод: температура воды, взвешенные вещества, цветность, прозрачность, запах, % насыщения кислородом, диоксид углерода, сумма ионов, растворенный кислород, водородный показатель, главные ионы солевого состава, общая жесткость воды, биогенные (соединения азота, фосфора, железа, кремний, бор) и органические вещества (нефтепродукты, летучие фенолы, СПАВ), БПК₅, ХПК, тяжелые металлы (медь, цинк, хром и тд.), сероводород, пестициды (альфа и гамма ГХЦГ, 4,4-ДДЕ, 4,4-ДДТ))

Выполняют анализы главных ионов с применением системы капиллярного электрофореза (Системы капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ-105М»); биогенных веществ фотометрическим методам (Фотометр фотоэлектрический «КФК-3-01 «ЗОМЗ», ОАО «ЗОМЗ», Россия); БПК₅ Складным методом (1.Термостат охлаждающий «ФОС 225Е», 2.Термостат электрический суховоздушный «ТСО-1/80 СПУ», ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия); органических веществ флуориметрическим методам (Анализатор жидкости «Флюорат-02-2М», ООО «ЛЮМЭКС», г. Санкт-Петербург, Россия); тяжелых металлов Атомно-адсорбиционным методом (Атомно-абсорбиционный спектрометр «МГА-915 МД», ООО «Атомприбор», г. Санкт-Петербург, Россия); и пестицидов с газохроматографическим методом (Хроматограф аналитический газовый «Кристаллюкс-4000М», ООО НПФ«Мета-хром», г. Йошкар-Ола, Россия,)

Основным нормативным документом для оценки качества воды водных объектов Республики Казахстан является «Единая система классификации качества воды в водных объектах» [2].

До 2014 года в системе РГП «Казгидромет» для проведения комплексной оценки загрязненности поверхностных вод использовались «Методические рекомендации по формализованной комплексной оценке качества поверхностных и морских вод по гидрохимическим показателям» (Госкомгидромет СССР, Москва, 1988 г.) [4], при анализе загрязненности и выявления тенденции ее изменения использовался индекс загрязненности вод (ИЗВ). При этом количество анализируемых загрязняющих ингредиентов ограничивалось для поверхностных вод 6-ю, а для морских вод 4-я ингредиентами, имеющими наибольшие значения независимо от того превышают данные ингредиенты ПДК или нет. В состав этих лимитируемых

ингредиентов включены показатели растворенного кислорода и биохимическое потребление кислорода (БПК₅).

С января 2015 года в систему экологического мониторинга РГП «Казгидромет» внедрен новый методический документ для оценки качества поверхностных вод РК [3].

Согласно Методическим рекомендациям [4] перечень определяемых ингредиентов разделен на следующие условные группы: главные ионы (Ca²⁺, Mg²⁺, (Na⁺ + K⁺), SO₄²⁻, Cl⁻); биогенные вещества (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, P общ, фосфаты и др); тяжелые металлы (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr (III), Cr (VI), Mn, Hg, Ni, Sn, Bi, Mo, Fe (II), Fe (III)); ядовитые вещества (CN⁻, SCN⁻, F⁻, H₂S); органические вещества (нефтепродукты, смолы, углеводы, жиры, фенолы, СПАВ и др); хлорорганические пестициды (ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ, севин, ялан, дикофол, гексахлорбензол и др.).

После определения ИЗВ для каждой группы вычисляется общий средневзвешенный КИЗВ (Комплексный индекс загрязненности воды) и классификация водных объектов по степени загрязнения выглядит следующим образом (таблица).

Таблица – Классификация водных объектов по степени загрязнения по результатам КИЗВ

Степень загрязнения	Оценочные показатели загрязнения водных объектов		
	по КИЗВ	по растворенному кислороду	по БПК ₅
Нормативно чистая	≤ 1,0	≥ 4,0	≤ 3,0
Умеренный уровень загрязнения	1,1 – 3,0	3,1-3,9	3,1-7,0
Высокий уровень загрязнения	3,1 – 10,0	1,1-3,0	7,1-8,0
Чрезвычайно высокий уровень загрязнения	≥ 10,1	≤ 1,0	≥ 8,1

С января 2019 года РГП «Казгидромет» для проведения оценки качества поверхностных вод использует Нормативный документ «Единая система классификации качества воды в водных объектах» (далее – Единая классификация), основанный на интегральной оценке экологического потенциала водного объекта по комплексу физико-химических и гидроморфологических показателей. Единая классификация ранжирована на пять классов (I, II, III, IV, V) с учетом нормативных требований основных категорий водопользования: рыбное хозяйство, хозяйственно-питьевое водоснабжение, рекреация, орошение, промышленность [2].

Единая классификация способна в полном объеме оценить сформировавшийся экологический потенциал водного объекта, установить соответствие (или несоответствие) осуществляемых видов водопользования на данном водном объекте (или его участке) и позволяет рассчитать допустимые

нагрузки по объемам изъятия речного стока и привносу химических загрязнений.

Качество поверхностных вод за период с 2015 (КИЗВ) по 2019 года (Единая классификация) [1].

Мониторинг за состоянием качества поверхностных вод на реке Жайык ведется на территории Западно-Казахстанской (5 створов) и Атырауской областях (8 створов) по 52 показателям. Кроме того, качество воды определяется по состоянию перифитона и зообентоса, проводится биотестирование (определение острой токсичности воды).

Также ведутся исследования донных отложений на содержание нефтепродуктов, меди, хрома, кадмия, никеля, марганца, свинца, цинка.

В период 2015-2018гг. качество воды реки Жайык на территории Западно-Казахстанской области (ЗКО) характеризовалось как «умеренного уровня загрязнения». Превышения нормативов в основном наблюдалось по хлоридам, азоту нитритному, железу общему, ионам натрия. На территории Атырауской области вода оценивалась как «нормативно чистая».

В 2019 году по Единой классификации качество воды реки Жайык относится к «4 классу» по взвешенным веществам – 22,8 мг/л на территории ЗКО. «выше 5 класса» по взвешенным веществам – 281,5 мг/л на территории Атырауской области.

Мониторинг за состоянием качества поверхностных вод проводится на реке Елек на территории Актыубинской (6 створов) и Западно-Казахстанской (1 створ) областей по 50 физико-химическим показателям.

Качество донных отложений определяется в реке Елек на территории ЗКО на 1 контрольной точке 2 раза в год (май, сентябрь) по содержанию кадмия, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка, нефтепродуктов.

В период с 2015 по 2018 гг. качество поверхностных вод реки Елек Западно-Казахстанской области оценивалось как «умеренного уровня загрязнения». Превышения норм отмечались по хлоридам, азоту нитритному, аммонийно солевому, железу общему, фенолам.

На территории Актыубинской области качество воды оценивается как «высокого уровня загрязнения». Превышения наблюдались в основном по бору, хрому (6+), сульфатам, аммонийно солевому, меди, марганцу, цинку, фенолам, нефтепродуктам.

В 2019 году по Единой классификации качество воды реки Елек относится к «4-му классу» (магний – 31,6 мг/л, фенолы - 0,0011 мг/л, хром (6+) - 0,129 мг/л) на территории Актыубинской области и «выше 5 класса» (хлориды – 436,03 мг/л) на территории ЗКО.

Мониторинг качества поверхностных вод реки Ертис проводится на 18 створах на территории ВКО (9 створов) и Павлодарской области (9 створов) по 51 физико-химическому показателю.

Мониторинг качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям в реке Ертис на территории Восточно-Казахстанской области проводится на 7 створах. Качество воды определяется по состоянию

фитопланктона, зоопланктона, перифитона и зообентоса, также проводится определение острой токсичности воды.

За период 2015-2018 гг. качество воды реки Ертис на территории ВКО оценивалось как «умеренного уровня загрязнения», на территории Павлодарской области – как «умеренного уровня загрязнения». Превышения наблюдались в основном по меди, железу общему, марганцу, цинку.

В 2019 году по Единой классификации качество воды реки Ертис относится к «1-му классу» (Павлодарская область) и «4-му классу» (ВКО) по взвешенным веществам – 11,2 мг/л.

Мониторинг качества поверхностных вод реки Иле проводится на 14 створах по 48 физико-химическим показателям.

Качество донных отложений и прибрежной почвы определяется на 8 створах 1 раз в год на содержание меди, хрома, кадмия, цинка, марганца, свинца, мышьяка. За период 2015-2018 гг. качество воды реки Иле оценивается как «умеренного уровня загрязнения». Превышения наблюдались в основном по меди, железу общему, азоту нитритному, марганцу.

В 2019 году по Единой классификации качество воды реки Иле относится к «3 классу» (железо (3+)-0,02 мг/л).

Мониторинг качества поверхностных вод реки Нура выполняется на территории Карагандинской (16 створов) и Акмолинской (3 створов) областей по 47 физико-химическим показателям. Мониторинг за состоянием качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям проводится в реке Нура на территории Карагандинской области на 13 створах. Качество воды определяется по состоянию фитопланктона, зоопланктона, перифитона и бентоса, также проводится биотестирование (определение острой токсичности воды).

Кроме того, в реке Нура на территории Карагандинской области проводятся ихтиологические наблюдения по определению содержания ртути в тканях рыб и мониторинг содержания ртути в прибрежной почве и донных отложениях.

За период 2015-2018 гг. качество воды реки Нура на территории Акмолинской области качество воды менялось от «высокого уровня загрязнения» (2015 г.) до «умеренного уровня загрязненная» (2016-2018 гг.).

На территории Карагандинской области качество воды менялось от «высокого уровня загрязнения» (2015 г.) до «умеренного уровня загрязненная» (2016-2018 гг.).

Превышения наблюдались по сульфатам, азоту нитритному, железу общему, меди, марганцу, цинку, магнию, фенолам, фторидам. В 2019 году по Единой классификации качество воды реки Нура на территории Карагандинской и Акмолинской областей относится к «4 классу» (магний – 32,5-41,7 мг/л).

Класс качества воды по Единой классификации классифицируется следующим образом:

1-й класс: воды этого класса водопользования пригодны для всех видов (категорий) водопользования и соответствуют «очень хорошему» классу.

2-й класс: воды этого класса водопользования пригодны для всех категорий водопользования за исключением хозяйственно-питьевого назначения. Для использования в целях хозяйственно-питьевого назначения требуются методы простой водоподготовки.

3-й класс: воды этого класса водопользования нежелательно использовать для разведения лососевых рыб, а для использования их в целях хозяйственно-питьевого назначения требуются более эффективные методы очистки. Для всех других категорий водопользования (рекреация, орошение, промышленность) воды этого класса пригодны без ограничения.

4-й класс: воды этого класса водопользования пригодны только для орошения и промышленного водопользования, включая гидроэнергетику, добычу полезных ископаемых, гидротранспорт. Для использования вод этого класса водопользования для хозяйственно-питьевого водопользования требуется интенсивная (глубокая) подготовка вод на водозаборах. Воды этого класса водопользования не рекомендованы на цели рекреации.

5-й класс: воды этого класса водопользования пригодны для использования в целях гидроэнергетики, добычи полезных ископаемых, гидротранспорта. Для других целей воды этого класса водопользования не рекомендованы.

Вода выше 5 класса: не пригодна для всех видов водопользования.

Вопросы водных ресурсов являются международными проблемами и зачастую могут быть причиной споров и разногласий. Но в последнее время человечество приходит к пониманию, что вода-это общий ресурс, и рассматривать его нужно сообща, то есть не с точки зрения каждой страны, а по бассейновому принципу.

Казахстан по водным вопросам сотрудничает с Россией, КНР, Кыргызстаном, Узбекистаном и по вопросам Каспийского моря с четырьмя прикаспийскими государствами.

В рамках международных соглашении обмениваются данными согласно плана работы Рабочих групп.

Список литературы

1. Информационный бюллетень «О состоянии окружающей среды Республики Казахстан» за 2015-2019 гг. / Министерство Экологии, геологии и природных ресурсов РК, РГП «Казгидромет». Нур-Султан, 2015-2019.

2. Методические рекомендации по применению единой системы классификации качества воды в водных объектах Республики Казахстан/ Утверждена Приказом Председателя КВР МСХ РК от 9.11.2016 г. №151.

3. Методические рекомендации по комплексной оценке качества поверхностных вод по гидрохимическим показателям / Под ред. М.Ж. Бурлибаева. Астана, 2012. 80 с.

4. Методические рекомендации по формализованной комплексной оценке качества поверхностных и морских вод по гидрохимическим показателем. М., 1988. 7 с.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГУСИНОГО ОЗЕРА (РЕСПУБЛИКА БУРЯТИЯ)

Д.Г. Лычкова, Н.Е. Кошелева

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва,
l.msu@yandex.ru*

Среди промышленных объектов, негативно влияющих на окружающую среду, значительную опасность представляют предприятия топливно-энергетического комплекса, работающие на каменном и буром углях [4, 8, 11]. С пылегазовыми выбросами теплоэлектростанций (ТЭС) в окружающую среду поступают токсичные поллютанты, включая тяжелые металлы и металлоиды (ТММ). Особой опасности подвергаются водоемы, расположенные в непосредственной близости от объектов топливного комплекса. Большинство поллютантов попадает в аквальные ландшафты в результате водной миграции из различных частей водосбора, часть может поступать с выпадениями из атмосферы [4, 10]. Депонирующей средой для них в конечном итоге служат донные отложения [3, 5, 12, 13].

Эта проблема рассмотрена нами на примере озера Гусиное в Республике Бурятия, на берегу которого расположена крупнейшая в регионе ГРЭС, где используются бурые угли из местных месторождений [7]. Озеро Гусиное – второе по величине озеро на территории Бурятии после оз. Байкал, оно относится к малопроточным водоемам с замедленным водообменом [2]. Площадь водосбора составляет 924 км², площадь водного зеркала – 164 км², длина озера – 24,8 км, средняя ширина 8 км, максимальная глубина 26 м, средняя глубина 15 м. Цель работы – эколого-геохимическая оценка состояния донных отложений Гусиного озера по содержанию в них ТММ. Ранее такие исследования на озере не проводились.

Озеро Гусиное расположено в центре Гусиноозерской межгорной котловины на высоте 550 м над уровнем моря. Со склонов Хамбинского хребта в озеро впадают реки Цаган-Гол с юго-запада и Загустай с северо-востока, а также более мелкие речки и многочисленные ручьи. Озеро испытывает значительную антропогенную нагрузку: вблизи водоема размещен промышленно-энергетический комплекс. Он включает Гусиноозерскую ГРЭС, угольные шахты Загустайского, Окино-Ключевского и Баин-Зухерского угольных разрезов и транспортные предприятия, большая часть которых вместе с г. Гусиноозерском расположена на северном и северо-восточном побережьях озера. В юго-западной части озера находится пос. Гусиное Озеро, коммунально-бытовые стоки которого сбрасываются в р. Цаган-Гол.

Полевые работы проводились летом 2019 г. Опробовался верхний (0–15 см) слой донных отложений по двум поперечным и двум продольным профилям. Всего было отобрано 13 проб. Физико-химические свойства донных отложений определялись в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ: рН водной вытяжки – потенциометрическим методом, гранулометрический состав – на лазерном гранулометре (Fritsch, Германия),

содержание органического углерода ($Corg$) – методом Тюрина. Валовое содержание ТММ определялось масс-спектральными и атомно-эмиссионными методами с индуктивно-связанной плазмой на приборах Elan-6100 и Optima-4300 («PerkinElmer», США) в ИПТМ РАН.

Для эколого-геохимической оценки опасности загрязнения донных отложений ТММ рассчитывались кларки концентрации $KK = Ci/K$ и рассеяния $KP = K/Ci$, где Ci – содержание поллютанта в донных отложениях, мг/кг, K – региональные кларки Центральной Бурятии [1]. Суммарное загрязнение донных отложений ТММ оценивалось по суммарному показателю загрязнения: $Zc = \sum KK - (n - 1)$, где n – число элементов с $KK > 1$. Приняты следующие градации показателя Zc , отражающие уровни санитарно-токсикологической опасности загрязнения: $Zc < 10$ – допустимый, $10 \leq Zc < 30$ – умеренно-опасный, $30 \leq Zc < 100$ – опасный, $100 \leq Zc < 300$ – очень опасный, $Zc \leq 300$ – чрезвычайно опасный [9]. Гигиеническая опасность загрязнения донных отложений ТММ оценивалась с применением нормативов, разработанных для почв, поскольку предельные допустимые (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) поллютантов в отложениях не разработаны.

Физико-химические свойства донных отложений. Согласно геохимической классификации техногенных илов А.Ю. Опекунова [6], донные отложения озера Гусиное относятся к минеральному виду, со средним содержанием органического вещества 4,1 %, которое изменяется в пределах акватории от 0,9 до 6,9 %. Гранулометрический состав донных отложений в основном легкосуглинистый с содержанием физической глины 29 %, сильно изменяясь от 6,8 (песок связанный) до 50,8 % (тяжелый суглинок). Минимальное содержание физической глины характерно для мелководных участков в северной части озера, наиболее высокое содержание тонкодисперсной фракции имеют донные отложения в центральной глубоководной части озера.

Реакция среды варьирует от слабокислой ($pH = 6,2$) до слабощелочной ($pH = 8,1$). Средняя удельная электропроводность донных отложений составляет 714 мкСм/см, изменяясь от 345 в южной части до 1802 мкСм/см в северной части озера, увеличение минерализации может быть вызвано привнесением солей с речным притоком в р. Загустай удельная электропроводность увеличивается от 103 мкСм/см в фоновых условиях до 461 мкСм/см в устье, что связано со сбросами сточных вод очистными сооружениями города, а также влиянием отвалов бурогоугольных пород, перекрывающих долину реки в среднем течении.

ТММ в донных отложениях. В донных отложениях оз. Гусиное определено содержание Ag, Mo, As, Cu, Sr, Zn, Sb, Pb, V, Co и Cr. Наиболее интенсивно по сравнению с кларковыми значениями донные осадки накапливают $Ag_{23,7}Mo_{10,1}$ (нижние индексы – значения KK), при этом их содержание сильно варьирует в пределах акватории. Максимальная концентрация Ag_{136} выявлена в восточной части озера, что можно объяснить воздействием расположенных на берегу отвалов вскрышных бурогоугольных пород (таблица 1).

Таблица 1 – Региональные кларки, содержание ТММ в донных осадках Гусиного озера (мг/кг) и их коэффициенты концентрации (*КК*) и рассеяния (*КР*)

Элемент	Кларк [1]	Содержание ТММ в донных отложениях на станциях №											Среднее	<i>КК/КР</i>
		2.2	2.3	2.4	2.5	2.7	2.6	1.1	3.1	3.2	3.3	1.7		
Ag	0,01	0,09	0,1	0,06	0,09	0,28	1,4	0,07	0,12	0,33	0,1	0,0	0,2	23,7/-
Mo	1	10,6	13,4	12,2	9,6	10,4	13,9	2,3	10,2	12,7	13,6	2,3	10,1	10,1/-
As	2	5,8	7,4	5,3	5,9	5,7	6,5	11,5	4,2	6,9	6,9	2,0	6,2	3,1/-
Cu	15	36,5	39,9	28,2	27,1	34,0	42,4	17,6	35,4	46,0	39,7	3,5	31,9	2,1/-
Sr	300	370	462	760	772	424	467	222	351	705	390	492	492	1,6/-
Zn	70	109	118	70,9	84,9	121	117	90,8	104	106	112	39,0	97,3	1,4/-
Sb	0,81	1,1	1,2	0,80	0,92	1,2	1,2	1,3	1,00	1,13	1,21	0,41	1,0	1,3/-
Pb	20	24,6	25,5	20,2	21,9	28,7	29,0	22,7	21,7	26,1	25,9	15,7	23,8	1,2/-
V	60	83,6	92,4	56,6	68,0	95,9	88,9	76,2	64,4	73,1	86,0	21,2	73,3	1,2/-
Co	10	11,1	13,1	8,2	10,9	13,2	11,8	9,5	8,3	10,3	11,2	4,5	10,2	1,0
Cr	40	32,2	39,0	22,2	27,1	41,1	44,3	22,6	24,9	30,2	35,3	4,6	29,4	-/0,7

Максимальное накопление Sr в донных отложениях (772 мг/кг) наблюдается в восточной части озера вблизи закрытого Холбольджинского угольного разреза, и закономерно уменьшается в направлении к западной части водоема. Sr относится к типичным «малым» щелочноземельным элементам, его повышенное содержание обусловлено углефильностью и способностью накапливаться в органической форме [8].

Слабо аккумулируются в донных отложениях озера Co, V, Pb, Sb, Zn, Sr, Cu и As, которые поступают преимущественно из природных и природно-техногенных источников. Это вымываемые и выдуваемые частицы почв и продукты разрушения строительных материалов природного происхождения [3]. Минимальные значения Cu, Zn, Mo, Pb, V в донных осадках отмечены вблизи сбросного канала ГРЭС, что связано с высокой скоростью подачи воды и осаждением элементов вдали от места сброса.

Для оценки влияния главных притоков Гусиного озера на эколого-геохимическое состояние водоема изучен состав донных отложений рек Загустай и Цаган-Гол. Донные отложения обеих рек характеризуются относительно слабой аккумуляцией изучаемых ТММ, но максимальные уровни накопления зафиксированы у $Ag_{4,7}As_{2,2}Mo_{2,1}$ в донных осадках р. Загустай. Данные поллютанты также доминируют в донных отложениях озера, что позволяет сделать вывод о том, что притоки являются одним из источников этих ТММ в донных отложениях исследуемого водоема.

Распределение ТММ в донных отложениях зависит от глубины и геометрии водоема. Поллютанты способны концентрироваться в многочисленных понижениях дна, где в тонкодисперсных илах обычно накапливаются основные запасы ТММ [4]. Максимальные глубины в Гусином озере составляют 22-26 м, выделяются мелководные участки и острова в юго-восточной части озера, где глубины варьируют от 8 до 1 м. В донных отложениях мелководных участков ТММ аккумулируются менее интенсивно, чем в котловинах, что обусловлено миграцией вещества из автономных

позиций аквальных ландшафтов в сопредельные подчиненные.

Экологическая опасность загрязнения. Содержание всех ТММ в донных отложениях Гусиного озера ниже установленных гигиенических нормативов, за исключением локальной аномалии As в донных отложениях вблизи Гусиноозерской ГРЭС с $Ko=1,2$ (таблица 2). Для остальных элементов коэффициенты экологической опасности в донных осадках не превышают 0,6.

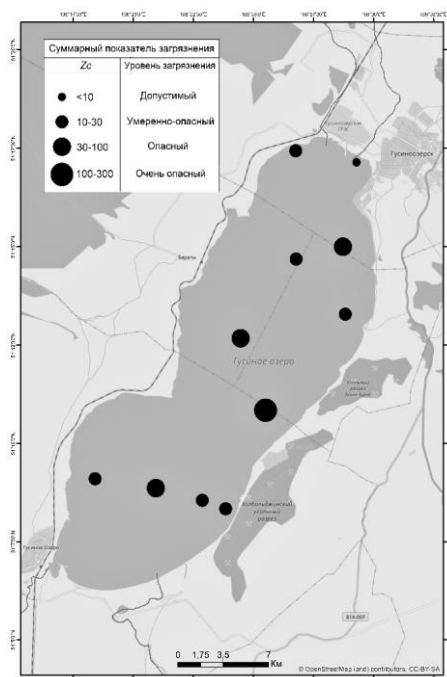


Рисунок – Суммарное загрязнение донных отложений оз. Гусиное

По суммарному показателю загрязнения донных отложений очень опасный санитарно-токсикологический уровень с $Zc = 157$ и приоритетными поллютантами Ag и Mo выявлен в одной пробе (станция № 2.6), отобранной в восточной части озера, где расположен уже неработающий Холбольджинский угольный разрез.

Более 50 % проб донных отложений в пределах акватории озера имеют умеренно-опасный уровень загрязнения с $Zc = 14,9-29,3$. Минимальное значение суммарного показателя $Zc = 3,0$ наблюдалось вблизи сбросного канала Гусиноозерской ГРЭС (рисунок).

Таблица 2 – Коэффициенты экологической опасности Ko ТММ в донных отложениях Гусиного озера

Элемент	As	V	Zn	Ni	Sb	Cu	Pb	Cd
ПДК/ОДК	10	150	220	80	4,5	132	130	2
Среднее в донных отложениях (мг/кг)	6,2	73	97	21	1,1	32	24	0,2
Ko среднее	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
Ko max	1,2	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2
Ko min	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Донные отложения озера Гусиное в целом характеризуются легкосуглинистым гранулометрическим составом, нейтральной реакцией среды (рН=7) и содержанием органического вещества, изменяющимся в пределах акватории от 0,9% до 6,9%. Средняя удельная электропроводность донных отложений составляет 714 мкСм/см, варьируя от 345 до 1802 мкСм/см в северной части озера.

Донные осадки аккумулируют $Ag_{23,7}Mo_{10,1}As_{3,1}Cu_{2,1}Sr_{1,6}Zn_{1,4}Sb_{1,3}$. Максимальные концентрации Ag и Sr приурочены к восточной части озера, вблизи отвала вскрышных пород. На большей части акватории выявлен умеренно-опасный уровень загрязнения ТММ с $Zc = 14,9-29,3$. Наибольшее значение $Zc = 157$ установлено вблизи Холбольджинского угольного разреза, минимальные уровни концентраций ТММ – вблизи сбросного канала Гусиноозерской ГРЭС. Содержание всех ТММ в донных отложениях ниже установленных гигиенических нормативов.

Список литературы

1. Белоголовов В.Ф. Геохимический атлас Улан-Удэ. Улан-Удэ: Бурят. книж. изд-во, 1989. 52 с.
2. Борхонова Е.В. Подтопление г. Гусиноозерска грунтовыми водами (Селенгинский район, РБ) // Вестник Бурятского гос. университета. Биология. География. 2004. №. 4. С. 68-74.
3. Власов Д.В., Шинкарева Г.Л., Касимов Н.С. Металлы и металлоиды в донных отложениях водоемов восточной части Москвы // Вестник Московского университета. Серия 5: География. 2019. № 4. С. 43-52.
4. Касимов Н.С. Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. 208 с.
5. Кузьмина И.А., Кузнецова О.В. Анализ результатов гидро- и геохимического мониторинга озера Ильмень // Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. 2014. №. 76. С. 69-73.
6. Опекунов А.Ю. Экологическая седиментология. СПб: Изд-во СПбГУ, 2012. 224 с.
7. Цыдыпов Б.З., Андреев С.Г., Аюржанаев А.А. и др. Влияние сбросов Гусиноозерской ГРЭС на термический и гидрохимический режим озера Гусиное // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. 2017. Т. 22. С. 135-150.
8. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с.
9. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). М.: НП АРСО, 2018. 415 с.
10. Frost P.C., Song K., Buttle J.M., Marsalek J., McDonald A., Xenopoulos M.A. Urban biogeochemistry of trace elements: what can the sediments of stormwater ponds tell us? // Urban Ecosystems. 2015. Vol. 18. Iss. 3. P. 763-775.
11. Popovic A., Djordjevic D. Trace and Major Elements in Ash of "Nikola Tesla A" Power Plant Dump (II)-Associations of Elements in Active Cassette Ash //

Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2015. Vol. 37. P.1291-1299.

12. Xu Y. Wu Y., Han J., Li P. The current status of heavy metal in lake sediments from China: Pollution and ecological risk assessment //Ecology and evolution. 2017. Vol. 7. No. 14. P. 5454-5466.

13. Yang J., Meng X.-Z., Duan Y.-P., Liu L.-Z., Chen L., Cheng H. Spatial distributions and sources of heavy metals in sediment from public park in Shanghai, the Yangtze river delta // Applied Geochemistry. 2014. Vol. 44. P. 54-60.

ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ТОКСИЧНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК ОХТА И ЕКАТЕРИНГОФКА (САНКТ-ПЕТЕРБУРГ)

А.Ю. Опекунов, М.Г. Опекунова, С.Ю. Кукушкин

Санкт-Петербургский государственный университет, a_opekinov@mail.ru

Донные осадки являются одним из основных абиотических компонентов аквальных геосистем, отражающих геолого-геохимическое строение водосбора, природно-климатические условия территории и гидрологический режим водного объекта. В настоящее время особое значение приобрело изучение донных отложений в качестве индикатора химического загрязнения водоемов и трансформации их гидрологических условий [2, 3]. Для оценки загрязнения и токсичности донных отложений используются различные расчетные показатели [6, 7, 9, 10] и методы биотестирования [1, 11, 8]. В некоторых странах (например, Канада, Норвегия) существуют нормативы содержания поллютантов в зависимости от риска биологических эффектов [5].

Целью исследований является проведение комплексной оценки состояния донных осадков водотоков Санкт-Петербурга в условиях экстремального загрязнения. В качестве объектов исследования рассматриваются две реки Охта и Екатерингофка, в которых было выполнено изучение поверхностного слоя и разреза техногенных донных отложений.

Река Екатерингофка вытекает из Невы у места впадения ее в Невскую губу, омывает Гутуевский остров и впадает в Невскую губу. Средний расход воды выше Обводного канала – 15, ниже – 30 м³/с. В Екатерингофку впадают Обводный канал, реки Ольховка (длина ~1000 м, ширина 15-25 м, глубина до 4 м) и Таракановка (длина 1100 м, ширина 25–30 м), а также отходят Бумажный и Внутренний каналы. По берегам водотока расположены предприятия химической и пищевой отраслей промышленности, машиностроения и судостроения, производство свинцово-кислотных аккумуляторов. По реке осуществляется судоходство, влияние автотранспорта минимально и связано в основном с мостовыми переходами.

Река Охта – крупнейший правый приток Невы в черте города, берет начало на Лемболовских высотах, в пределах Санкт-Петербурга протекает на протяжении 17,5 км. Ширина русла реки в нижнем течении – 40-60 м, берега имеют высоту до 4-5 м. Расход воды составляет ~7,2 м³/с. На городском участке река протекает по промышленной зоне, где действующие и ликвидированные предприятия занимаются обработкой металлов, приборостроением, производством строительных материалов и деревообработкой, изготовлением лакокрасочных материалов и изделий из полимеров.

Отбор донных осадков проведен модернизированным пробоотборником Hydro-bios (Германия) с установленным креплением алюминиевых штанг для контактного заглубления в осадки. Длина приемной трубы из оргстекла – 1,2 м. Определение тяжелых металлов и металлоидов (ТММ – Fe, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, Cu, Cd, Co, Ba, Sc, V, Sb, As, Hg) в донных отложениях проводилось в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского. Пробоподготовка

включала полное кислотное вскрытие образцов в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Для определения As вскрытие проводилось царской водкой. Металлы определялись методом ИСП МС на приборе ELAN-DRC-6100. Ртуть анализировалась методом «холодного пара» на автономном приборе «Юлия-5м» с порогом обнаружения 0,005 мг/кг.

Уровень загрязнения оценивался по трем показателям: индекс загрязнения Немерова (NPI) [4], индекс геоаккумуляции (I_{geo}) [7], и коэффициент обогащения (EF) по Sc [10]. Расчет NPI производился по формуле:

$$NPI = \sqrt{\frac{(P_{i_{max}})^2 + (\bar{P}_i)^2}{2}},$$

где $P_{i_{max}}$ - максимальное значение приведенной к фону концентрации металлов; \bar{P}_i – среднее значение приведенной величины.

Индекс геоаккумуляции рассчитывается с использованием равенства:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5GB},$$

где C_n – содержание поллютантов в осадке; GB – природный геохимический фон.

Коэффициент обогащения можно определить с помощью формулы

$$EF = \frac{C_n \cdot LV_b}{GB \cdot LV_s},$$

где C_n – концентрация металла в пробе; LV_s – содержание Sc в пробе; GB – фоновое содержание металла; LV_b – фоновое содержание Sc.

В качестве фона принято содержание ТММ в алевритовых илах верхнего течения р. Нева (таблица). Медиана содержания ТММ в изученных реках и значения минимальных и максимальных концентраций элементов характеризуют очень высокий разброс величин, обусловленный экстремальным загрязнением рек. Основные источники загрязнения на р. Охта – группа предприятий химической промышленности, производящих лакокрасочные изделия. Об этом свидетельствует высокое содержание в донных отложениях Ва, Hg, As, Zn. В р. Екатерингофка большую роль в загрязнении водотока играет предприятие по производству свинцово-кислотных аккумуляторов, сброс которого осуществляет в р. Ольховка вблизи впадения в Екатерингофку. Для осадков этого участка типична ассоциация Pb-Co-Sb-Cd с экстремально высоким содержанием ТММ. Вблизи указанных источников загрязнения были отобраны колонки осадков, отражающих всю историю поступления поллютантов со сбросами предприятий.

В устье р. Ольховка колонка осадков имеет мощность 62 см. Осадки представлены черным илом с запахом нефтепродуктов и химии, отмечается постепенное уплотнение вниз по разрезу. Осадки однородны по составу. С глубиной увеличивается количество нефтяных углеводородов. Ниже 50 см имеются включения фрагментов древесины (коры) и неокатанные частицы каменного угля (шлака). Максимальные концентрации поллютантов

отмечаются в нижней части разреза (45-60 см), который сформировался под воздействием прямых сбросов промышленных вод.

Таблица – Статистические показатели содержания ТММ (мг/кг) в донных отложениях рек Санкт-Петербурга

ТММ	Охта(n=36)*			Екатерингофка (n=89)**			Фон
	медиана	min	max	медиана	min	max	
Sc	6,01	4,69	9,18	6,84	4,0	11,0	6,4
V	50,1	35,9	67,5	55,6	25,1	73,7	25,4
Cr	61,9	33,9	145	140	32,3	1330	22,4
Mn	542	294	1394	434	155	6739	248
Fe	24605	13790	50190	27230	8400	35490	13300
Co	10,9	3,63	30,4	24,2	3,34	1290	4,63
Ni	32,4	15,9	49,3	50,6	14,6	175	8,89
Cu	156	26,7	1080	211	40,1	1420	7,36
Zn	820	110	8180	712	137	5930	41,5
Cd	5,37	0,41	58,8	9,65	0,58	222	0,17
Sb	14,9	0,54	35	5,4	0,84	64,9	0,18
Ba	6415	1070	63200	638	422	2360	509
Pb	117	27,4	1660	673	42,3	55400	17
Hg	3,43	0,11	8,57	1,33	0,16	5,28	0,012
As	46,7	2,46	60,1	8,11	1,93	50,3	1,61

Примечание: * для Sc, V, Sb, Hg, As – n=16; ** для Sc, V, Sb, Hg, As – n=39.

Вблизи предприятий по производству лакокрасочной продукции в р. Охта поднята колонка донных осадков мощностью 32 см. Верхний слой до 10 см сложен илом с включением мелкозернистых частиц, насыщенный нефтепродуктами темно-серого цвета. Ниже до 17 см зафиксирован разнозернистый илистый песок с включением мелкой дресвы темно-серого цвета с запахом нефтепродуктов. В интервале 17-32 см обнаружен черный ил песчанистый с включением шлака, коры и растительных остатков.

На рисунке 1 представлены средние величины индекса геоаккумуляции в разрезе осадков. По величине I_{geo} можно выделить три группы ТММ: (i) с уровнем от незагрязненного до умеренно загрязненного (Охта – Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co; Екатерингофка - Sc, V, Mn, Fe, Ba); (ii) от умеренно загрязненного до очень сильно загрязненного (Охта – Ni, Cu, Ba, Pb, As; Екатерингофка - Cr, Co, Ni, Zn, As); (iii) с экстремальным уровнем загрязнения (Охта– Zn, Cd, Sb, Hg; Екатерингофка - Cu, Cd, Sb, Pb, Hg).

Расчет индекса загрязнения Немерова и коэффициента обогащения позволяет говорить (рисунок 2), что оба показателя свидетельствуют о чрезвычайно высокой степени загрязнения для всего разреза донных осадков в изученных колонках. Степень обогащения поллютантами по принятой классификации [10] в р. Охта до глубины 10 см соответствует категории «значительное обогащение», а ниже сразу переходит в категорию «чрезвычайно

высокое обогащение». В р. Екатерингофка мощность разреза осадков, накопившихся за период техногенеза, в два раза больше. В верхних 6 см и в интервале от 14 до 22 см отмечается категория «значительное обогащение», в интервале 7-14 см и 23-29 см – категория «очень высокое обогащение» и ниже 30 см – «чрезвычайно высокое обогащение».

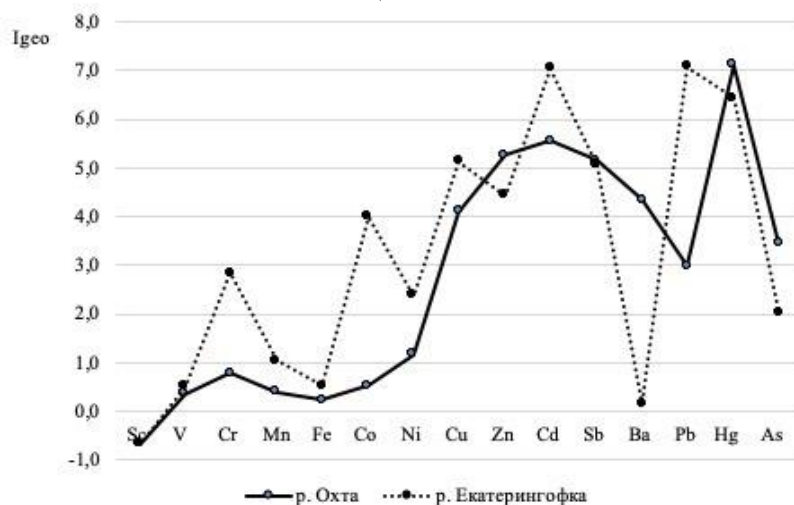


Рисунок 1 – Средние значения индекса геоаккумуляции (*Igeo*) в разрезе осадков рр. Охта и Екатерингофка

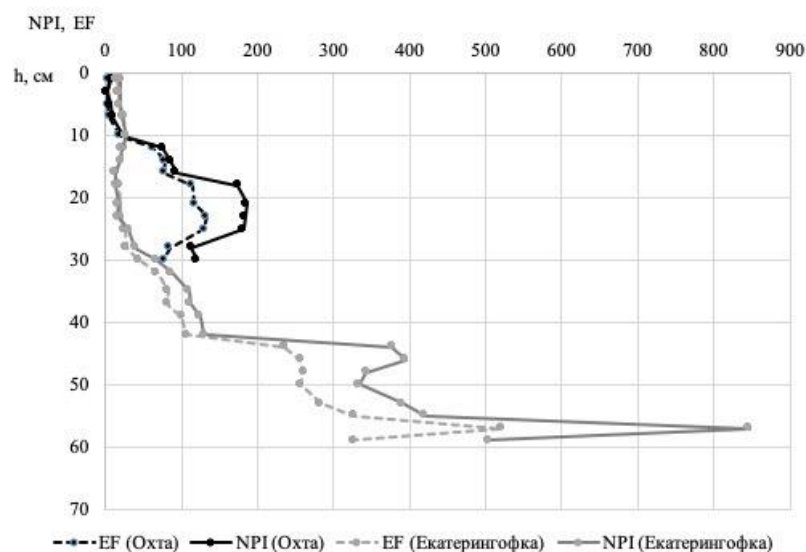


Рисунок 2 – Тренд изменения индекса загрязнения Немерова (*NPI*) и коэффициента обогащения (*EF*) в разрезе техногенных осадков рр. Охта и Екатерингофка

Предприятие по производству аккумуляторов вышло на промышленные объемы в 30-х годах XX века, производство красок достигло пика в начале 60-х годов. Средняя скорость осадконакопления составила в устье р. Ольховки 0,7 см/год, в р. Охта – 0,6 см/год. На основе изучения разреза осадков можно сделать следующие выводы. На первом этапе образование техногенных отложений происходило при очень высоком уровне загрязнения рек (особенно Екатерингофки), который в дальнейшем постепенно снижался, что, видимо,

было вызвано ужесточением природоохранных требований. В самом верхнем слое осадков значения *NPI* и *EF* в изученных водотоках имеют примерно одинаковые значения. Кроме того, следует отметить очень высокую степень корреляции между *NPI* и *EF* ($r=0,98$ для Охты и $r=1,0$ – в Екатерингофке).

Уровень токсичности отложений можно рассмотреть на основе норвежских нормативов, в которых разработана шкала токсичности для Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Cd, As, Hg. В отложениях р. Охта по содержанию ТММ очень высокая вероятность острых биологических эффектов возникает в нижней части разреза по содержанию Cu, Zn, Hg, высокая вероятность острого воздействия – по Pb и Cd. В нижней части разреза отложений р. Екатерингофка – очень высокая вероятность острых эффектов создается Cu, Pb, Hg, высокая вероятность острого воздействия – Zn, Cd. Таким образом, по токсичности осадки изученных рек близки между собой, несмотря на разный уровень химического загрязнения.

Исследования проведены при поддержке гранта РФФИ № 19-05-00508.

Список литературы

1. 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.
2. Опекунов А.Ю., Холмянский М.А., Куриленко В.В. Введение в экогеологию шельфа. СПб, Изд-во С-Петербургского университета. 2000. 176 с.
3. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности) М: НП «АРСО», 2018. 415 с.
4. Gong, Q., Deng, J., Xiang, Y., Wang, Q., & Yang, L. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing // Journal of China University of Geosciences. 2008. 19. P. 230-241.
5. Klif guidelines TA-2802/2011. Guidelines for risk assessment of contaminated sediments. Oslo. 2012. 139 p.
6. Kowalska J. B., Mazurek R., Gasiorek M., Zaleski T. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination – A review // Environ Geochem Health. 2018. 40. P. 2395-2420.
7. Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. // GeoJournal. 1969. 2. P. 108-118.
8. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Spasskii V.V., Opekunova M.G., Sheinerman N.A., Chernyshova A.V. Chemistry and Toxicity of Bottom Sediments in Small Watercourses of St. Petersburg // Water Resources. 2020. V. 47. № 2. P. 282-293.
9. Pejman A., Gholamrez Nabi, B., Saeedi M., Baghvanda A. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study // Ecological Indicators. 2015. 58. P. 365-373.
10. Sutherland R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. // Environmental Geology. 2000. 39. P. 611-627.
11. Terra N. R., Goncalves S. P. *Daphnia magna* Straus, 1820 response to sediment samples from a contaminated river (Rio Grande do Sul, Brazil) // Acta Limnol. Bras. 2013. V. 25. № 1. P. 19-33.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ В ГЕОХИМИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

С.А. Резников, О.В. Якунина, Р.А. Аджиев
*ФГБУ Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Россия,
s.reznikov@gidrohim.com*

Байкальская природная территория должна для нас оставаться эталоном качества природы, а озеро Байкал во многом являться визитной карточкой России. Поэтому сохранение качественного состояния этого уникального водоема должно быть важнейшей экологической задачей.

Государственный экологический мониторинг загрязнения окружающей среды на озере Байкал Росгидрометом осуществляется более 50 лет. Гидрохимические наблюдения на Байкале в районе сброса сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) начали проводиться за год до ввода в эксплуатацию Байкальского ЦБК. С 1969 г. существует постоянная система гидрохимического, геохимического, гидробиологического и микробиологического контроля, в районах сильного антропогенного воздействия: авандельта р. Селенга, район выпуска канализационных очищенных стоков (КОС) г. Байкальска (ранее район выпуска сточных вод Байкальского ЦБК), район глубинного выпуска КОС г. Байкальска (100-м створ), район портов Южного Байкала, район северной оконечности озера в зоне влияния трассы БАМ. Также гидрохимические наблюдения проводятся по фоновому продольному разрезу через все озеро. Осуществляется регулярный контроль химического состава атмосферных осадков в 8 пунктах, расположенных на побережье озера, и гидрохимический анализ снежного покрова.

ФГБУ «ГХИ» предоставляет в Росгидромет комплексную характеристику качественного состояния экосистемы озера в текущем году, которая сравнивается с предыдущим годом наблюдений и многолетними характеристиками, полученными в бассейне озера по всем изучаемым средам (гидробионты, водная толща, донные отложения, грунтовая вода, атмосферные выпадения, притоки озера) по стандартному набору гидрохимических, геохимических и гидробиологических показателей. Анализ и обработка вышеприведенных проб проводится в лабораториях ФГБУ «Иркутское УГМС».

В геоморфологическом плане строение полигона в районе выпуска КОС г. Байкальска очень сложное. Полигон расчленен тремя относительно параллельными каньонами с резким свалом глубин с углами падения более 30°. В этой части озера отсутствует классическая схема дифференциации осадочного материала в крупных водоемах по гидравлической крупности обломочных частиц. Последнее не позволяет равномерно располагать станции отбора проб. Поэтому в процессе перехода седиментационного материала в донные отложения по площади дна полигона создается своеобразное пятнистое образование, а не сплошное тело. Подводный рельеф юго-западной оконечности восточного берега Южного Байкала значительно сильнее

расчленен, чем другие участки озера. В аккумуляции и разносе осадочного материала на полигоне ведущую роль играют различные течения в водной толще. На данное распределение геохимических показателей на полигоне также оказывают определенное влияние повышенная сейсмичность байкальского региона и развитие гравитационного процесса скатывания-сползания (крип) донных отложений, аккумулярованных на склоне и ложе каньонов на большие глубины озера. Глубина гидродинамического (ветро-волнового) воздействия на донные отложения в прибрежной части озера может достигать 30 м. Поэтому литолого-геохимическая неоднородность площадной зоны загрязнения на полигоне представляет собой характерную особенность в распределении загрязняющих веществ по дну полигона при сравнении с другими контролируруемыми участками озера.

По литолого-морфологическим особенностям для геохимического анализа площадь полигона была разделена по глубинам на две части, где в основном представлены разные по спектру литологические типы донных отложений - до глубин 100 м – разнородные пески и крупноалевритовые илы, которые проходят в тексте, как *пески*, и глубоководные отложения на глубинах больше 100 м представлены мелкоалевритовыми и глинистыми илами в тексте – *илы*.

Большим недостатком в современной системе наблюдений на озере является то, что по техническим причинам с 1985 по 2019 гг. съемки донных отложений на глубинах более 350 м на полигоне не проводились. Сложное геоморфологическое строение полигона, наличие трех каньонов с резкими уклонами склонов, не позволяет оконтурить современный ареал загрязнения донных отложений. Следует отметить, что в глубоководных районах озера деградация загрязняющих веществ в донных отложениях происходит значительно медленнее, чем в озерной воде вследствие низких придонных температур, а также ряда микробиологических и гидрофизических факторов.

Представленные материалы по проведенным исследованиям в 2018 г. на озере Байкал с учетом данных за предыдущие годы наблюдений, показывают, что аналитического объема наблюдений все еще недостаточно для получения более достоверной картины состояния донных отложений на полигоне. Крайне необходимо, провести здесь дополнительные работы по количественной и качественной оценке донных отложений и грунтовой воды, как это осуществлялось до 1991 г. Площадь района наблюдений необходимо увеличить с нынешних 15-16 км² до 25-30 км², а отбор проб донных отложений проводить на 50-60 станциях в интервале глубин 15-700 м, вместо нынешних 30 станций на глубинах 15-300 м. Последнее позволит выявить новые особенности в накоплении загрязняющих веществ в донных отложениях в районе выпуска КОС г. Байкальска.

В 2019 г. ФГБУ «Иркутскому УГМС» было передано новое научно-исследовательское судно «Профессор Вознесенский», которое полностью соответствует требованиям, предъявляемым к отбору и обработке проб воды и донных отложений.

Перечень контролируемых показателей выполняемых ФГБУ «Иркутское УГМС» и ФГБУ «ГХИ» на протяжении всего периода наблюдений с 1969 г.

остается относительно постоянным 8 гидрохимических показателей в грунтовой воде: растворенный кислород, минеральный азот (нитратный, нитритный, аммонийный), фосфатный фосфор, органические кислоты летучие, органические кислоты нелетучие, летучие фенолы и 7 геохимических показателей в донных отложениях: органический азот, органический углерод, сульфидная сера, легкогидролизуемые углеводы - гемицеллюлоза (ЛГУ), трудногидролизуемые углеводы-целлюлоза (ТГУ), лигнино-гумусовый комплекс-лигнин (ЛГК), относительное содержание в сумме органических веществ (ТГУ+ЛГУ/Общая органика) непосредственно в донных отложениях. Одновременно проводится определение микробиологических показателей: гетеротрофов, фенол-, углеводородокисляющих бактерий. Определение показателей зообентоса в донных отложениях проводится до глубин 150-170 м. С 2010 г. в донных отложениях стали определяться полиарены полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Загрязнение донных отложений озера отражает воздействие антропогенного фактора за достаточно длительный промежуток времени.

В настоящее время в системе контроля уровня загрязненности водных объектов нет утвержденных предельно-допустимых концентраций в донных отложениях, как для ПАУ, так и для бенз(а)пирена (БП).

Оценка загрязненности донных отложений по бенз(а)пирену проводится по Шкале сравнительных оценок загрязнения донных отложений внутриконтинентальных водоемов, разработанных в Институте химии АН Эстонии: фоновая концентрация – для *песков* не должна превышать 2,0 нг/г с. о., для глинистых илов 5,0 нг/г с. о.; умеренная концентрация – соответственно 2,0-5,0 нг/г с. о. и 5,0-30,0 нг/г с. о.; на сильно загрязненных участках – соответственно более 5,0 нг/г с.о. и более 30 нг/г с.о. (таблица). Данная шкала в своем литолого-геохимическом плане является единственной в практике определения экологической нагрузки на различные типы донных отложений водоемов, количественно отмечая накопление БП, как в илах, так и в песках.

Проблемы, связанные с сохранением природной среды озера, во многом зависят от сравнительных характеристик состояния составляющих природных сред БПТ, которые указывают на разную степень антропогенного воздействия на озеро.

Размеры зоны загрязнения на полигоне, рассчитанные по суммарному показателю, как превышение средних содержаний ингредиентов контроля грунтовой воды и донных отложений на глубинах в пределах до 350 м представлены на рисунке. Данные определения свидетельствуют о некотором увеличении в годовом (суммарном) расчете антропогенной нагрузки на качественный состав донных отложений полигона.

Таблица – Среднее содержание бенз(а)пирена в донных отложениях оз. Байкал, в районе выпуска КОС г. Байкальска, на авандельте р. Селенга и на севере озера в зоне влияния трассы БАМ с 2013 г. по 2018 гг., нг/г с. о. (числитель - предельные значения, знаменатель – среднее значение, в скобках среднее содержание на фоновом участке)

Полигоны	Годы наблюдений					
	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.
Район выпуска КОС г. Байкальска (в песках и илах)	не отб.	$\frac{0,2-29,6}{12,8(7,2)}$	$\frac{1,1-27,4}{14,0(8,6)}$	$\frac{0,2-24,9}{10,7(5,2)}$	$\frac{0,9-18,5}{9,8(5,6)}$	$\frac{0,7-12,4}{4,0(2,8)}$
Район выпуска КОС г. Байкальска (в песках)	не отб.	$\frac{0,2-29,6}{11,1(8,3)}$	$\frac{1,1-26,2}{9,6(2,2)}$	$\frac{1,1-12,5}{5,6(5,3)}$	4,1-18,5 11,5(1,1)	$\frac{0,7-12,4}{4,8(2,6)}$
Район выпуска КОС г. Байкальска (в илах)	не отб.	$\frac{2,1-21,9}{13,7(9,5)}$	$\frac{7,2-27,4}{17,6(10,2)}$	$\frac{5,1-24,9}{13,7(5,1)}$	$\frac{0,9-21,6}{9,0(1,2)}$	$\frac{0,8-12,3}{3,3(3,1)}$
Авандельта р. Селенга (весь полигон)	$\frac{0,2-1,7}{1,0}$	$\frac{0,0-3,0}{1,0}$	$\frac{0,1-7,9}{2,1}$	$\frac{0,5-4,5}{2,2}$	$\frac{0,3-5,8}{4,0}$	$\frac{0,6-4,2}{1,7}$
Авандельта р. Селенга (протока Усть-Харауз)	$\frac{0,8-1,7}{1,0}$	$\frac{0,8-3,1}{1,7}$	$\frac{1,2-7,9}{3,9}$	$\frac{2,4-4,5}{3,8}$	$\frac{3,3-5,8}{4,6}$	$\frac{0,6-4,2}{1,8}$
Зона выхода трассы БАМ (весь полигон)	$\frac{0,6-10,6}{3,0}$	$\frac{0,2-4,3}{1,5}$	$\frac{0,2-38,4}{4,7}$	$\frac{0,6-10,1}{2,9}$	$\frac{0,6-39,0}{5,6}$	$\frac{0,1-1,7}{0,5}$
Зона выхода трассы БАМ (Участок)	$\frac{2,2-10,6}{5,4}$	$\frac{0,9-4,3}{2,6}$	$\frac{1,7-6,2}{3,1}$	$\frac{1,9-10,1}{4,6}$	$\frac{2,1-15,5}{6,0}$	$\frac{0,1-0,4}{0,3}$

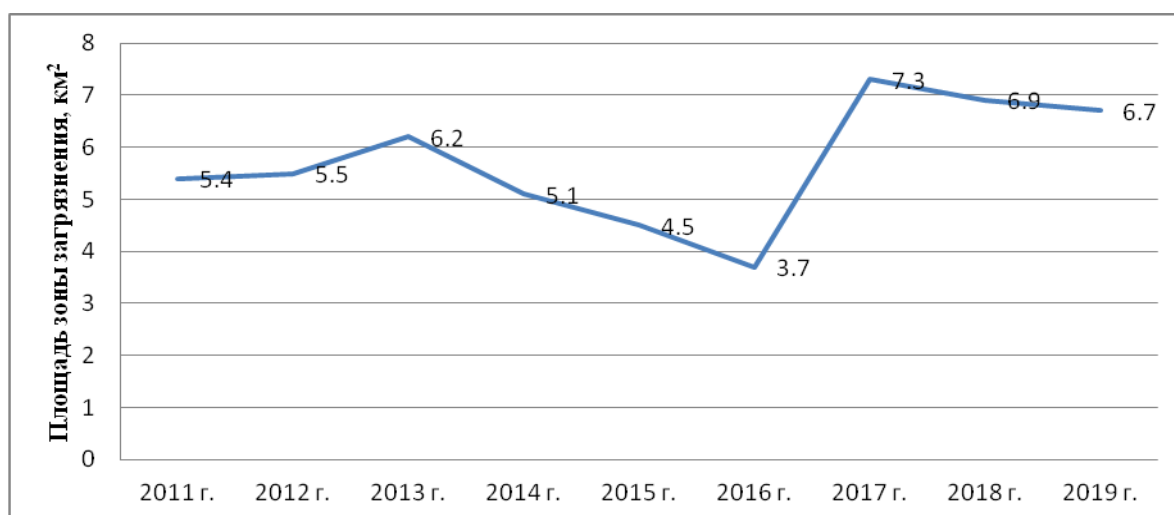


Рисунок – Площадь зоны загрязнения на полигоне в районе выпуска КОС г. Байкальска

В 2018 г., согласно вышеприведенной Шкале, песчаные отложения (глубины до 100 м) в районе выпуска КОС г. Байкальска следует отнести к умеренно загрязненным, среднее содержание БП составляло 4,8 нг/г с. о. В илистых отложениях на глубинах более 100 м загрязненность БП соответствует

фоновому загрязнению (3,3 нг/г с.о.). Данные значения значительно ниже, чем в 2017 г.

Для сравнения в таблице представлено содержание БП на авандельте р. Селенга и на севере озера в зоне влияния трассы БАМ, где донные отложения представлены крупно- и мелкоалевритовыми илами.

Ранее проводимые А. М. Беймом [1] исследования качественного состава сточных вод БЦБК показали, что последние состоят из мелкого целлюлозного волокна, частичек лигнинных соединений, нитевидных кристаллов карбида кремния, высокомолекулярного углеродного волокна. Поверхности этих веществ адсорбируют другие специфические химические компоненты деструкции, такие как бенз(а)пирен, который образуется при пиролизе древесины. В настоящее время изучение качественного состава сточных вод КОС г. Байкальска не проводится. В данном случае большое значение приобретает проблема ликвидации отстойников и шламонакопителей, в которых сконцентрированы загрязняющие вещества, складировавшиеся там во время работы комбината.

Быстрый рост коммунально-рекреационной деятельности на территории полигона существенно отражается в концентрации стойких органических загрязнителей в донных отложениях во временном цикле.

Влияние на природную среду оз. Байкал в районе выпуска КОС г. Байкальска будет проявляться еще долгие годы. В ФГБУ «ГХИ» на 2020-2021 гг. запланировано проведение исследований по оптимизации сети станций по наблюдениям за состоянием водной толщи и донных отложений озера Байкал в районах, подверженных сильному антропогенному воздействию, в последних будет пересмотрен перечень определяемых показателей состава и свойств воды и донных отложений с учетом изменившихся экологических условий и др.

Список литературы

1. Бейм А.М. Экологические последствия загрязнения донных отложений // Проблемы экологической химии и токсикологии в охране природы / матер. науч.-практ. конф., 4-7 июня 1990, г. Байкальск, С. 72-73.

ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В РЕКАХ ГОРНОЙ ЗОНЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО И ЗАПАДНОГО КАВКАЗА

Н.В. Реутова, Ф.Р. Дреева, Т.В. Реутова
Кабардино-Балкарский научный центр РАН, Нальчик, Россия
reutova371@mail.ru

В данной работе мы рассмотрели закономерности изменения содержания тяжелых металлов в реках в связи с изменением высотной поясности на примере марганца. Как известно, основными источниками поступления марганца в поверхностные воды являются процессы выщелачивания минералов, содержащих марганец, и поступление с подземными водами. Горные реки обладают целым рядом особенностей – большая скорость течения, низкие температуры, практически полное отсутствие биоты – все это приводит к крайне низкой способности к самоочищению. В связи с этим поступившие в речные воды вещества переносятся на большие расстояния вниз по течению рек. Это дает возможность выявить основные источники поступления тяжелых металлов в речные воды и возможное влияние высотно-климатических факторов на этот процесс.

Марганец является одним из необходимых элементов для всех групп живых организмов. Он влияет на процессы азотфиксации у микроорганизмов, фотосинтез у растений, процессы обмена белков, жиров и углеводов, а также на поступление железа и витаминов в организм человека. Но, с другой стороны, это один из самых токсичных элементов, который оказывает губительное воздействие на нервную и кровеносную системы, может провоцировать нарушение работы эндокринной системы, поджелудочной железы и увеличивать риски развития онкологических заболеваний и болезни Паркинсона. В связи с этим исследование уровня содержания марганца в речных водах и процессов, влияющих на него, является весьма актуальной задачей. Целью данной работы было исследование закономерностей динамики концентраций марганца в водах горных рек в связи с изменением высотной поясности.

Работы по изучению динамики содержания тяжелых металлов в поверхностных водах ведутся в Кабардино-Балкарском научном центре РАН с 2012 года. В данной работе приводятся результаты исследования речных вод по руслам пяти основных рек Центрального и Западного Кавказа – Черек, Чегем, Баксан, Малка и Кубань от верховья до выхода на равнину. Верхние створы располагались на расстоянии 3-11 км от ледников в зависимости от их доступности. Пробы отбирали в период интенсивного таяния ледников (июль). Отбор проб производили в соответствии с действующим ГОСТ Р 51592-2000. Определение концентраций тяжелых металлов проводили с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе МГА-915 в соответствии с ГОСТ Р 51309-99 и методикой «Количественный химический анализ вод» фирмы производителя прибора.

На рисунке приведены средние данные по содержанию марганца в основных реках КБР и КЧР за весь период наблюдения. Поскольку р. Черек формируется из двух равнозначных истоков – Черек Безенгийский и Черек Балкарский, они обе приведены на рисунке. Эти две реки сливаются примерно на 54-м км своего течения. В самых верховьях этих рек имеются только альплагерь и базы отдыха. Далее расположены сельские поселения, городов и промышленных предприятий нет. Таким образом, антропогенное влияние сведено к минимуму. На обеих реках четко просматривается закономерное снижение концентраций марганца вниз по течению.

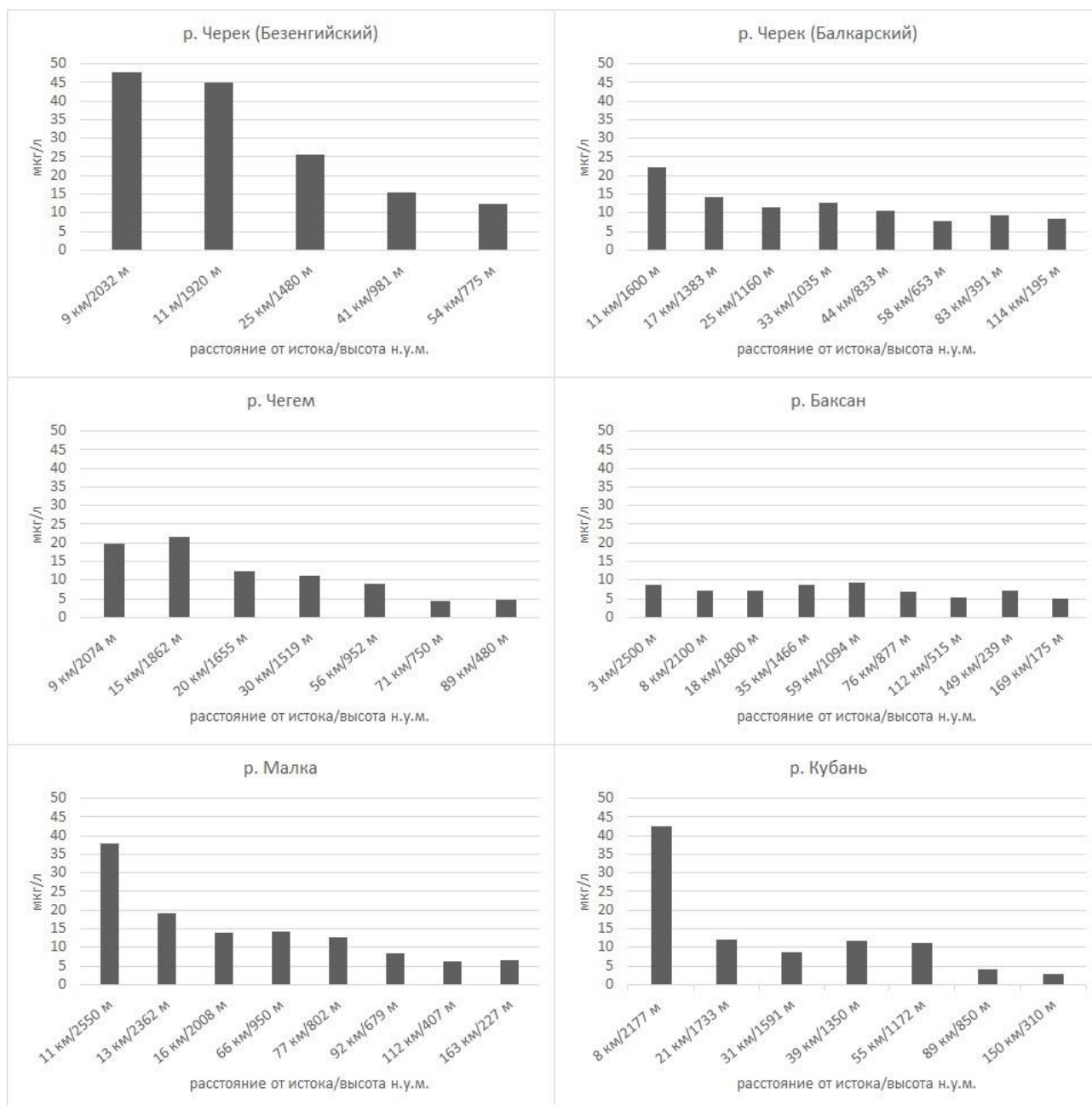


Рисунок – Концентрации марганца в реках

По руслу реки Чегем, начиная с 22-го км, расположены поселки и в нижнем течении один город (последний створ на 89-м километре). Промышленных предприятий нет, поэтому антропогенное влияние невелико.

Исследованный участок русла реки на всем своем протяжении протекает по району древнего вулканизма. В этом районе расположена Верхнечегемская кальдера с возрастом около 2,8 млн. лет [4, 5]. Ниже расположено Нижнечегемское нагорье. Для него характерно наличие кислых вулканитов [5]. Несмотря на это, содержание марганца в водах этой реки несколько ниже, чем для Черека Балкарского и в два раза ниже, чем для Черека Безенгийского. Выявленные нами концентрации этого элемента хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [1]. Также четко выражено закономерное снижение концентраций вниз по течению реки.

Истоки р. Баксан находятся на южных склонах Эльбруса. Это единственная из обследованных рек, подверженная значительному антропогенному влиянию. На 60-м километре ее течения расположен Тырнаузский вольфрамо-молибденовый комбинат со своими отвалами и хвостохранилищами. Его влияние четко прослеживается. Концентрации марганца на 60-м километре возрастают. Еще один пик прослеживается на 35-м километре, где никаких промышленных предприятий нет. Это связано с впадением в р. Баксан ее правого притока р. Адылсу, отличающейся повышенными концентрациями марганца (12,08 мкг/л). Прямо по руслу этой реки расположены несколько минеральных источников, для которых характерно высокое содержание марганца. Таким образом, здесь, скорее всего, имеет место природное загрязнение за счет подземных вод. Но, тем не менее, тенденция к снижению концентраций марганца вниз по течению реки Баксан также прослеживается.

Река Малка берет свое начало с северных склонов Эльбруса. В самых верховьях реки нет населенных пунктов и расположена только знаменитая поляна Джилысу с выходами минеральных источников. Первый населенный пункт расположен только на 70-м километре. Далее по течению реки расположены сельские населенные пункты и один город. Промышленные предприятия расположены только в низовье в г. Прохладный. Воды р. Малка характеризуются сравнительно высоким содержанием марганца особенно в верховьях – 37,83 мкг/л. Также довольно высокие концентрации этого элемента характерны для среднего течения реки, где расположены рудопроявления различного состава [2]. Закономерное снижение концентраций марганца вниз по течению реки прослеживается очень четко (рисунок).

Истоки р. Кубань расположены на западных склонах Эльбруса. Мы обследовали верховья этой реки до г. Черкесска. Первый населенный пункт расположен на 40-м километре от истока. Далее расположены поселки и два города – Карачаевск и Черкесск. На 55-м километре течения р. Кубань расположено хвостохранилище горно-обогатительного комбината, занимавшегося разработкой свинцово-цинкового месторождения. В первом створе, расположенном на 8-м километре от истока, концентрации марганца были очень высокими и составляли 42,63 мкг/л и закономерно снижались. На 39-м километре отмечено повышение концентраций, что, скорее всего, связано с впадением в р. Кубань ее правого притока р. Хурзук, для которой характерно очень высокое содержание марганца – 47,32 мкг/л. Эта река впадает в р. Кубань

на 31-м километре. Пробы воды в данном створе на р. Кубань мы берем до впадения р. Хурзук. Далее на 55-м километре прямо на берегу реки расположено хвостохранилище горно-обогатительного комбината, и в этом створе концентрации марганца также повышены. Закономерное снижение содержания марганца вниз по течению реки прослеживается очень хорошо (рисунок).

Во всех обследованных реках концентрации марганца были ниже ПДК для питьевой воды (100 мкг/л). ПДК для рыбохозяйственных водоемов составляет 10 мкг/л и она была превышена в 50 % створов.

Если сравнивать изученные реки, то наименьшие концентрации марганца характерны для р. Баксан. Самые высокие концентрации характерны для верхних створов рек Кубань, Малка и Черек Безенгийский. Три реки из обследованных берут свое начало со склонов Эльбруса. Это Баксан (южные склоны), Малка (северные склоны) и Кубань (западные склоны). Две последние характеризуются очень высокими концентрациями марганца в верхних створах, а р. Баксан – наиболее низкими. Еще одним створом с очень высоким содержанием марганца является верховья р. Черек Безенгийского. Можно предположить, что это связано с разными этапами развития вулканизма в Эльбрусской неовулканической области, которая «охватывает территорию, ограниченную верхним течением р. Кубань на западе, р. Кума на севере, р. Черек на востоке и Главным Кавказским хребтом на юге». По данным И.В. Чернышева с соавторами на южных и восточных склонах и отрогах Эльбруса располагаются молодые четвертичные вулканы, а в остальных районах ЭНВО располагаются остатки более древних вулканов. За счет разного времени и типов извержений (эксплозивный, эксплозивно-лавовый) в этом регионе формировались разные типы пород [5], что, возможно, и отразилось на микроэлементном составе рек.

В целом, четко прослеживается влияние подземного стока на содержание марганца. Так, после впадения р. Адылсу, в русле которой расположено большое количество минеральных источников, концентрации этого элемента в р. Баксан увеличиваются. Ранее мы отмечали, что минеральные источники характеризуются высоким и очень высоким содержанием марганца [3]. Также возрастает содержание марганца в водах р. Кубань после впадения в нее р. Хурзук.

Что касается антропогенного влияния на содержание марганца в речных водах, то оно выявляется только для предприятий, связанных с добычей и переработкой руд – Тырнаузский вольфрамо-молибденовый комбинат (р. Баксан) и свинцово-цинковое месторождение (р. Кубань). Влияния сельских поселений и городов, расположенных по берегам этих рек, мы не выявили.

Выводы: концентрации марганца закономерно снижаются с уменьшением высоты над уровнем моря вниз по течению горных рек; подземное питание играет значительную роль в динамике концентраций марганца в речных водах; на содержание марганца в речных водах оказывают влияние горно-обогатительные комбинаты, но не бытовые стоки городов.

Список литературы

1. Газаев Х.-М. М., Иттиев А.Б., Газаев М.А., Агоева Э.А. Микроэлементы в поверхностных водах Чегемского ущелья // Вестник Забайкальского Государственного Университета. 2018. Т. 24. № 8. С. 16-28.
2. Парада С.Г., Маркин М.Ю., Холод Ю.В., Шишкалов И.Ю. Минерагенические аспекты геохимических исследований Малкинского рудного района // Вестник ЮНЦ РАН. 2011. Том 7. № 1. С. 47-58.
3. Реутова Н.В., Реутова Т.В., Дреева Ф.Р., Керимов А.А., Хутуев А.М. Химический состав родниковых вод высокогорной и среднегорной зоны КБР // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2017. № 2 (76). С. 83-89.
4. Чернышев, И.В., Бубнов, С.Н., Лебедев, В.А., Гольцман, Ю.В., Баирова, Э.Д., Якушев, А.И. Два этапа эксплозивного вулканизма Приэльбрусья: геохронология, петрохимические и изотопно-геохимические характеристики вулкаников и их роль в неоген-четвертичной истории Большого Кавказа // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2014. Т. 22. № 1. С. 100-130.
5. Myshenkova, M.S., Koronovskii, N.V. The Bashilsky swell: an upper Pleistocene extrusion in the Verkhnechegemskaya caldera (Northern Caucasus) // Moscow University Geology Bulletin. 2016. Т. 71. № 1. С. 32-40.

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ФИКОЦИАНИНА ФИТОПЛАНКТОНА ПО ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Н.В. Решетняк¹⁾, Г.Е. Ковалева^{1), 2)}, Б.Л. Сухоруков^{1), 2)}

¹⁾Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, info@gidrohim.com

²⁾Гидрохимический отдел Института водных проблем РАН, Ростов-на-Дону, bls-phys@yandex.ru

Определение пигментов фитопланктона, их свойств, физических, химических, биологических, ответственных за фотосинтез, интересует ученых различных специальностей. Особый интерес представляет определение водорастворимых пигментов – фикобилинов, маркеров-пигментов синезеленых водорослей (цианобактерий) [8]. Некоторые виды этого отдела (для Юга России – большинство) токсичны и, таким образом, представляют потенциальную или даже реальную опасность для окружающей среды [4]. В цианобактериях фитопланктона внутренних вод, основной пигмент – фикоцианин (ФЦ). Максимумы поглощения ФЦ находятся в диапазоне 620-630 нм и ослабляются в сине-зеленой области на тех же длинах волн, что и коротковолновый «хвост» красного максимума хлорофилла *a*.

Синезеленые водоросли широко распространены в природе. Среди массово разрастающихся в водохранилищах доминируют пять – шесть видов [2]. Все они являются планктонными формами, и в большинстве случаев проявляют токсические свойства. По нашим данным, в реке Дон обнаружены следующие виды: *Anabaena flos-aque*, *Aphanizomenon flos-aque*, *Microcystis aeruginosa*, *Oscillatoria sp.*, *Phormidium tenue*, *Gomphosphaeria sp.*, *Merismopedia minima*, а в Цимлянском водохранилище – *Microcystis pulveria*, *Microcystis aeruginosa*, *Aphanizomenon flos-aque*, *Anabaena flos-aque*, *Oscillatoria sp.* (жирным шрифтом выделены токсичные виды).

Фикоцианины находятся в белковых структурах, фикобилисомах, и для их экстракции используют стандартные для большинства белков методы [5]. Процедуры выделения фикоцианина для аналитического определения трудоемки и требуют специального оборудования, необходимого для разрушения клеток и освобождения белковых клеточных компонентов. Существующие лабораторные методы экстракции фикобилинов не позволяют оперативно решать задачи мониторинга, все более актуальные в настоящее время, тем более реализоваться в полевых условиях. Кроме того, известные аналитические методы дают большую экспериментальную ошибку [6].

Максимум поглощения ФЦ проявляется и в спектрах показателя поглощения сестона и в спектрах восходящего от подстилающей поверхности излучения в эвтрофных водах вблизи 625 нм. Предложен полуаналитический алгоритм для оценки концентрации фикоцианина фитопланктона ($C_{ФЦ}$) [9], который основан на известном свойстве аддитивности показателя поглощения и в области 625 нм складывается из поглощения как ФЦ так и хлорофилла фитопланктона. Ограничение определения $C_{ФЦ}$ по этому алгоритму –

чрезвычайно высокие концентрации ФЦ, связанные с массовым цветением синезеленых водорослей [10].

Цель исследования – выполнить оценку концентрации фикоцианина фитопланктона водной экосистемы Нижнего Дона по спектрометрической информации видимого диапазона в реальном времени для своевременного принятия управленческих решений.

Начиная с 2009 года эпизодически, а с 2011 г. систематически, с мостового перехода ниже г. Ростова-на-Дону проводили спектрометрическую съемку с периодичностью около двух недель. Параллельно проводили отбор проб воды для последующего анализа в лабораторных условиях на содержание пигментов фитопланктона. Спектры коэффициентов спектральной яркости (СКСЯ) – графики КСЯ в диапазоне длин волн от 420 до 750 нм – получали с мостового перехода в черте г. Ростова-на-Дону через реку с высоты около 30 м на трех станциях: непосредственно над фарватером реки, на середине расстояния от фарватера до левого и правого берегов. Периодически проходили экспедиции по Нижнему Дону (от г. Калач-на-Дону, через Цимлянское водохранилище, далее вниз по течению реки Дон, иногда захватывая Таганрогский залив Азовского моря), где данные по СКСЯ и синхронно отобранные пробы получали с борта судна. СКСЯ получали не менее, чем в пяти повторностях, для того, чтобы избежать случайных ошибок, невозможных при обработке результатов. Дистанционную съемку водных объектов выполняли портативным спектрометром S41 [3]. Основной массив данных, вошедших в данное исследование, получен в летне-осенних экспедициях по водоемам нижнего течения р. Дон 2018-2019 гг.

Для демонстрации эффективности использования дистанционных данных выбрана только часть полученных данных: СКСЯ имеют характерный минимум на длине волны порядка 625 нм (рисунок 1), который указывает на присутствие в фитопланктоне фикоцианина.

При построении биооптической модели (БОМ) использованы значения 49 СКСЯ и концентраций фикоцианина фитопланктона, определенные в синхронно отобранных пробах воды, удовлетворяющие вышеуказанному условию.

Значения $C_{ФЦ}$ в параллельно отобранных пробах воды определяли в лабораторных условиях по оригинальной методике авторов, описанной в предыдущей статье сборника [1].

БОМ подразумевает взаимосвязь биологических характеристик ВО с их оптическими свойствами. Выявление закономерностей этой взаимосвязи позволяет оценивать биологические параметры исключительно по оптическим измерениям.

БОМ для определения концентрации фикоцианина фитопланктона строили в координатах ($C_{ФЦ}$; $РП$), где $РП$ радиационный параметр – математическое выражение, составленное из КСЯ, измеренных в каналах на различных длинах волн, например ρ_{724} – КСЯ, измеренный в канале с центром на длине волны 724 нм.

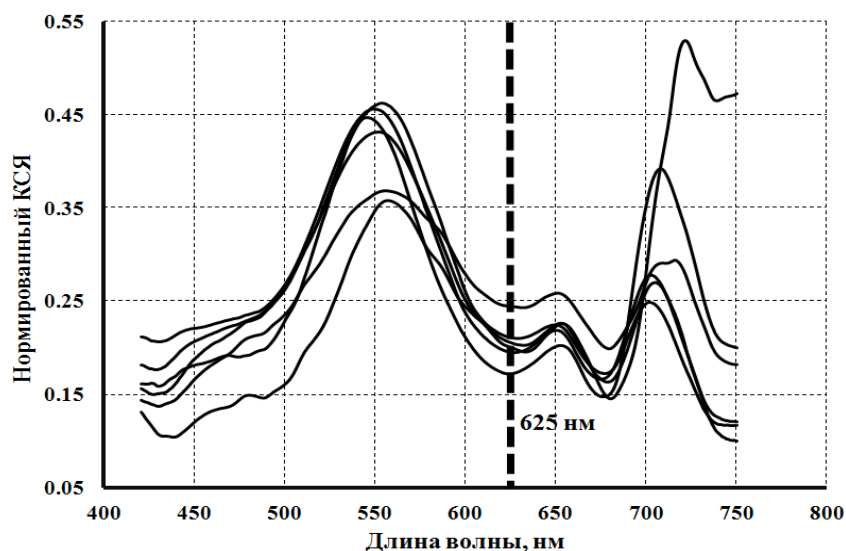


Рисунок 1 – Типичные спектры КСЯ для внутренних вод второго типа, содержащих синезеленые водоросли

В связи с тем, что проблема с выбором каналов для построения БОМ для оценки $C_{ФЦ}$ обсуждалась в различных публикациях, для исследования был выбран вариант РП с оптимизированным набором длин волн, полученный авторами [7]:

$$РП = \left(\frac{1}{\rho_{629}} - \frac{1}{\rho_{659}} \right) \times \rho_{724}. \quad (1)$$

На рисунке 2 представлена БОМ, полученная по нашим данным для Нижнего Дона в виде линейной регрессии:

$$C_{ФЦ} = a(РП) + b, \quad (2)$$

В результате для Нижнего Дона получена трехволновая БОМ (рисунок 2):

$$C_{ФЦ} = 151.61(РП) + 3.58, \quad (3)$$

при $R^2 = 0.94$.

Таким образом, собираемая нами специализированная и пополняемая база данных позволила построить БОМ Нижнего Дона, которая позволяет по данным спектрометрической съемки оперативно оценивать $C_{ФЦ}$ в любой гидрологический сезон на любом участке водного объекта. Коэффициент детерминации $R^2 = 0.94$ подтверждает хорошее соответствие найденной связи излучательных свойств фикоцианина фитопланктона с его концентрацией, измеренной аналитическим методом.

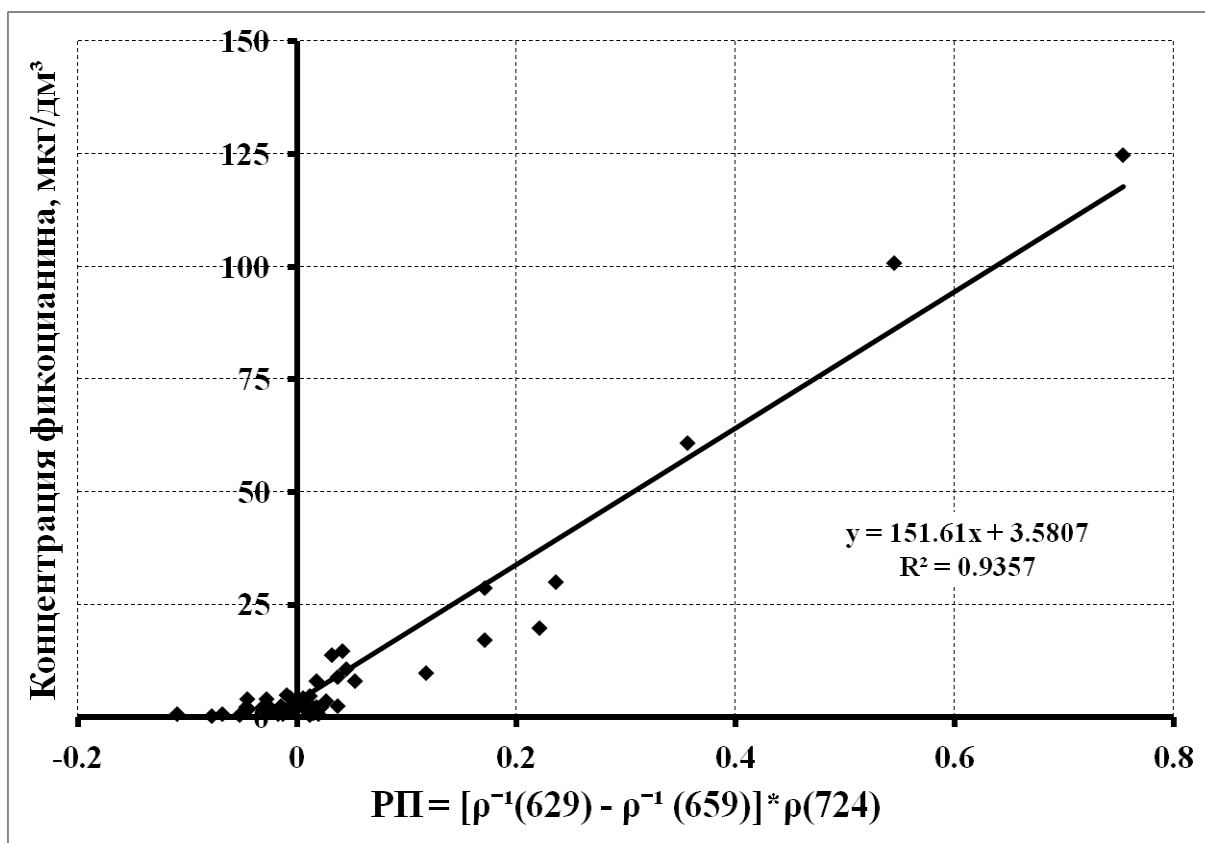


Рисунок 2 – Биооптическая модель для оценки концентрации фикоцианина фитопланктона в Нижнем Дону по уравнению (2)

В работе [7] представлен алгоритм (полуэмпирическая биооптическая модель) расчета концентрации фикоцианина $C_{ФЦ} = f(RP)$ по КСЯ:

$$C_{ФЦ} = 476.33(RP) + 96.16, \quad (4)$$

где RP – «трехволновой» радиационный параметр, выражаемый через значения КСЯ, на трех длинах волн по формуле (1). Значения $C_{ФЦ}$, оцениваемые авторами, лежат в интервале от 150 до 3000 мкг/дм³. Наша БОМ для оценки $C_{ФЦ}$ значительно отличается, но и диапазон значений $C_{ФЦ}$, от 2 до 125 мкг/дм³. Объектом исследования [7] служили рыбопродуктивные пруды, в которых наблюдалось очень интенсивное развитие цианобактерий. Цветение синезеленых в нижнем течении р. Дон таких масштабов не достигало.

Получив данные о $C_{ФЦ}$, невозможно однозначно оценивать уровень токсичности воды водного объекта. Даже при относительно высокой $C_{ФЦ} = 125$ мкг/дм³, токсичность может быть незначительна. Следовательно, оперативная дистанционная оценка концентрации $C_{ФЦ}$ может рассматриваться как величина вероятной или потенциальной токсичности воды, вызванной бурным развитием синезеленых. Учитывая малозатратность, оперативность и обзорность метода, основанного на использовании спектрометрической информации, после незначительных доработок алгоритма модели, можно рекомендовать его к внедрению в практику мониторинга водных объектов.

Список литературы

1. Ковалева Г.Е., Решетняк Н.В., Сухоруков Б.Л. Определение концентрации фикоцианина фитопланктона в мутных продуктивных водах на примере Нижнего Дона // Сборник статей, посвященный 100-летию со дня образования Гидрохимического института, «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». Часть 2. Ростов-на-Дону, 2020. С. 150-154.
2. Сиренко Л.А., Козицкая В.Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. Киев: Наукова Думка, 1988. 256 с.
3. Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е., Новиков И.В. 2017. Оценка трофности водных объектов по данным дистанционной спектроскопии высокого разрешения видимого диапазона электромагнитного спектра. // Водные ресурсы. 2017. Т. 44. № 1. С. 79-90.
4. Carmichael W. W. The Cyanotoxins // Advances in botanical research. 1997. Vol. 27. P. 211-256.
5. Colyer C. L., C. S. Kinkade, P. J. Viskari, and J. P. Landers. Analysis of cyanobacterial pigments and proteins by electrophoretic and chromatographic methods // Analytical and bioanalytical chemistry. 2005. Vol. 382(3). P. 559-569.
6. Millie D. F., M. C. Baker, C. S. Tucker, B. T. Vinyard, and C. P. Dionigi. High-resolution airborne remote sensing of bloom-forming phytoplankton // Journal of Phycology. 1992. Vol. 28(3). P. 281-290.
7. Mishra S., Mishra D. R. A novel remote sensing algorithm to quantify phycocyanin in cyanobacterial algal blooms // Environmental Research Letters. 2014. Vol. 9(11). P. 114003 (9pp).
8. Rowan K. S. Photosynthetic pigments of algae. Cambridge:University. Press, 1989. 334 p.
9. Simis S. G. H., S. M. Peters, and H. J. Gons. Remote sensing of the cyanobacterial pigment phycocyanin in turbid inland water // Limnology and Oceanography. 2005. Vol. 50. P. 237-245.
10. Simis S. G. H., A. Ruiz-Verdu, J. A. Dominguez-Gomez, R. Pena-Martinez, S. W. M. Peters, and H. J. Gons. Influence of phytoplankton pigment composition on remote sensing of cyanobacterial biomass // Remote Sensing of Environment. 2007. Vol. 106. P. 414-427.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД БАССЕЙНА НИЖНЕЙ ВОЛГИ (В ПРЕДЕЛАХ ВОЛГОГРАДСКОЙ, АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТЕЙ И РЕСПУБЛИКИ КАЛМЫКИЯ)

О.Л. Романюк¹⁾, Д.Ю. Шишкина²⁾, Н.В. Коханистая²⁾

¹⁾*Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, rol_78@mail.ru*

²⁾*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

В настоящее время, несмотря на наметившуюся в последние годы положительную тенденцию уменьшения антропогенной нагрузки на водные объекты, сложившийся отрицательный эффект влияния хозяйственной деятельности на поверхностные воды пока не скомпенсировался. Качество воды некоторых водных объектов остается крайне неблагоприятным. С экологической точки зрения изучение изменчивости притока растворенных химических веществ в устья рек имеет принципиально важное значение для оценки антропогенной нагрузки на устьевую область, возможного выноса многих загрязняющих веществ в прибрежные зоны морей [3].

Участок Нижней Волги находится под влиянием сточных вод цветной и черной металлургии, жилищно-коммунального хозяйства и судоходства. В 2017-2018 гг., согласно официальным данным [2], наиболее распространенными загрязняющими веществами воды р. Волга были органические вещества (по ХПК), соединения меди, железа, реже соединения цинка, нитритный азот.

В рамках инженерно-экологических изысканий в 2018-2019 гг. были проведены исследования качества поверхностных вод Нижней Волги в пределах следующих населенных пунктов: г. Камышин, г. Волгоград, пос. Цаган Аман (Республика Калмыкия), г. Астрахань, где было отобрано по одной пробе воды из поверхностного горизонта. В пробах определяли концентрации железа, марганца, сульфатов, хлоридов, нитратов, нитритов, меди, цинка, свинца, алюминия, нефтепродуктов, фенолов, АПАВ и значения рН. Химико-аналитические исследования проводились в соответствии с унифицированными методиками в аккредитованном испытательном лабораторном центре АНО «Испытательный центр «Нортест». Полученные результаты представлены на рисунках 1-3.

Водородный показатель (рН) – один из важнейших показателей качества воды, во многом определяющий характер химических и биологических процессов, происходящих в воде. В отобранных пробах воды значения рН изменялись в пределах 7,55-8,04, исключая пробу, отобранную в пределах г. Астрахань (рН = 5,91), что позволяет отнести воду к слабощелочной и щелочной.

Максимальные концентрации микроэлементов: цинка, свинца и алюминия зафиксированы в пробе воды, отобранной в пределах г. Камышина (рисунок 1). Следует отметить, что установленные в воде концентрации этих металлов не достигают ПДК. Концентрации меди, достигающие 4 ПДК, обнаружены вблизи пос. Цаган Аман.

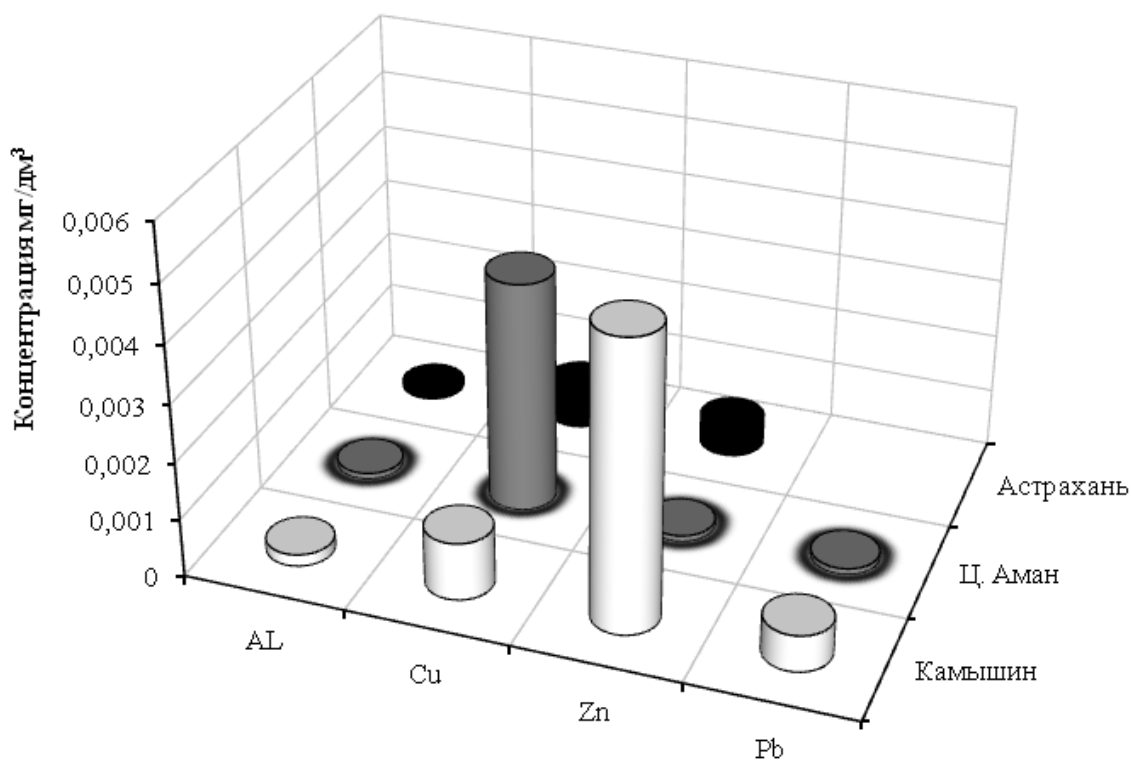


Рисунок 1 – Распределение микроэлементов в воде Нижней Волги

Анализ пространственного изменения концентраций марганца, железа, нитритов и специфических загрязняющих веществ (нефтепродуктов, фенолов, АПАВ) вниз по течению Волги позволил выявить приоритетные загрязняющие вещества в пределах каждого населенного пункта (рисунок 2). Так, в пределах г. Волгограда наблюдались максимальные концентрации соединений железа ($0,2 \text{ мг/дм}^3$), нитритов ($0,113 \text{ мг/дм}^3$) и АПАВ ($0,041 \text{ мг/дм}^3$). Нефтепродукты достигали максимальных значений ($0,029 \text{ мг/дм}^3$) в верхней части изучаемого участка реки, в районе г. Камышин. Качество воды пос. Ц. Аман характеризовалось увеличением концентраций нитритов и фенолов. В устьевой части (г. Астрахань) увеличивались содержания марганца.

Концентрации сульфатов в воде исследуемого участка реки изменялись от $67,7$ до $122,1 \text{ мг/дм}^3$, достигая в пределах г. Астрахань 4 ПДК (рисунок 3).

По мнению ряда исследователей [1, 4] почвы Астраханской области повсеместно подвержены засолению, в связи с этим рост сульфатов в нижнем течении р. Волга может быть также связан с почвенными особенностями территории. Учитывая полученные нами результаты исследований, в пределах г. Астрахань щелочная водная среда сменяется кислой ($\text{pH}=5,91$), образуя кислый геохимический барьер, где анионогенные элементы осаждаются в первую очередь [5].

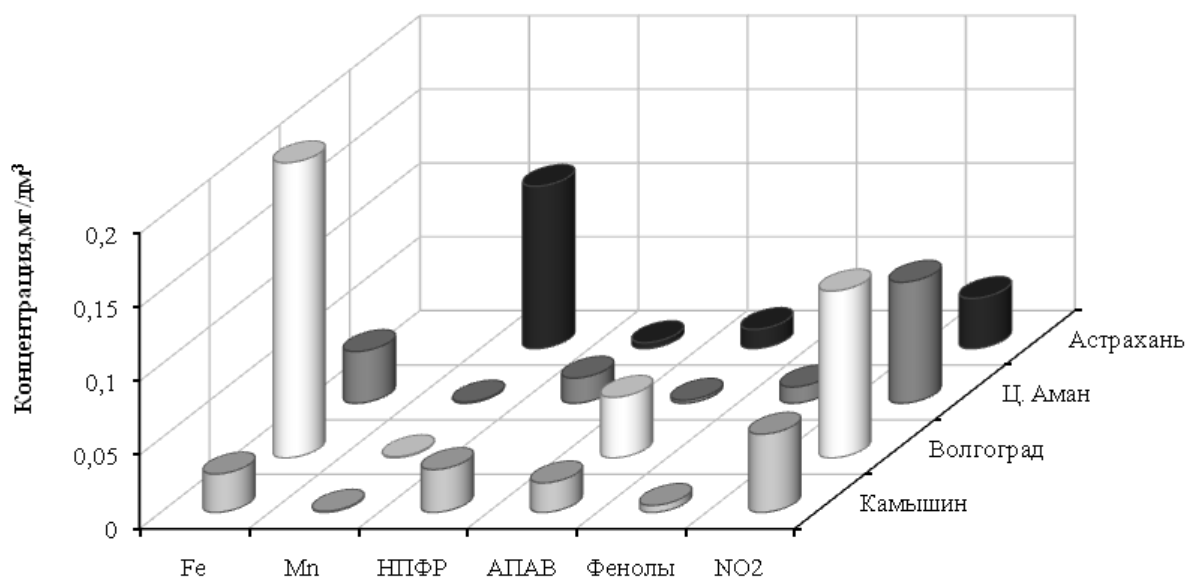


Рисунок 2 – Распределение железа, марганца, нитритов и специфических загрязняющих веществ в воде р. Волга

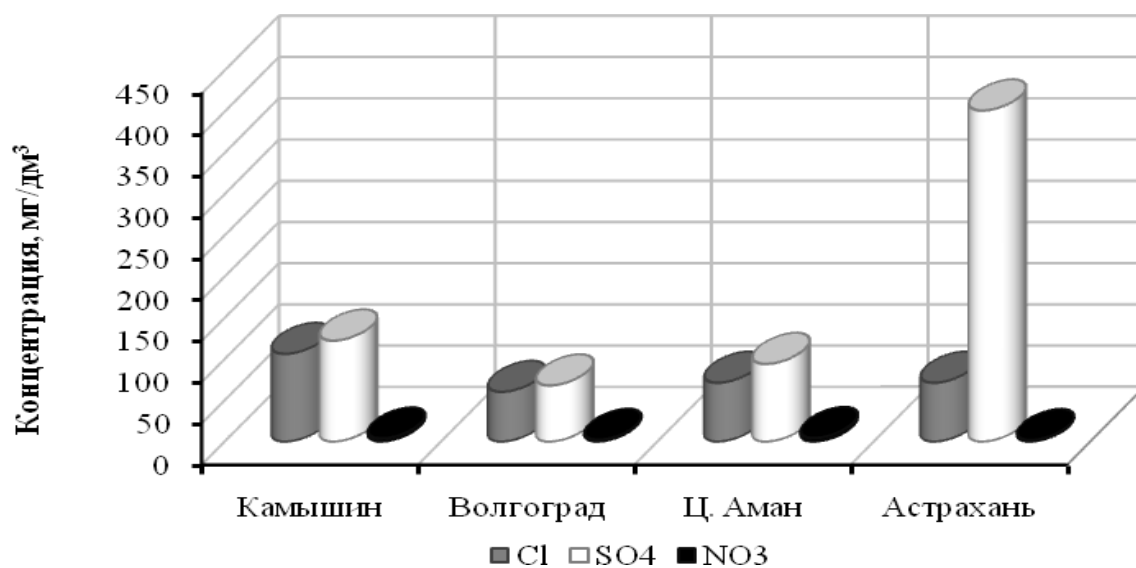


Рисунок 3 – Распределение хлоридов, сульфатов и нитратов в воде Нижней Волги

Согласно опубликованным данным [1, 3] для нижнего течения р. Волга характерно увеличение содержания сульфатов, что согласуется с выявленными нами тенденциями. Для хлоридов и нитратов такой четкой закономерности не выявлено, их концентрации в воде варьируют в пределах 60,2-106,2 мг/дм³ и 1,46-3,96 мг/дм³ соответственно, не достигая ПДК ни в одной из проб.

Таким образом, в пределах пос. Ц. Аман зафиксированы превышения установленных нормативов по содержанию фенолов – 11 ПДК (0,011 мг/дм³), меди – 4 ПДК (0,0044 мг/дм³); в пределах г. Астрахань возрастают до 4 ПДК концентрации сульфатов (401,0 мг/дм³), до 11 ПДК соединения марганца

(0,11 мг/дм³). Выявленной закономерности не подчиняется поведение нитритов, концентрации которых достигают максимальных значений в пределах г. Волгограда и пос. Цаган Аман (1,4 и 1,1 ПДК соответственно) и соединения железа, достигавшие 2 ПДК в пределах г. Волгограда.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что в воде устьевой части исследуемого участка реки Волга (пос. Цаган Аман и г. Астрахань), концентрации большинства поллютантов увеличиваются, что связано, как с природными (особенностью кислотно-щелочного баланса водоема, почвенной особенностью территории), так и с антропогенными факторами.

Список литературы

1. Алыкова Т.В., Дедков Ю.М., Арабов М.Ш. Сульфаты в водах и почвах Астраханской обл. // Естественные науки. Журн. фонд. и прикл. исслед. 2003. №6. С.108-111.
2. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» / гл. ред. М.М. Трофимчук, 2018. 561 с.
3. Никаноров А.М., Брызгало В.А., Косменко Л.С., Кондакова М.Ю., Решетняк О.С. Роль речного притока растворенных химических веществ в антропогенной трансформации состояния водной среды устьевой области реки Волга // Вода: химия и экология. 2010. №7. С.6-12.
4. Панкова Е.И., Конюшкова М.В., Мухортов В.И. Тренд развития почв аридных экосистем под влиянием различного антропогенного воздействия (Астраханская область) // Экосистемы: экология и динамика. 2018. том 2. № 2. С. 40-64.
5. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВНУТРИВОДОЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ ПО ДИСТАНЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

Б.Л. Сухоруков^{1), 2)}, Н.В. Решетняк¹⁾, Г.Е. Ковалева^{1), 2)}

¹⁾*Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, info@gidrohim.com*

²⁾*Гидрохимический отдел Института водных проблем РАН, Ростов-на-Дону,
bls-phys@yandex.ru*

При интерпретации данных дистанционной спектрометрии нижнего уровня предлагает использовать в качестве параметра состояния спектр коэффициента спектральной яркости (СКСЯ), его форму, зависящую от соотношения оптически активных компонентов (ОАК) и неявного изменения их спектральной формы. (Например, на изменение спектра показателя рассеяния взвешенных веществ влияет изменение распределения частиц по размерам или на изменение формы максимума поглощения хлорофилла фитопланктона влияет разное соотношение хлорофиллов *a*, *b*, *c* и др. при изменении видового состава). Оказалось, что состояние водного объекта, оцененное по СКСЯ хорошо согласуется со шкалой оценки трофности, предложенной в работах [1, 2, 3] на основе концентрации хлорофилла *a*.

Цель сообщения – оценить изменения состояния водной экосистемы р. Дон (в створе ниже г. Ростов-на-Дону) по спектрометрической информации видимого диапазона, что позволит наблюдать за внутриводоемными процессами в реальном времени и даст возможность своевременного принятия управленческих решений.

Дистанционную съемку водных объектов выполняли спектрометром S41 в соответствии с [6].

Начиная с 2009 года эпизодически, а с 2011 г. систематически, с мостового перехода ниже г. Ростова-на-Дону проводили спектрометрическую съемку с периодичностью около двух недель. Параллельно проводили отбор проб воды для последующего анализа в лабораторных условиях на содержание хлорофилла *a* фитопланктона. Спектры КСЯ – графики КСЯ в диапазоне длин волн от 420 до 750 нм – получали с мостового перехода через реку с высоты около 30 м на трех станциях: непосредственно над фарватером реки, на середине расстояния от фарватера до левого и правого берегов. СКСЯ получали не менее, чем в пяти повторностях, для избежания случайных ошибок, невозможных при обработке результатов. Всего за годы сбора спектрометрической информации было получено более 500 СКСЯ.

Для демонстрации эффективности использования дистанционных данных выбрана только часть полученных данных: оценка временной изменчивости состояния экосистемы выполнена для левобережной части реки за 2011-2013 гг. Все полученные спектрометрические опорные аналитические данные вносили в «Базу спектрометрических данных высокого разрешения по водным объектам юга России» [8]. База данных регулярно пополняется данными, полученными в ходе проведения экспедиционных работ.

Полученные данные были проанализированы в соответствии с разработанным нами алгоритмом оценки состояния водных объектов по дистанционной спектрометрической информации видимого диапазона электромагнитного спектра [4, 5]. Идея, изложенная в патенте, проста. С одной стороны, СКСЯ – оптические образы изучаемого водного объекта, зарегистрированные на продуктивных водных объектах, могут быть по формальным критериям разделены на 6 категорий. Каждая из категорий СКСЯ имеет математически строгое соотношение спектральных полос, которых шесть: на длинах волн 560, 630, 645, 675, 700, 740 нм. С другой стороны, оптический образ сформирован всеми присутствующими в водной экосистеме компонентами, как оптически активными (ОАК), так и не активными. Одним из главных ОАК является хлорофилл *a* фитопланктона, концентрацию которого можно определить с высокой точностью в отобранных пробах воды (в зоне формирования оптического образа). Следовательно, можно определить и концентрации хлорофилла *a* фитопланктона, соответствующие измеренным СКСЯ требуемой категории, найти среднюю величину этой концентрации и сопоставить ее усредненную величину с категорией СКСЯ.

Кроме того, в литературе имеется множество работ, где состояние водных объектов (а точнее трофический статус водного объекта) классифицировали по концентрации хлорофилла *a* фитопланктона ($C_{\text{хл } a}$). Сопоставив полученную классификацию СКСЯ по категориям с классификациями состояния, предложенными в вышеуказанных работах, видно, что наша классификация, сопоставленная с усредненными значениями концентраций, практически аналогична предложенной в работе [7]. Поэтому «названия» состояния и соответствие их категориям СКСЯ мы заимствовали из работы [3]. Экспериментальная проверка возможности и (или) эффективности сопоставления концентраций $C_{\text{хл } a}$ с оценкой состояния водного объекта по предложенной методике выполнена на ретроспективной информации, полученной на р. Дон в 2011-2013 гг. На рисунке 1 представлены данные по изменению $C_{\text{хл } a}$ р. Дон (ниже г. Ростова-на-Дону), где нанесены концентрации хлорофилла *a* фитопланктона, полученные аналитически (из проб воды) и по данным дистанционной спектрометрии нижнего уровня (спектрометр S41).

На рисунке 2 представлены данные по оценке трофности водным объектам (ВО), определенной по формам СКСЯ.

Очевидно совпадение формы графиков внутриводоемных процессов трех представлений, использующих концентрацию оптически активного компонента и форму СКСЯ, без привлечения каких-либо дополнительных опорных аналитических данных. Такое совпадение позволяет сделать несколько важных заключений. Во-первых, о том, что если форма СКСЯ, как отмечалось выше, определяется всеми компонентами экосистемы, как активными, так и неактивными, которые безусловно действуют на оптически активные, то форма СКСЯ может считаться параметром состояния водной экосистемы, во всяком случае, одним из параметров.

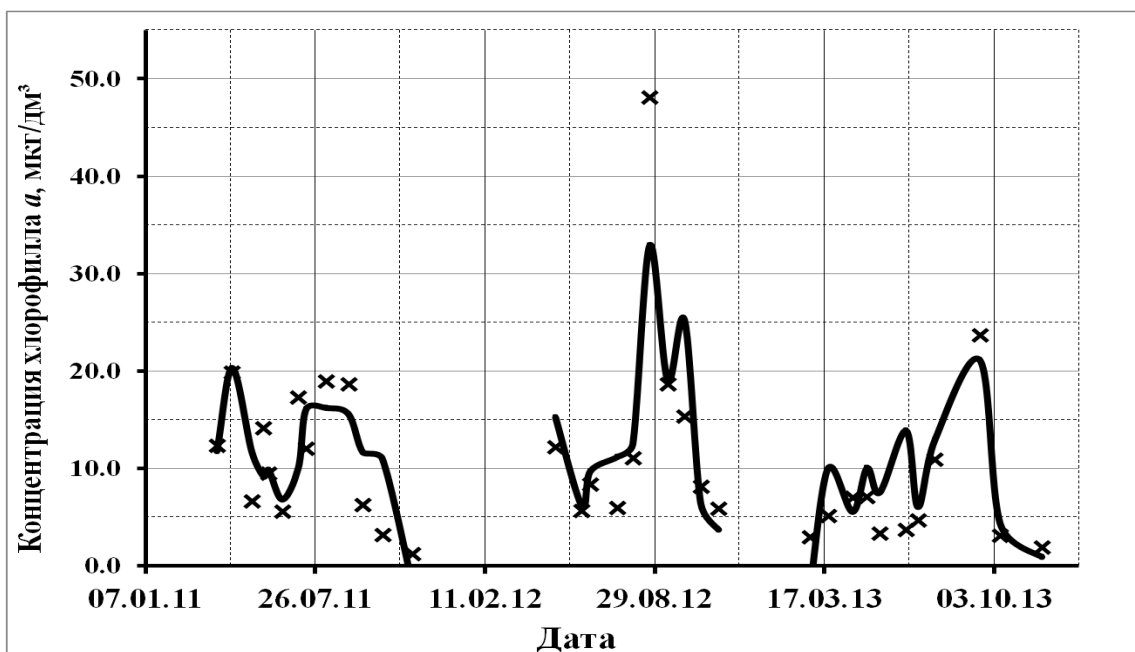


Рисунок 1 – Динамика концентрации хлорофилла *a* фитопланктона реки Дон в 2011-2013 гг.

(Обозначения: сплошная линия – значения $C_{хл\ a}$, рассчитанные по биооптической модели [9]; × – значения $C_{хл\ a}$, полученные аналитическим методом)

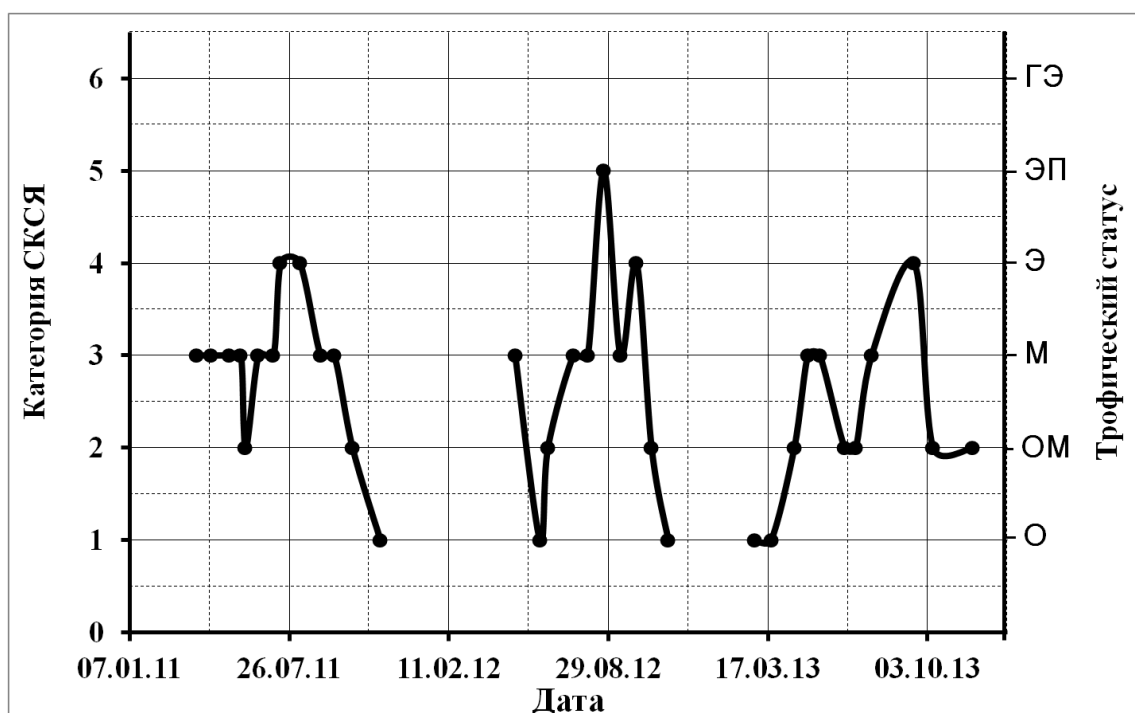


Рисунок 2 – Изменение категории СКСЯ р. Дон и сопоставление с трофическим статусом водной экосистемы

(Обозначения трофического статуса: О – олиготрофный, ОМ – олиготрофно-мезотрофный, М – мезотрофный, Э – эвтрофный, ЭП – эвтрофно-полиэвтрофный, ГЭ – гиперэвтрофный)

Механизм действия оптически неактивных компонентов на оптически активные чрезвычайно сложен и неоднозначен по множеству причин: эффекты

синергизма, антагонизма, задержка реакции биоты на химическое загрязнение, и др. Во-вторых, если графики изменчивости трофического статуса водоема повторяют графики изменчивости концентрации хлорофилла *a* фитопланктона, то и концентрацию последнего можно рассматривать как параметр состояния водной экосистемы. Этот, на первый взгляд, тривиальный вывод просто доказывает тот факт, что раньше принималось за аксиому.

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: Академии Наук БССР. 1960. 329 с.
3. Оксюк О.П., Жукинский В.Н., Брагинский Л.П. и др. Комплексная экологическая классификация поверхностных вод суши. // Гидробиологический журнал. 1993. Т. 29. № 4. С. 62-76.
4. Р 52.24.844–2016 Оценка трофического статуса водных объектов по дистанционной спектрометрической информации видимого диапазона электромагнитного спектра. Ростов-на-Дону. 2016. 14 с.
5. Сухоруков Б.Л., Ковалёва Г.Е., Никаноров А.М. Патент на изобретение «Способ оценки трофности водных объектов». Заявка № 2016115903, дата подачи заявки 22.04.2016. // «Изобретения. Полезные модели». Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности. № 28. Опубликовано 9.10.2017. Патентообладатели: ФГБУ «ГХИ», ФГБУ ИВП РАН.
6. Сухоруков Б.Л., Ковалева Г.Е., Новиков И.В. Оценка трофности водных объектов по данным дистанционной спектрометрии высокого разрешения видимого диапазона электромагнитного спектра. // Водные ресурсы. 2017. Т. 44. № 1. С. 79-90.
7. Сухоруков Б.Л., Ковалёва Г.Е. Новиков И.В. Неопределенность оценки концентрации фитопланктона по оптическим данным при изменении гидрометеорологических условий на примере Цимлянского водохранилища // Вода и водные ресурсы: системообразующие функции в природе и экономике / Сб. науч. тр. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ). 2012. С. 322-328.
8. Сухоруков Б.Л., Новиков И. В., Ковалёва Г.Е., Решетняк Н. В. База спектрометрических данных высокого разрешения по водным объектам юга России (Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2018620272, от 14.02.2018). Правообладатели: ФГБУ «ГХИ» (RU), ФГБУ ИВП РАН (RU). Заявка № 2017621561, дата подачи заявки 25.12.2017. // «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем». Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности. № 2. Опубликовано 14.02.2018. Патентообладатели: ФГБУ «ГХИ», ФГБУ ИВП РАН.
9. Сухоруков Б. Л., Решетняк Н. В., Ковалёва Г.Е. Биооптическая модель Нижнего Дона для оценки концентрации хлорофилла *a* по дистанционной спектрометрической информации. // Наука юга России. 2020 Т. 16. № 2. С. 41-50.

ВЫНОС ВЗВЕШЕННЫХ И ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ С ВОДНЫМ СТОКОМ Р. СЕЛЕНГА ПО СОВРЕМЕННЫМ ДАННЫМ РОСГИДРОМЕТА

А.А. Матвеев, Н.Б. Тезикова

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, info@gidrohimi.com

Река Селенга – трансграничный с Монголией водный объект и главный приток озера Байкал. В пределах территории Монголии водосборный бассейн озера охватывает площадь 300,5 тыс. км², территории Российской Федерации – 240,5 тыс. км². Площадь российской части бассейна р. Селенга равна 148,06 км², что составляет 61,5 % площади водосборного бассейна Байкала в пределах России. Река доставляет в Байкал около половины речного водного стока и является поставщиком основной массы химических веществ, поступающих через ее замыкающий створ в дельту. Дельта р. Селенга представляет собой уникальное природное образование планетарной значимости – входит в Центральную экологическую зону Байкальской природной территории и внесена в список водно-болотных угодий России, находящихся под юрисдикцией Международной Рамсарской Конвенции.

Вынос химических веществ с водным стоком р. Селенга - один из основных факторов, влияющих на качество поверхностных вод ее дельты и прилегающей прибрежной зоны озера Байкал. Оценка поступлений контролируемых веществ через замыкающий створ главного притока озера выполнена в соответствии с РД 52.24.508 [1] по результатам обработки ежегодных массивов базовой гидрохимической информации Бурятского ЦГМС – филиала ФГБУ «Забайкальское УГМС». Водный сток р. Селенга рассчитывался по откорректированным расходам воды в замыкающем створе - с. Кабанск в 0,5 км ниже села (данные ФГБУ «Забайкальское УГМС»).

Значения годовых поступлений веществ, в том числе загрязняющих, с водным стоком реки в 2012-2019 гг. представлены в таблице.

Таблица – Поступления веществ через замыкающий створ р. Селенга - с. Кабанск в 2012-2019 гг.

Показатели	Годы наблюдений							
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Водный сток, км ³	26,3	28,5	19,2	15,4	25,3	15,9	31,0	26,2
Взвешенные вещества, тыс. т	931	1250	953	151	260	132	159	388
Органические вещества, тыс. т	350	378	182	158	250	129	334	265
Легко окисляемые органические вещества, тыс. т	42,0	45,9	33,7	27,5	38,0	26,0	62,5	41,2
Нефтяные углеводороды (НУ), тыс. т	0,32	0,58	0,45	0,30	0,61	0,60	1,21	0,84
АСПАВ, тыс. т	0,40	0,06	0,08	0,04	0,15	0,25	0,14	0,13
Жиры, тыс. т	0,08	0,10	0,10	0,04	0,10	0,22	0,30	0,42
Летучие фенолы, т	33,0	13,0	12,0	11,0	23,0	11,0	39,5	34,0

Анализ результатов восьмилетних наблюдений позволяет отметить:

- существенное снижение значений выноса взвешенных веществ в интервале от 151-1250 тыс. т (2012-2016 гг.) до 132-388 тыс. т (2017-2019 гг.), обусловленное снижением уровня концентраций взвесей в речной воде. Значения средневзвешенных концентраций взвешенных веществ в замыкающем створе снижались, соответственно, от интервала - 10,0-49,6 мг/дм³ (2012-2016 гг.) до 5,1-14,8 мг/дм³ (2017-2019 гг.);

- увеличение выноса нефтяных углеводородов (НУ) от 0,30-0,61 тыс. т (2012-2016 гг.) до 0,60-1,21 тыс. т (2017-2019 гг.) в 2 раза, значения средневзвешенных концентраций повысились от 12-24 мкг/дм³ до 32-39 мкг/дм³, соответственно. Среднегодовое поступление НУ возросло с 0,46 тыс. т (2012-2016 гг.) до 0,89 тыс. т (2017-2019 гг.). С 2017 г. наметилась тенденция существенного роста выноса жиров, значение среднегодового выноса увеличилось до 0,32 тыс. т (2017-2019 гг.) от 0,08 тыс. т (2012-2016 гг.).

На рисунке 1 представлена динамика годового водного стока, на рисунке 2 – динамика средневзвешенных концентраций взвешенных веществ и НУ в замыкающем створе р. Селенга в 2011-2019 гг.

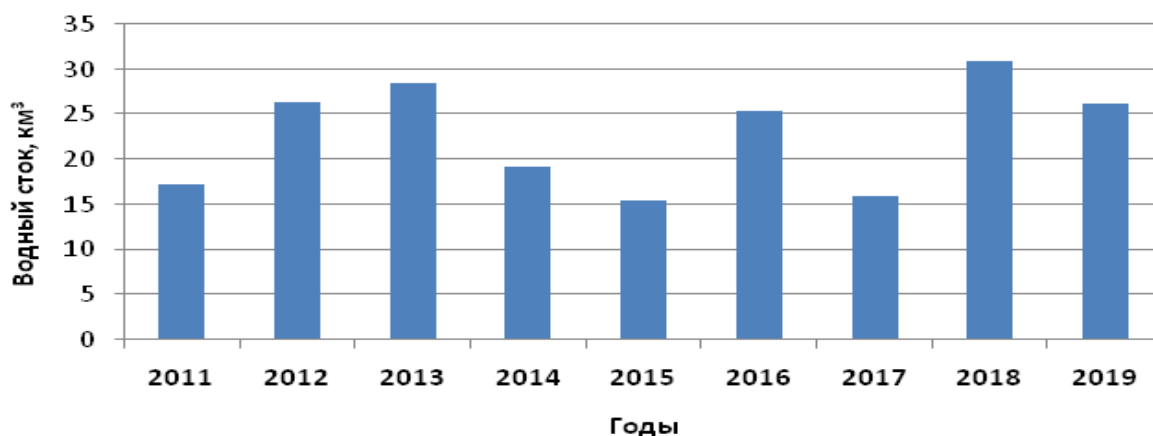


Рисунок 1 – Динамика водного стока в замыкающем створе р. Селенга в 2011–2019 гг.

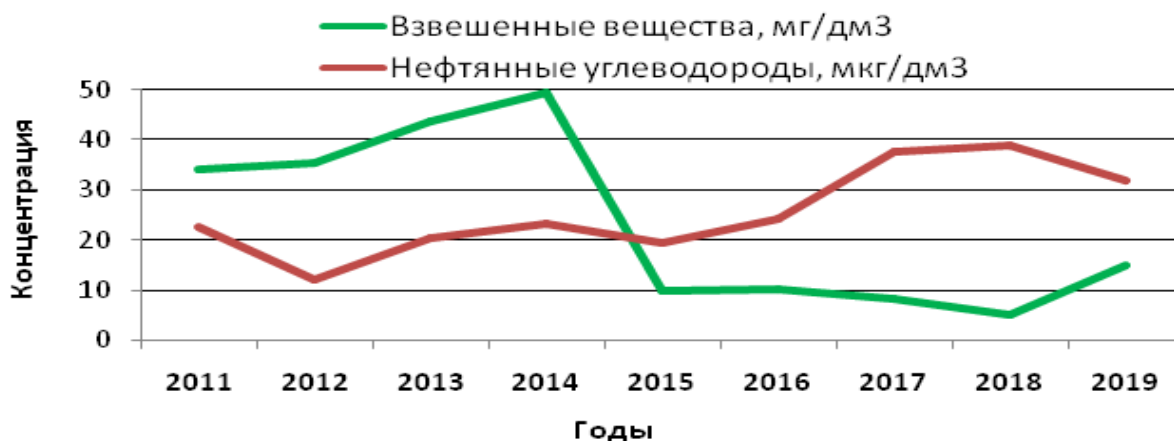


Рисунок 2 – Динамика средневзвешенных концентраций взвешенных веществ и НУ в замыкающем створе р. Селенга – с. Кабанск в 2011-2019 гг.

По графикам рисунка 2 можно отметить, что в воде р. Селенга при снижении уровня концентраций взвешенных веществ прослеживается

повышение содержания нефтяных углеводородов, с большой вероятностью обусловленное снижением интенсивности оседания последних на взвесах. В ряду наблюдений 2011-2019 гг. в замыкающем створе реки коэффициент корреляции между значениями средневзвешенных концентраций взвесей и НУ соответствовал – **0,59**.

Повышенный вынос через замыкающий створ реки НУ, отмеченный в 2017-2019 гг. по сравнению с 2012-2016 гг. имеет обратную связь с динамикой поступления взвешенных веществ в речное русло.

В 2019 году, завершающем восьмилетний период наблюдений, годовой водный сток р. Селенга – 26,2 км³ – оказался на отметке значения за 2012 г. – 26,3 км³.

В 2019 г. поступления легко-окисляемых органических веществ – 41,2 тыс. т, летучих фенолов – 34 т, достаточно соответствовали уровням значений, отмеченным в 2012 г., вынос АСПАВ – 0,13 тыс. т оказался в 3 раза ниже по сравнению с 2012 г. (таблица).

Влияние на качество воды р. Селенга источников вноса в ее русло НУ и жиров существенно возросло в 2019 г. не только по сравнению с 2012 г., но и с предшествующим пятилетним периодом 2012-2016 годов в целом.

С начала восьмидесятых годов XX века наблюдается тенденция снижения водности р. Селенга, что особенно заметно с 2001 по 2019 гг.

В ряду наблюдений 1979-2000 гг. максимальные значения годового водного стока были отмечены: 42,2 км³ в 1985 г., 40,0 км³ в 1993-1994 гг., самое низкое значение – 16,8 км³ наблюдали в 1980 г.

Максимальные значения водного стока, отмеченные в 2001-2019 гг., снизились до 25,3-28,5 км³, минимальные достигали лишь 15,8 км³ – в 2007 г., 15,4 км³ – в 2015 г., 15,9 км³ – в 2017 г.

С 1979 по 2002 годы пониженный водный сток реки 16,8-17,7 км³ наблюдали с промежутком в 21 год. За почти два десятилетия XXI века этот промежуток сократился до 3-4 лет и даже одного года: в **2015 г.** – **15,4 км³**, в 2016 г. – 25,3 км³, в 2017 г. – **15,9 км³**, максимальный водный сток – **31,0 км³** пришелся на 2018 г.

Современные данные о динамике выноса веществ с водным стоком р. Селенга, полученные в 2012-2019 гг., позволяют заключить:

1. В годы пониженного водного стока р. Селенга почти до критической отметки (15,0 км³) наблюдается, по-видимому, замедленная (постепенная) доставка химических веществ, в том числе взвешенных с осевшими загрязняющими веществами (например, НУ, жирами) в природную среду Селенгинской дельты. Годовой водный сток реки, превышающий критическое значение примерно вдвое, обеспечивает более динамичный транзит химических веществ, в том числе загрязняющих, в котловину озера.

2. Следует прогнозировать ослабление гидравлической связи р. Селенга с Байкалом, как следствие – «усыхание» дельты и усиление влияния на ее природную среду загрязняющих веществ, поступающих с водосборного бассейна главного притока озера, при условии устойчивого сохранения (в течение не менее 5-10 лет) низкой водности реки на уровне – 15,4-16,0 км³.

Список литературы

1. РД 52.24.508 «Организация и функционирование подсистемы мониторинга состояния трансграничных поверхностных вод суши». Изд-во Росгидромета. М.: 1999. 44 с.

КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ СУБЪЕКТОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Г.М. Черногаева^{1), 2)}, С.И. Гусев³⁾, Ю.А. Малеванов¹⁾,
Д.А. Галушин¹⁾, Е.А. Жадановская¹⁾, Л.Р. Журавлева¹⁾

¹⁾ФГБУ Институт глобального климата и экологии имени академика Ю.А. Израэля, Москва

²⁾Институт географии РАН, Москва,

³⁾ФГБУ Государственный гидрологический институт, Санкт-Петербург
gmchernogaeva@gmail.com

Основой водных ресурсов России является речной сток. Ежегодно возобновляемые водные ресурсы речного стока составляют в среднем – 4 258,6 км³, из которых основной объем формируется в пределах страны, и только чуть больше 200 км³/год – приток с сопредельных территорий. Среднее многолетнее значение речного стока на территории России находится на уровне порядка 4,2 - 4,3 тыс. км³ в год. На освоенных территориях сток рек составляет около 800 км³/год, в том числе в наиболее заселенных регионах ЕТР – лишь 360 км³/год. В пересчете на одного жителя Российской Федерации приходится в год около 29 тыс. м³ речных вод, что почти в 4 раза выше среднемировых показателей [1, 2].

Однако при столь значительных водных ресурсах ряд регионов Российской Федерации испытывает серьезные проблемы с водообеспечением. Главная причина - неравномерное распределение водных ресурсов по территории страны, которые не согласуются с потребностями в них, очень большой их временной изменчивостью (особенно в южных регионах), высокой степенью загрязнения. По величине местных водных ресурсов Южный и Дальневосточный федеральные округа России различаются почти в 30 раз, а по водообеспеченности населения примерно в 100 раз (рисунок 1).



Рисунок 1 – Водные ресурсы 2019 г., км³/год

Максимальный среднемноголетний объем водных ресурсов наблюдается на территориях Сибирского и Дальневосточного федеральных округов, по территориям которых протекают самые крупные реки страны. Анализ ежегодных данных показывает, что описанная ситуация в этих округах сохраняется и для конкретных лет. Однако отклонения объемов водных ресурсов конкретного года от среднемноголетних значений в округах могут иметь разнонаправленные значительные величины (рисунок 2).

В 2019 г. наблюдалось максимальное по стране снижение объемов речного стока от средних многолетних значений на 17,7 % в Центральном федеральном округе.

Максимальный рост объемов речных ресурсов составил в Северо-Западном и Уральском федеральном округах около 15 % [3].

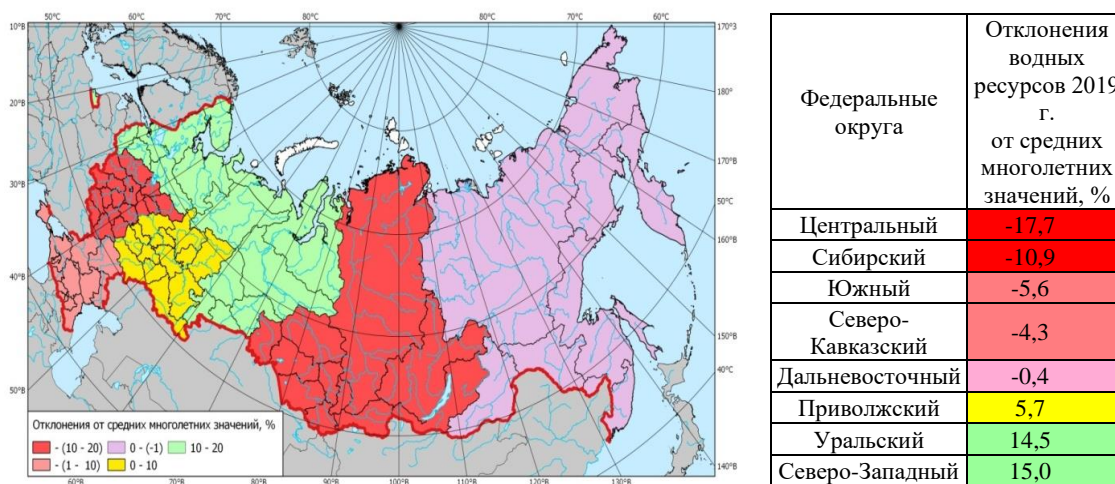
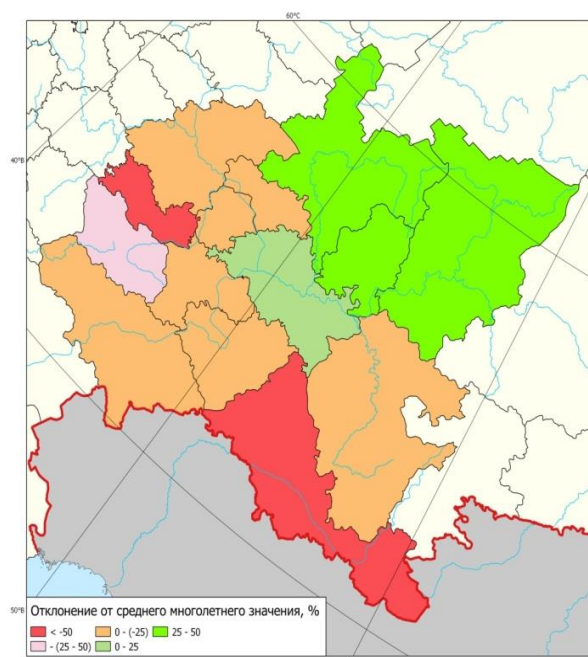
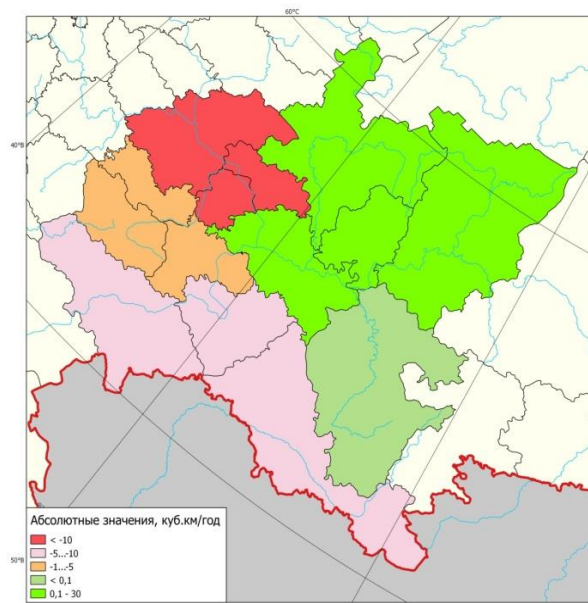


Рисунок 2 – Отклонения объемов речного стока 2019 г. в федеральных округах от среднемноголетних значений, %

Дифференцированная оценка отклонений годовых водных ресурсов от среднемноголетних значений объемов речного стока в субъектах РФ внутри федеральных округов показывает еще больший диапазон. Для краткости изложения в качестве примера приводится изменение объемов речного стока по Приволжскому федеральному округу (рисунок 3), который является одним из наиболее хозяйственно развитых, с высокой плотностью населения и большими потребностями в водных ресурсах.



Субъекты федерации	Водные ресурсы 2019 года, км ³ /год	Отклонения от средне-многолетних значений, %
Оренбургская обл.	5,9	-53,2
Республика Мордовия	2,3	-53,1
Пензенская обл.	3,6	-35,7
Чувашская Республика	97,7	-17,9
Республика Марий Эл	95,2	-13,8
Нижегородская обл.	91,3	-13,7
Саратовская обл.	233,1	-3,5
Самарская обл.	230,3	-2,7
Республика Башкортостан	33,5	-2,0
Ульяновская обл.	226,8	-1,9
Республика Татарстан	248,9	8,4
Пермский край	81,1	44,8
Кировская обл.	58,6	46,5
Удмуртская Республика	93,0	46,9



Субъекты федерации	Водные ресурсы 2019 г., км ³ /год	Отклонения от среднего многолетнего значения, км ³ /год
Чувашская Р.	97,7	-21,3
Марий Эл Р.	95,2	-15,2
Нижегородская обл.	91,3	-14,5
Саратовская обл.	233,1	-8,4
Оренбургская обл.	5,9	-6,8
Самарская обл.	230,3	-6,5
Ульяновская обл.	226,8	-4,4
Мордовия Р.	2,3	-2,6
Пензенская обл.	3,6	-2
Башкортостан Р.	33,5	-0,7
Кировская обл.	58,6	18,6
Татарстан Р.	248,9	19,3
Пермский край	81,1	25,1
Удмуртская Р.	93,0	29,7

Рисунок 3 – Отклонения водных ресурсов 2019 г. от среднего многолетнего значения по субъектам Приволжского ФО

В Приволжском федеральном округе в 2019 г. отмечалась высокая водность с превышением нормы около 45 % в его северо-восточной части - в Удмуртской Республике, Пермском крае и Кировской области. В Республике Татарстан норма была превышена незначительно, на 8,4 %. В Республике Башкортостан, а также в Самарской, Саратовской и Ульяновской областях водность была близкой к норме, но не достигла её. В остальных субъектах Федерации на территории округа – республиках Марий Эл, Мордовии и Чувашии, областях Нижегородской, Оренбургской и Пензенской водность была

значительно ниже нормы. В Республике Мордовии и Оренбургской области она отличилась от среднего многолетнего значения более чем на 53 %.

В 2019 г. налицо резкий рост водности в Удмуртской Республике, Пермском крае и Кировской области, некоторый её рост в Республике Татарстан, сохранение в Республике Башкортостан на прежнем уровне и резкое снижение в остальных республиках и областях.

По округу в целом водность рек в 2019 г. была выше нормы на 5,7 % против 15,0 % в 2018 г.

Распределение водных ресурсов по субъектам Федерации Приволжского федерального округа и направления их изменений определились действием четырёх факторов. Первый из них - резкий рост водности (вплоть до аномально высоких значений) во всем бассейне главного притока Волги - Камы, за исключением некоторых рек Башкортостана. Второй фактор - резкое снижение стока в бассейне Волги: на участке от Нижегородского гидроузла до устья Камы до значений значительно ниже нормы, а на участке ниже устья Камы - до значений, близких к норме. Третий фактор, дополнительно повлиявший на водность Кировской области, - весьма высокая водность рек бассейна Северной Двины на территории области, дополнительно возросшая по сравнению с высокой водностью 2018 г. Наконец, четвёртым фактором было продолжившееся снижение водности в бассейне Урала и всех других рек в пределах Оренбургской области до значений намного ниже нормы [3].

Водопользование в России осуществляется в подавляющей степени за счет забора пресной воды. В последние годы прослеживается явная тенденция к снижению рассматриваемого показателя (рисунок 4).

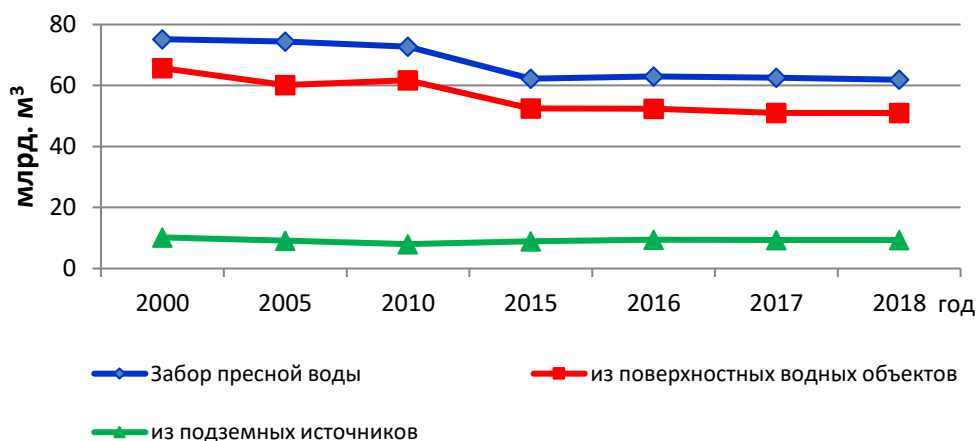


Рисунок 4 – Динамика забора пресной воды из природных водных объектов в РФ [1]

Объем оборотного и повторного (последовательного) водопотребления за период 2000-2018 гг. увеличился на 8 %, вместе с тем, тенденция к увеличению данного показателя не имела четко выраженного тренда и ощутимо колебалась в отдельные периоды (рисунок 4). В то же время общий объем сброса сточных

вод, прежде всего загрязненных, снизился недостаточно для улучшения качества поверхностных вод по гидрохимическим показателям.

Распределение объемов сброса загрязненных сточных вод (рисунок 5) по федеральным округам РФ за период 2007-2018 гг. практически не меняется. Наибольший объем загрязненных сточных вод ежегодно сбрасывается в поверхностные воды водных объектов Центрального федерального округа (свыше 3 млрд. м³ в 2018 г.), наименьший – в водные объекты Северо-Кавказского (415 млн. м³ в 2018 г.).

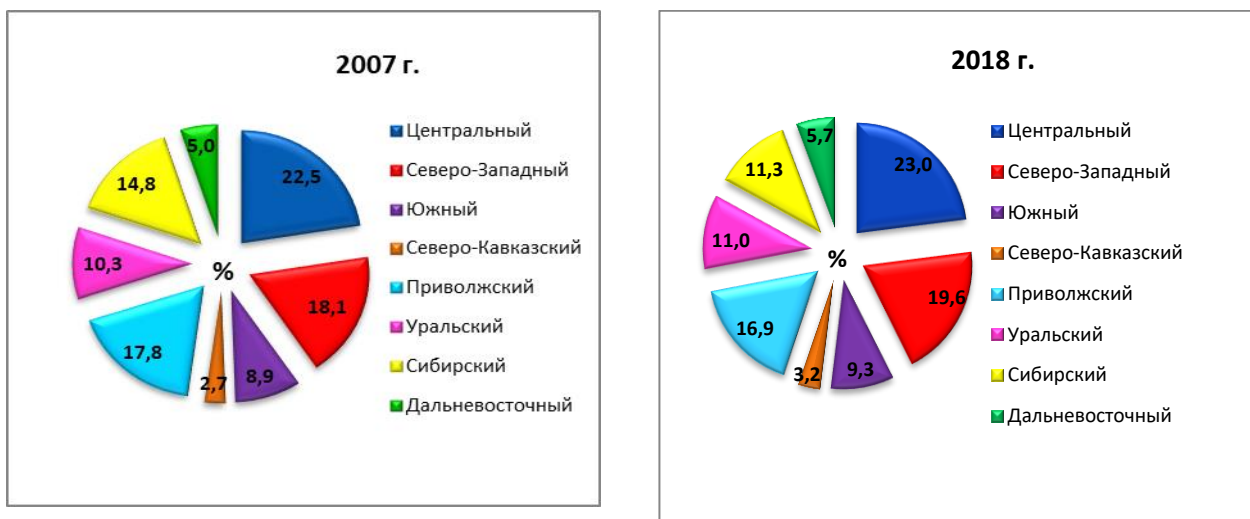


Рисунок 5 – Распределение объемов сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты по федеральным округам РФ по данным Росстата [4]

Сброс загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты характеризует антропогенную нагрузку на поверхностные воды суши. В 2007 г. суммарный объем сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты составил 17,7 млрд. м³, в 2018 г. – 13,1 млрд. м³ (рисунок 6).

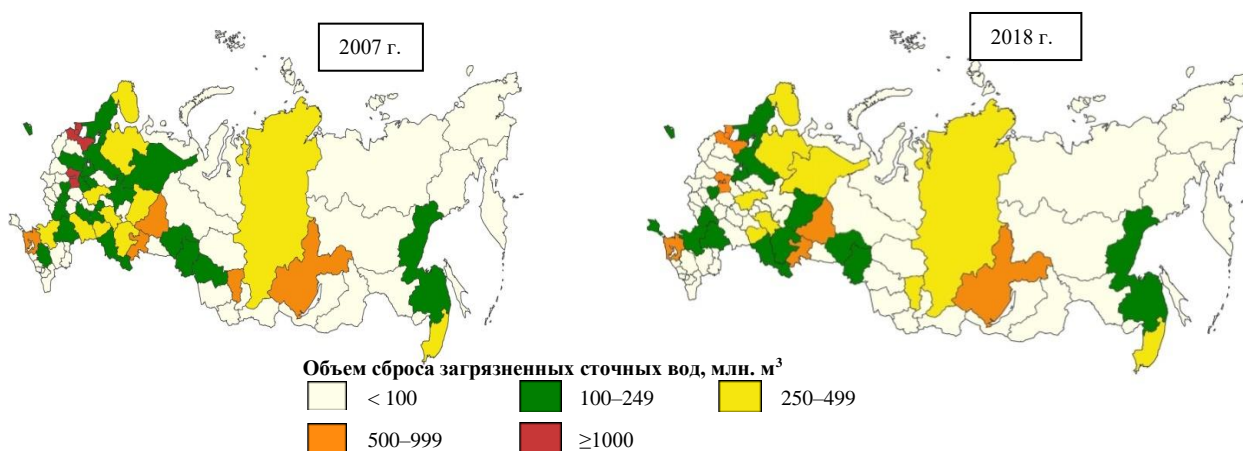


Рисунок 6 – Распределение сбросов загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты по субъектам РФ по данным Росгидромета

За период 2007-2018 гг. наибольшие объемы сброса загрязненных сточных вод (свыше 1 млрд. м³ в год) ежегодно регистрировались в Московской (включая г. Москву) и Ленинградской (включая г. Санкт-Петербург) областях. В 2018 г. на территориях и данных субъектов общей площадью 132,2 тыс. км² проживало 27,4 млн. человек, из них 25,2 млн. человек – городское население (в 2007 г. – 23,3 и 21,5 млн. чел. соответственно). Следует отметить, что в Московской области объем сброса загрязненных сточных вод за период 2007-2018 гг. сократился на 22 %, в Ленинградской области – на 19 %. [4].

Анализ результатов сравнительной оценки субъектов РФ по уровню загрязнения поверхностных пресных вод в 2007 и 2018 гг. показал, что на большей части (> 60 %) территории страны поверхностные пресноводные объекты испытывают наименьшую антропогенную нагрузку (< 1 млн. м³).

Несмотря на то, что по данным Росстата наибольшие объемы (более 1,3 млрд. м³) сброса загрязненных сточных вод в 2007 и 2018 гг. были зафиксированы в Московской (включая г. Москву) и Ленинградской (включая г. Санкт-Петербург) областях, в то же время по данным Росгидромета наиболее напряженная экологическая обстановка по показателю уровня загрязнения поверхностных пресных вод в указанные временные периоды сложилась в Свердловской области. В этом субъекте, где ежегодно фиксируется наибольшее по России суммарное количество случаев высокого (ВЗ) и экстремально высокого (ЭВЗ) загрязнения водных объектов: 573 случая при объеме сброса 0,9 млрд. м³ в 2007 г. и 425 случаев при объеме сброса 0,6 млрд. м³ в 2018 г. [3].

Результаты анализа данных мониторинга Росгидромета и выявление высоких уровней загрязнения на водных объектах являются важным элементом информационной поддержки государственного надзора и контроля за сбросами вредных веществ, а также ранжирования субъектов РФ по степени антропогенной нагрузки на водные объекты. [5, 6, 7, 9].

В работе решалась следующая задача: на основании данных мониторинга загрязнения водных объектов оценить и сравнить урбанизированные территории субъектов Российской Федерации по уровню антропогенной нагрузки и выделить субъекты с наиболее высокими уровнями негативного антропогенного воздействия на водные ресурсы.

За критерий при ранжировании субъектов принималось количество случаев ВЗ и ЭВЗ по каждому субъекту, распределенных по 5-ти балльной шкале.

Анализ проводился по субъектам и округам с учетом водных ресурсов, забора воды и сбросов всех видов сточных вод от условно-чистых до неочищенных сточных вод.

Антропогенная нагрузка зависит от многих факторов: от соотношения наличия в субъекте водных ресурсов и потребности в воде на жизнеобеспечение населения, промышленности, коммунального и сельского хозяйства, диффузного загрязненного стока с сельскохозяйственных и урбанизированных территорий и прямых сбросов сточных вод, а также техногенного преобразования природных ландшафтов [8].

Косвенным показателем изменения техногенной нагрузки является расселение населения на территории нашей страны.

Общая численность постоянного населения по данным Росстата на 1 января 2019 г. составила 146 780,7 тыс. человек; плотность населения – 8,6 чел. на 1 км². Городское население в России составляет 74 % от всего населения, что является индикатором высокой степени урбанизации страны [10].

В целом на территории России выделяется главная полоса расселения, которая охватывает Европейскую территорию России, юг Сибири и Дальнего Востока и занимает треть территории страны (рисунок 7). В пределах этой зоны наблюдается высокая плотность населения (40 человек на 1 км²), большое число крупных городов, городских агломераций, сосредоточена почти вся обрабатывающая промышленность и сельское хозяйство страны.



Рисунок 7 – Центры субъектов и административных районов РФ

После распада СССР произошел не только отток населения из северных и дальневосточных районов, но и, несмотря на кризисные явления в экономике, некоторый рост техногенной нагрузки на окружающую среду. Ярким примером может служить практически не снижающееся число случаев высокого и экстремально высокого загрязнения водных объектов (рисунок 8).

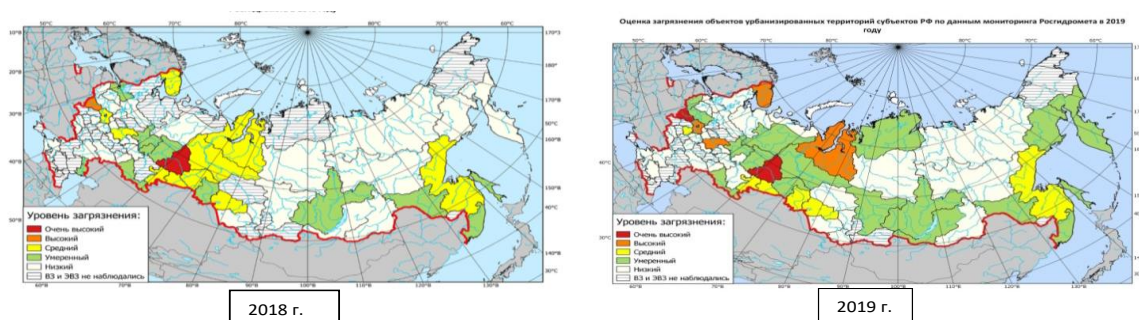


Рисунок 8 – Оценка загрязнения водных объектов урбанизированных территорий субъектов РФ по данным мониторинга Росгидромета в 2019 г.

Даже сопоставление карт за два смежных года позволяет уловить изменения техногенной нагрузки в каждом округе и практически в каждом субъекте.

Подводя итог, следует сказать, что разработанная единая картографическая основа позволяет выявлять временные и пространственные изменения, связанные с влиянием вариаций природных и техногенных условий не только на водные ресурсы и их качество, но также на качество атмосферного воздуха и почвенного покрова.

Список литературы

1. Водные ресурсы и водное хозяйство России: Статистический сборник / Под ред. Н.Г. Рыбальского и А.Д. Думнова. М.: НИИ-Природа, 2001-2019.
2. Водный кадастр РФ. Ресурсы поверхностных и подземных вод, их использование и качество. Справочное издание. Ежегодное издание. 2009-2017. Санкт-Петербург, 2010-2018. 154 с.
3. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации / Ежегодное издание. Отв. ред. Г.М. Черногаева. М.: Росгидромет, 2009-2018. 240 с.
4. Регионы России. Социально экономические показатели России. [Электронный ресурс]: на 1 января 2019 года // Росстат, 2019. <https://www.gks.ru/folder/210/document/13204>.
5. Тенденции и динамика состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации по данным многолетнего мониторинга за последние 10 лет. Аналитический обзор / Отв. ред. Г.М. Черногаева. М.: Росгидромет, 2017. 49 с.
6. Черногаева Г.М. Водный баланс городской территории и его влияние на окружающую среду // Гидрологические аспекты урбанизации. М.: МФ ГО СССР, 1978. С. 15-20.
7. Черногаева Г.М. Формирование химического состава речных вод в условиях антропогенной деятельности. Автореф. диссертации на соискание ученой степени доктора геогр. наук. Москва: ИПГ, 1993. 50 с.
8. Черногаева Г.М., Жадановская Е.А., Журавлева Л.Р., Малеванов Ю.А. Загрязнение окружающей среды в регионах России в начале XXI века / Коллективная монография. Отв. ред. А.А. Тишков. М.: ООО "ПОЛИГРАФ-ПЛЮС", 2019. 232 с.
9. Черногаева Г.М., Зеленев А. С. Сравнение урбанизированных территорий субъектов РФ по степени экологической ситуации // Известия РАН. Серия географическая. 2009. №4. С.86-93.
10. Численность населения Российской Федерации по муниципальным образованиям. [Электронный ресурс]: на 1 января 2019 года // Росстат, 2019. URL: http://www.gks.ru/storage/mediabank/mun_obr2019.rar.

СЕКЦИЯ 7. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИВОДОЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ

ЕСТЕСТВЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ПОБЕРЕЖЬЯХ ЧЕРНОГО И АЗОВСКОГО МОРЕЙ В РАЙОНАХ ИНТЕНСИВНОГО СУДОХОДСТВА: ЭМПИРИКО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И КАРТОГРАФИРОВАНИЕ

А.Н. Кузнецов¹⁾, И.А. Рязанцева²⁾, Л.Э. Фабри³⁾, Е.В. Кузнецова¹⁾

¹⁾ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, ankuznecov@sfedu.ru

²⁾ Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, ladamx@mail.ru

³⁾ Университет Нанта, Нант, Франция, leandre.fabri@etu.univ-nantes.fr

Российский сектор Азово-Черноморского бассейна выделяется ключевым географическим положением на пути важнейших транспортных потоков нефти и продуктов ее переработки. Через черноморские и азовские порты России осуществляется транзит более 150 млн. т нефти и нефтепродуктов, в т.ч. две трети – через терминалы г. Новороссийска. В портах Керченского пролива и непосредственно в его акватории свыше 10 млн. т нефтепродуктов ежегодно перегружается с малых танкеров класса река-море на океанические суда для отправки на экспорт через Черное и Средиземное моря. Это создает техногенное давление на природные комплексы, повышает риск возникновения аварийных ситуаций и ставит под угрозу развитие курортной инфраструктуры региона.

О высоком уровне нефтяного загрязнения рассматриваемой акватории свидетельствуют работы [3–6]. Крупнейшая для региона нефтяная катастрофа произошла в ноябре 2007 г. в акватории Керченского пролива: сильный шторм разметал многочисленные суда класса река-море, стоявшие на рейде в южной части пролива, разломился надвое и затонул танкер «Волгонефть-139», в воду попало около 1,3 тыс. т мазута [1, 2, 8].

Цель настоящего исследования – отследить динамику естественной трансформации нефтепродуктов на различающихся с географической точки зрения участках морских побережий в районах интенсивного судоходства и разработать эмпирико-статистическую модель, позволяющую на основе сведений о ключевых природных факторах этого процесса ранжировать и картографировать побережья по их способности к самоочищению.

В основу работы положены результаты многолетних (2007–2019 гг.) наблюдений на черноморских и азовских побережьях в районах г. Новороссийска и Керченского пролива (рисунок 1). Программа исследований включала отбор, полевое описание и лабораторный анализ образцов мазутных агрегатов и сликов, обнаруженных на побережье. В Керченском проливе (Тузлинская коса и дамба, основание косы Чушка) работы выполнялись в декабре 2007 г., августе – сентябре 2008–2011 гг., июне 2012 и 2013 гг., августе – сентябре 2014 г., июле 2016 и 2019 гг., за это время было отобрано и проанализировано 137 образцов нефтяных сликов. В районе г. Новороссийска наблюдения проводились в то же время, что и в Керченском проливе, за

исключением 2007 г., когда они выполнялись в августе, отобрано и обследовано 109 образцов следов нефтяного загрязнения. Анализ проб выполнялся в Гидрохимическом институте Росгидромета с помощью аттестованного комплекса хроматографических, гравиметрических и оптических методов, позволяющих определять суммарное содержание нефтяных компонентов, а также разделять их на хроматографические зоны, соответствующие трем группам веществ: 1) алифатические, алициклические, моно- и диароматические углеводороды (*УВ*); 2) 3–5-ядерные ароматические углеводороды (*ПАУ*); 3) смолистые компоненты – смолы и асфальтены (*СК*) [7].



Рисунок 1 – Схема расположения станций наблюдений

Результаты наблюдений показали, что со временем на загрязненных побережьях под действием процессов выветривания происходит не только уменьшение количества и размеров сликов, но и доли углеводородов в их составе. При этом остаточное процентное содержание устойчивых к трансформации смолистых соединений увеличивается. Экспоненциальный характер уменьшения соотношения между содержанием суммы нефтяных углеводородов (*УВ*) и суммы смолистых компонентов (*СК*) во времени позволил по результатам множественного регрессионного анализа данных наблюдений аппроксимировать этот процесс с помощью кинетического уравнения реакции *n*-го порядка (рисунок 2), в котором $n=3,133$, а константа скорости процесса *k* зависит от исходной толщины слика и его положения в зоне прибоя:

$$(\text{УВ}/\text{СК})_t^{1-n} = (\text{УВ}/\text{СК})_0^{1-n} + (n-1)f(i)f(h)k't, \quad (1)$$

$$f(i) = \frac{e^{\frac{-(i-0,190)^2}{0,015}} + 0,030}{1,030}, \quad f(h) = h_0^{-0,623}, \quad (2, 3)$$

где $(UB/CK)_0$ и $(UB/CK)_t$ – соотношение между содержанием углеводов и смолистых компонентов в начальный момент времени и через временной интервал t , k' – константа скорости трансформации слика толщиной 1 мм в верхней части литорали, $f(i)$ и $f(h)$ – функции зависимости k от обеспеченности более высокого уровня моря по отношению к месту обнаружения слика i и его исходной толщины h_0 .

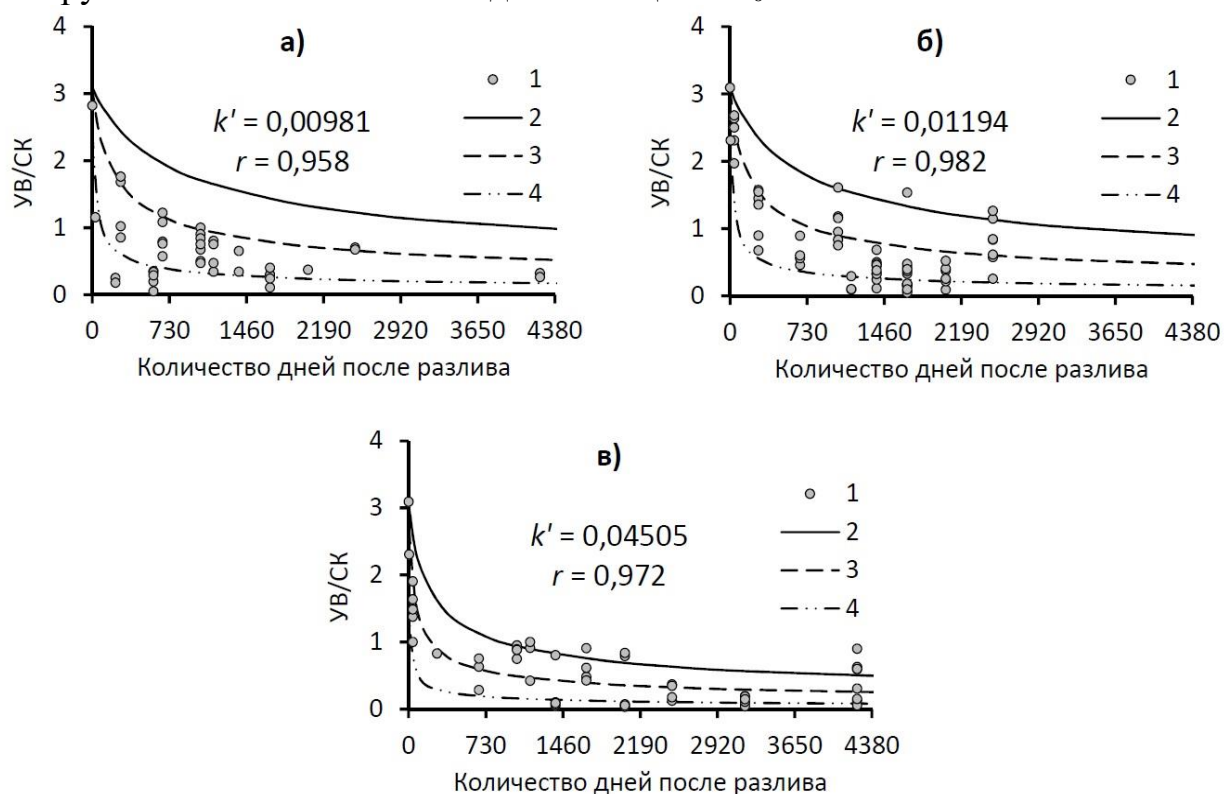


Рисунок 2 –Изменение соотношения UB/CK в составе нефтяных сликос с течением времени на черноморском побережье в районе г. Новороссийска (а), черноморском (б) и азовском (в) побережьях Керченского пролива: 1 – пробы сликос, 2–4 – кривые, аппроксимирующие трансформацию сликос толщиной 30 мм (2) и 3 мм (3, 4) в средней (2, 3) и верхней (4) частях литоральной зоны

В свою очередь, константа k' определяется рядом географических факторов, главными из которых являются термохалинный и гидродинамический:

$$k' = (f(S) + f(H)) \cdot f(T), \quad (4)$$

$$f(S) = 0,0900 \cdot e^{\frac{-(S)^2}{81,6}}, \quad f(T) = e^{0,0745T}, \quad f(H) = 0,0172 \cdot H, \quad (5, 6, 7)$$

где $f(S)$, $f(T)$ и $f(H)$ – функции зависимости k' от средней многолетней солености воды (S , ‰), температуры поверхностного горизонта воды и приземного воздуха (T , °C), высоты волн 1 ‰ обеспеченности в зоне прибоя при средней многолетней скорости ветра с моря (H , м).

Все параметры, входящие в уравнения (1-7), являются статистически значимыми, они получены по результатам множественного регрессионного анализа базы данных многолетних наблюдений, содержащей результаты анализа 266 проб нефтяных агрегатов и сликов, отобранных как в рассматриваемом регионе, так и за его пределами (атлантические побережья Франции, Испании).

Значения константы k' , которые могут характеризовать способность различных побережий к самоочищению, в пределах рассматриваемого региона варьируют в диапазоне от $9,4 \cdot 10^{-3}$ до $47,1 \cdot 10^{-3}$. На северном побережье Керченского пролива, обращенном навстречу преобладающим ветрам и волнам, омываемом азовскими водами, которые характеризуются меньшей соленостью, меньшими глубинами и лучшей прогреваемостью в теплое время года, большим содержанием питательных веществ, процесс распада мазута протекает примерно в 3,5 – 5 раз активнее, чем на побережье Черного моря. Сравнение с результатами аналогичных исследований, проводившихся нами на северо-западных побережьях Франции и Испании [10], показывает, что на пляжах и клифах, омываемых более холодными и солеными водами Атлантического океана, испытывающих воздействие приливов и отливов, мазутные слики распадаются еще медленнее: значения константы k' варьируют в пределах $3,1 \cdot 10^{-3}$ – $16,4 \cdot 10^{-3}$. В то же время, в однотипных географических условиях ключевыми факторами, определяющим разброс скоростей деструкции нефтяного загрязнения, являются его дисперсность и положение на профиле береговой зоны. От этого зависит поверхность соприкосновения поллютанта с воздухом, морской водой и субстратом. Особенно активно трансформируются тонкие пленки нефтепродуктов в верхней части волноприбойной зоны.

Уравнения (4 – 7) были использованы нами для создания прогностической карты динамики естественной трансформации нефтяного загрязнения на морских побережьях Азово-Черноморского бассейна (рисунок 3). При этом данные о гидрометеорологических параметрах были взяты из системы ЕСИМО, а высоты волн в зоне прибоя рассчитаны согласно Руководству [9]. Такие карты могут быть полезны при экологическом обосновании маршрутов транспортировки нефти и нефтепродуктов, мест строительства нефтебаз и морских нефтяных терминалов в условиях продолжающегося роста спроса на продукцию нефтяной промышленности, а также для определения районов повышенного риска и приоритетной защиты, что является обязательным при разработке планов по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории России.



Рисунок 3 – Прогностическая карта скорости естественной трансформации нефтяного загрязнения (по константе k') на морских побережьях Азово-Черноморского бассейна

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (гранты Президента РФ МК-2574.2008.5, МК-4216.2010.5, государственное задание в сфере научной деятельности № 0852-2020-0029) и РФФИ (проект 19-05-50097).

Список литературы

1. Кленкин А.А., Агапов С.А. Динамика распределения нефтепродуктов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей после аварии судов в Керченском проливе // Водные ресурсы. 2011. № 2. С. 214-222.
2. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Закономерности распределения и трансформации нефтяного загрязнения в районе техногенной катастрофы в Керченском проливе // Известия РГО. 2010. Т. 142. Вып. 2. С. 53-59.
3. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Нефтяные компоненты в устьевой области р. Дон и Азовском море (результаты многолетних исследований) // Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 1. С. 49-59.
4. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А., Заграничный К.А. Нефтяное загрязнение побережья Черного моря в районе г. Новороссийска (по результатам многолетних исследований) // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2013. № 1. С. 71-77.
5. Матишов Г.Г., Степаньян О.В., Харьковский В.М., Соьер В.Г. Нефтяное загрязнение Азовского и Черного морей растет // Природа. 2016. № 5. С. 64–69.
6. Немировская И.А., Лисицын А.П. Углеводороды в водах и донных осадках прибрежных районов северо-восточной части Черного моря // Доклады Академии наук. 2015. Т. 464. № 3. С. 334-340.

7. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 222 с.

8. Оценка загрязнения морской среды Керченского пролива и прилегающих акваторий морей в результате аварийного разлива нефтепродуктов 11 ноября 2007 г. по данным математического моделирования, регулярного мониторинга и эпизодических наблюдений. М.: ГОИН, 2009. 71 с.

9. Руководство по расчету режимных характеристик морского ветрового волнения. РД 52.10.865-2017. М.: Росгидромет, 2018. 60 с.

10. Kuznetsov A.N., Fedorov Yu.A., Fattal P. Assessment of seacoasts self-cleaning capacity in case of oil pollution // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2017. Albena, 2017, iss. 31, vol. 17. P. 839-846.

СЕКЦИЯ 8. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СБОРА, ОБРАБОТКИ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ О КАЧЕСТВЕ ВОДЫ, ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

РАЗВИТИЕ РАБОТ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В.П. Емельянова, А.И. Сказик

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, info@gidrohim.com

Оптимальное решение задач, стоящих перед водным хозяйством страны, невозможно без объективной информации о состоянии водных ресурсов, без разработки, внедрения и совершенствования способов, критериев, научно-обоснованных технологий обработки, анализа и обобщения аналитических данных о химическом составе поверхностных вод, без оценки их качества.

В ФГБУ "Гидрохимический институт" на постоянной основе проводятся работы по усовершенствованию, обогащению программного комплекса автоматизированной обработки гидрохимических данных. Разрабатываются более совершенные алгоритмы обработки информации и программные средства, позволяющие с различных позиций преобразовывать объемные первичные данные в новые её виды в соответствии с запросами потребителей в доступную для восприятия и, одновременно, информационно обогащенную форму.

Применяемые в настоящее время методы, технологии оценки качества воды водных объектов по данным государственной наблюдательной сети позволяют оценивать качество воды как по отдельным параметрам химического состава, так и по интегральным оценкам с учетом интересующей пользователя информации, по комплексам присутствующих в воде химических веществ (рисунок 1).

Для повышения надежности, обоснованности, оперативности предоставляемой на официальном уровне информации о качестве поверхностных вод суши совершенствуется метод комплексной оценки степени загрязненности качества воды водных объектов, используемый в настоящее время государственной наблюдательной сетью [1, 2, 3].

Усовершенствованный метод, как и действующий, позиционируется как система оценок: покомпонентных и комплексных, косвенных, обобщенных и интегральных, а также классификации степени загрязненности и качества воды. В настоящее время поэтапно осуществляется разработка к нему программного обеспечения.

Подготовка нового комплекса программ проводится по четырем блокам алгоритмов (рисунок 1):

- блок оценок на основе комплексности загрязненности воды;
- блок проведения покомпонентного анализа химического состава и дифференцированной оценки загрязненности воды;

- блок получения интегральных оценок загрязненности и качества воды по комплексу характерных загрязняющих веществ;
- блок классифицирования загрязненности, качества поверхностных вод с учетом комплексов присутствующих в них химических веществ.

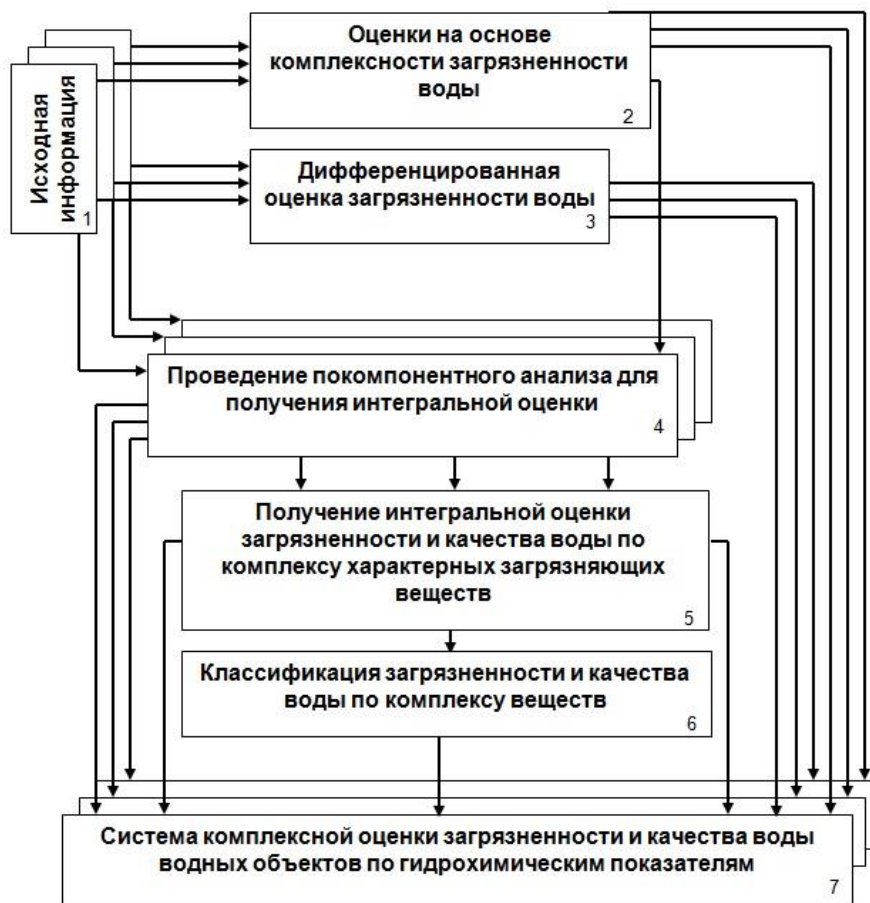


Рисунок 1 – Блок-схема расчета системы показателей комплексной оценки загрязненности и качества поверхностных вод

Остановимся подробнее на блоке интегральных оценок и разработанных в этих блоках алгоритмах.

1. Разработана новая формула расчета индекса загрязненности воды:

$$S_j = \frac{\sum_{i=1}^{N_j} S_{ij}}{N_j} \cdot (1 + 0,013F_j) \cdot (1 + 0,05F'_j) \cdot (1 + 0,075F''_j),$$

где S_j – удельный комбинаторный индекс загрязненности воды в j -м створе;

S_{ij} – обобщенный оценочный балл по i -му ингредиенту в j -м створе;

N_j – число учитываемых в оценке ингредиентов и показателей качества воды;

F_j – число критических параметров загрязненности воды;

F'_j – число ингредиентов и показателей качества воды водных объектов в j -ом створе наблюдений, по которым среднегодовая концентрация соответствует

(достигла или близка, т.е. находится в пределах арифметического сокращения) или превышает уровень высокого загрязнения;

F_j'' – число ингредиентов и показателей качества воды водных объектов в j -м створе наблюдений, по которым среднегодовая концентрация соответствует (достигла или близка, т.е. находится в пределах арифметического сокращения) или превышает уровень экстремально высокого загрязнения.

2. Усовершенствована процедура выделения критических показателей загрязненности воды (КПЗ). Дополнительно к действующему в соответствии с [3] условию при выборе КПЗ необходимо учитывать следующие ограничения: при оценке режимных данных о химическом составе воды среднегодовая концентрация ингредиента или значений показателя качества воды из полного ряда наблюдений за год не должна быть меньше 0,2 критерия высокого загрязнения (ВЗ) по рассматриваемому веществу, если оно соответствует 3 и 4 классам опасности; для веществ 1-2 классов опасности среднегодовая концентрация ингредиента не должна быть менее $1 + 0,2 \text{ ВЗ}$.

3. В формулу вводится число ингредиентов и показателей качества воды, по которым среднегодовая концентрация соответствует или превышает уровень высокого загрязнения и по которым среднегодовая концентрация соответствует или превышает уровень экстремально высокого загрязнения.

В регионах и на водных объектах, для которых характерны или периодически наблюдается высокая или экстремально высокая загрязненность воды некоторых водных объектов отдельными или рядом химических веществ проведена апробация вводимых изменений по многолетним данным, результаты которой доказывают целесообразность введения таких изменений.

4. Для повышения чувствительности УКИЗВ и снижения погрешности его функционирования в процедуру расчета индекса были введены существенные изменения.

Для покомпонентного ранжирования загрязненности воды по устойчивости взамен действующей четырехступенчатой используется пятиступенчатая классификация значений повторяемости случаев загрязненности и введена категория воды "случайная" (таблица 1):

– в каждой из категорий изменены граничные количественные значения повторяемостей, что обусловлено привязкой значений повторяемости к числу проб в году в зависимости от категории пункта наблюдений;

– в отличие от равномерных шкал в действующем методе введены неравномерные шкалы частых оценочных баллов по повторяемости, позволяющие точнее учесть неравнозначность попарных комбинаций устойчивости и уровней загрязненности воды отдельным веществом, встречающихся в реальных условиях (например, "случайная загрязненность низкого уровня", "устойчивая загрязненность высокого уровня" и т.д.);

Таблица 1 – Классификация воды водных объектов по повторяемости случаев загрязненности

Повторяемость, %	Характеристика устойчивости загрязненности воды	Частный оценочный балл по повторяемости
1	2	3
[1* ; 20)	Случайная	[1,00; 1,10)**
[20; 30)	Единичная	[1,00; 1,10) ¹ [1,10; 1,15) ² [1,15; 1,25) ³ [1,25; 1,45) ⁴ [1,45; 1,75) ⁵
[30; 50)	Неустойчивая	[1,00; 1,10) ¹ [1,00; 1,20) ² [1,20; 1,75) ³ [1,75; 2,50) ⁴ [2,50; 3,00) ⁵
[50; 80)	Характерная	[1,00; 1,10) ¹ [1,20; 1,50) ² [1,50; 3,00) ³ [3,00; 3,50) ⁴ [3,50; 3,75) ⁵
[80; 100)	Устойчивая	[1,00; 1,10) ¹ [1,20; 1,30) ² [1,30; 3,50) ³ [3,50; 3,75) ⁴ [3,75; 4,00) ⁵

Примечания: * при значениях повторяемости менее единицы принимается $S_{\alpha ij}=0$; ** для всех диапазонов кратностей; *** интервалы оценочных баллов по повторяемости случаев загрязненности воды: ¹ незначительного уровня; ² низкого уровня; ³ среднего уровня; ⁴ высокого уровня; ⁵ экстремально высокого уровня

– расширена шкала качественных характеристик уровня загрязненности воды выделением интервала часто встречающихся в природных условиях значений "незначительный" (таблица 2);

Таблица 2 – Классификация воды водных объектов по уровню загрязненности веществами 3-4-го классов опасности, критерий высокого загрязнения которыми составляет 30 ПДК

Кратность превышения ПДК	Характеристика уровня загрязненности воды	Частный оценочный балл по кратности превышения ПДК
1	2	3
[1,00; 2,00)	Незначительный	[1,00; 1,10) ¹ [1,10; 1,15) ² [1,15; 1,25) ³ [1,25; 1,50) ⁴ [1,50; 1,75) ⁵
[2,00; 5,00)	Низкий	[1,00; 1,10) ¹ [1,10; 1,20) ² [1,20; 1,50) ³ [1,50; 2,50) ⁴ [2,50; 3,00) ⁵
[5,00; 30,0)	Средний	[1,00; 1,10) ¹ [1,10; 1,25) ² [1,50; 2,50) ³ [2,50; 3,00) ⁴ [3,00; 3,50) ⁵
[30; 50)	Высокий	[1,00; 1,10) ¹ [1,20; 1,30) ² [2,75; 3,00) ³ [3,00; 3,50) ⁴ [3,50; 3,75) ⁵
[50; 100 и более)	Экстремально высокий	[1,00; 1,10) ¹ [1,20; 1,30) ² [3,00; 3,50) ³ [3,50; 3,75) ⁴ [3,75; 4,00) ⁵

Примечания: диапазон оценивает категорию загрязненности: ¹ «случайная»; ² «единичная»; ³ «неустойчивая»; ⁴ «характерная»; ⁵ «устойчивая».

– введена взамен действующей четырехступенчатой пятиступенчатая классификация значений кратности превышения ПДК;

– введены неравномерные оценочные шкалы значений кратности и частных оценочных баллов по кратности превышения ПДК, позволяющие учесть неравнозначность попарных сочетаний (комбинаций), встречающихся в реальных условиях;

– учтены различия покомпонентных оценок уровня загрязненности воды для веществ 3-4 классов опасности, с уровнями высокого загрязнения которыми составляет 30 ПДК и 10 ПДК; 1-2 классов опасности, уровень высокого загрязнения которыми составляет 3ПДК (таблица 2., 3, 4).

Разработана в более простом и удобном для пользователя варианте усовершенствованная процедура выхода на классификацию загрязненности и качества воды с введением некоторых изменений в интервалах значений УКИЗВ 1-го и 2-го классов качества.

Таблица 3 – Классификация воды водных объектов по уровню загрязненности веществами 3-4-го классов опасности, критерий высокого загрязнения которыми составляет 10 ПДК

Кратность превышения ПДК	Характеристика уровня загрязненности воды	Частный оценочный балл по кратности превышения ПДК
1	2	3
[1,05; 1,50)	Незначительный	$[1,00; 1,10]^1 [1,10; 1,15]^2 [1,15; 1,25]^3 [1,25; 1,50]^4 [1,50; 1,75]^5$
[1,50; 2,00)	Низкий	$[1,00; 1,10]^1 [1,10; 1,20]^2 [1,20; 1,50]^3 [1,50; 2,50]^4 [2,50; 3,00]^5$
[2,00; 10,0)	Средний	$[1,00; 1,10]^1 [1,10; 1,25]^2 [1,50; 2,50]^3 [2,50; 3,00]^4 [3,00; 3,50]^5$
[10; 50)	Высокий	$[1,00; 1,10]^1 [1,20; 1,30]^2 [2,75; 3,00]^3 [3,00; 3,50]^4 [3,50; 3,75]^5$
[50; 100 и более)	Экстремально высокий	$[1,00; 1,10]^1 [1,20; 1,30]^2 [3,00; 3,50]^3 [3,50; 3,75]^4 [3,75; 4,00]^5$

Примечания: диапазон оценивает категорию загрязненности:¹ «случайная»; ² «единичная»; ³ «неустойчивая»; ⁴ «характерная»; ⁵ «устойчивая».

Таблица 4 – Классификация воды водных объектов по уровню загрязненности веществами 1-2-го классов опасности, критерий высокого загрязнения которыми составляет 3 ПДК

Кратность превышения ПДК	Характеристика уровня загрязненности воды	Частный оценочный балл по кратности превышения ПДК
1	2	3
[1,00; 1,03)	Незначительный	$[1,00; 1,10]^1 [1,10; 1,15]^2 [1,15; 1,25]^3 [1,25; 1,50]^4 [1,50; 1,75]^5$
[1,03; 1,06)	Низкий	$[1,00; 1,10]^1 [1,10; 1,20]^2 [1,20; 1,50]^3 [1,50; 2,50]^4 [2,50; 3,00]^5$
[1,06; 3,00)	Средний	$[1,00; 1,10]^1 [1,10; 1,25]^2 [1,50; 2,50]^3 [2,50; 3,00]^4 [3,00; 3,50]^5$
[3,00; 5,00)	Высокий	$[1,00; 1,10]^1 [1,20; 1,30]^2 [2,75; 3,00]^3 [3,00; 3,50]^4 [3,50; 3,75]^5$
[5,00; выше 5,00)	Экстремально высокий	$[1,00; 1,10]^1 [1,20; 1,30]^2 [3,00; 3,50]^3 [3,50; 3,75]^4 [3,75; 4,00]^5$

Примечания: Диапазон оценивает категорию загрязненности:¹ «случайная»; ² «единичная»; ³ «неустойчивая»; ⁴ «характерная»; ⁵ «устойчивая».

Очень важным результатом работ данного направления является сохранение преемственности новой модификации метода оценки по отношению к действующему в Росгидромете в настоящее время. Все изменения разрабатывались таким образом, чтобы получаемые результаты укладывались в

действующие в системе гидрохимического мониторинга диапазоны количественных и качественных оценок загрязненности, качества поверхностных вод.

Усовершенствование метода по всем разделам сопровождается разработкой к нему комплекса более современных программ автоматизированной обработки на ПЭВМ.

Новые алгоритмы обработки вносятся одновременно и в компилируемый программный комплекс "Гидрохим ПК", и в специализированный серверный пакет процедур и курсоров СУБД Oracle, что повышает скорость выборки из банка данных и предоставляет возможность обращения к банку с использованием альтернативных сетевых интерфейсов.

В настоящее время в ГХИ проводится подготовка усовершенствованного программного комплекса "Гидрохим ПК. UKISV-сеть 2" для сетевых подразделений Росгидромета.

Список литературы

1. Емельянова В.П., Данилова Г.Н. К оценке качества воды водотоков при сравнении степени их загрязненности // Гидрохимические материалы. 1980. Т. 68. С. 118-125.
2. Никаноров А.М., Емельянова В.П. Комплексная оценка качества поверхностных вод суши // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 1. С. 61-69.
3. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. 49 с.

НЕФТЯНОЕ И СОЛЕВОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД В РАЙОНАХ РАЗВИТИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ ПРОМЫСЛОВ

В.М. Иваник, Е.Л.Селютина
ФГБУ «ГХИ», Ростов-на-Дону, e.seljutina@gidrohim.com

Нефть и нефтепродукты, нефтяное загрязнение природных вод. В районах нефтегазопромислов (НГП) нефть и нефтепродукты (НП) являются основными и наиболее опасными загрязнителями природных вод. При добыче, подготовке к транспортировке и самой транспортировке значительное количество этих продуктов поступает в окружающую среду, вызывая нефтяное загрязнение атмосферы, почв, природных вод, биоты, что является одним из наиболее опасных и характерных видов загрязнения в районах НГП [4-6].

Опасный уровень нефтяного загрязнения природных вод возможен также в районах разработки газоконденсата, где значительная часть неиспользованного конденсата попадает в водные объекты либо со сточными водами, либо с поверхностно-склоновым и подземным стоком с понижений на местности, куда нередко (особенно на Севере) сбрасывают его для сжигания.

Основная часть нефти и НП поступает в водные объекты не столько со сточными водами производственных объектов, сколько с неорганизованным (диффузным) стоком (Н(Д)С) – поверхностно-склоновыми и почвенно-грунтовыми водами с загрязненной ими территории водосбора; в районах газопромислов с воздушным переносом летучих углеводородов.

В связи с отмеченными особенностями поступления нефти и НП в водные объекты, наиболее интенсивное их загрязнение в районах НГП нередко наблюдается в период весеннего половодья (при таянии загрязненного снежного покрова), а также в период дождевых паводков; в южных районах интенсивного орошения полей при контакте с территорией месторождения, кроме того, в вегетационный период.

Состав нефти из разных месторождений очень различен. Основными групповыми компонентами нефти и НП являются углеводороды, смолы и асфальтены. Углеводороды обычно преобладают в массе нефти и поэтому являются важнейшей характеристикой, определяющей ее тип. К числу основных классов УВ, входящих в состав НП, относятся: парафиновые, нафтеновые моно- и полициклические, нафтенно-ароматические углеводороды [5, 6]. Среди летучих компонентов, поступающих в атмосферу при нефтегазодобыче, преобладают метановые и нафтеновые углеводороды.

Многие компоненты нефти и НП обладают высокой токсичностью, а также проявляют мутагенные и канцерогенные свойства. Этими свойствами НП обусловлены довольно жесткие требования к их содержанию в природных водах. К числу наиболее токсичных соединений нефти относятся 4-х –7-ми ядерные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), что послужило основанием для выделения класса ПАУ в самостоятельную группу приоритетных загрязняющих веществ, подлежащих обязательному контролю. Наиболее распространенным представителем ПАУ, обладающим канцерогенным

действием, является бенз(а)пирен. Бенз(а)пирен, в связи со сложностью определения суммарного содержания ПАУ, нередко используется в качестве индикатора загрязнения воды данной группой углеводов.

Исходный состав нефти, добываемой в различных районах, может резко различаться, что вносит определенные нюансы в загрязнение природных вод и, прежде всего, в соотношение углеводородной и смолисто-асфальтеновой составляющих НП. В составе вод, подверженных загрязнению нефтью тяжелого состава, доля смолисто-асфальтеновых компонентов может значительно перекрывать углеводородную составляющую: по имеющимся данным (таблица 1) доля их в общем содержании НП в воде рек Западной Сибири составляла от 24 до 67 %. Величина предельно допустимой концентрации НП включает как углеводороды, так и смолы и асфальтены [5]. Определение уровня загрязненности НП природных вод, подверженных загрязнению нефтью тяжелого состава, в этом случае только по углеводородной составляющей считается далеко неполным: возможно значительное занижение (на примере данных таблицы 1 в 1,5-2 раза и более) действительного уровня загрязненности воды НП [2]. Поэтому необходим учет этих компонентов при исследовании любых аспектов изучения нефтяного загрязнения.

Таблица 1 – Характеристика роли смол и асфальтенов в общем загрязнении НП воды рек в районе Среднего Приобья (по данным государственной наблюдательной сети)

Река - пункт	Гидро-логический период	Доля смол и асфальтенов в суммарном содержании НП, %	Средняя кратность превышения ПДК НП	
			углеводородной составляющей	суммарного содержания смол, асфальтенов и углеводов
Обь – г. Нижневартовск	I	49	3	6
	II	53	4	8
	III	53	3	6
Обь – г. Сургут	I	46	4	8
	II	56	3	7
	III	58	2	5
Обь, пр. Юганская Обь – г. Нефтеюганск	I	47	3	6
	II	57	4	10
	III	67	2	7
Вах – г. Большетархово	I	24	6	8
	II	25	5	7
	III	45	7	13

Примечание – I – весенне-летнее половодье, II – летне-осенняя межень, III – зимняя межень.

Количество и состав нефти и НП, поступающих в водные объекты с Н(Д)С с загрязненной территории НГП, в немалой степени определяются также физико-химическими свойствами принимающих их первоначально почв. Согласно районированию территории нашей страны по ландшафтно-геохимическим

условиям разложения и миграции НП в почвах [7], самой высокой (наибольшей в стране) опасностью устойчивого загрязнения НП отличаются районы Крайнего Севера и Западной Сибири, особенно Среднего Приобья, где почвы являются аккумуляторами нефти и продуктов ее метаболизма на длительное время (десятки лет). Кроме того, присутствие в составе западносибирской нефти более устойчивых к биодеградации смолисто-асфальтеновых компонентов и ПАУ, в сочетании с климатическими условиями, определяющими низкую самоочищающую способность природной среды этого региона, усугубляет неблагоприятные условия её миграции и трансформации, способствует тому, что стойкие битуминозные вещества могут накапливаться и длительное время сохраняться в почвах. Последнее в равной степени относится и к донным отложениям. Это обстоятельство, с одной стороны, может снизить уровень залпового нефтяного загрязнения в результате аварийного разлива нефти на поверхности их водосборов, с другой стороны, растянуть во времени сам процесс загрязнения как следствие этого разлива. Немаловажную роль играет также устойчивость природных вод района нефтедобычи к загрязнению этими веществами. Так, по данным В.В. Батояна [1], предложившего оценивать устойчивость поверхностных вод к загрязнению НП по 4-х бальной шкале, поверхностные воды северной части территории Западной Сибири можно отнести к чрезвычайно чувствительным, остальной части Западной Сибири – к весьма чувствительным к нефтяному загрязнению. Имеющиеся данные указывают на то, что самоочищение природных вод НП практически отсутствует. В частности, вследствие низких температур подавлены процессы химического окисления углеводов; процессы биохимической деструкции углеводов возможны лишь в короткий период года, но и в этот период протекают в замедленном темпе; высокая влажность воздуха и низкая температура ограничивают испарение углеводов с водной поверхности. Поэтому значительная часть НП, попавших в водный объект, оседает на дно, надолго аккумулируясь в донных отложениях, становясь при благоприятных условиях источниками вторичного загрязнения водной среды. Таким образом, экстремальные условия территории Западной Сибири и Крайнего Севера, где собственно и сосредоточено основное развитие нефтедобычи в нашей стране, делают природную среду (в том числе и водную) особенно чувствительной к загрязнению нефтью и НП.

Пластовые воды. Солевое загрязнение природных вод. Пластовые воды, как правило, отличаются высокой минерализацией (от 1 до 80 г/дм³ и более) и различным солевым составом. Даже в пределах одного месторождения химический состав этих вод может существенно различаться.

В районах развития нефтепромыслов актуальной проблемой является засоление природной среды (природных вод, почвы) пластовыми водами, которые добываются вместе с нефтью и конденсатом и отделяются от них на установках комплексной подготовки нефти (УКПН). В водные объекты пластовые воды могут поступать, прежде всего, в составе недостаточно очищенных сточных вод УКПН, а также с Н(Д)С при первоначальном аварийном изливе их в составе сырья на поверхность водосбора (при

аварийных выбросах из скважин, прорыве внутрипромысловых трубопроводов, водоводов соленых вод, утечках нефти из резервуаров, а также при сбросе сточных вод УКПН в понижения на местности и др.).

Аварийные разливы рассольных пластовых вод зачастую вызывают засоление почв с последующим перерождением их в солонцы и солонцовые формации, соляное загрязнение почвенных растворов, что, в конечном итоге, определяет характер изменения химического состава воды водных объектов, принимающих Н(Д)С с этой территории.

Солевое загрязнение водных объектов под влиянием высокоминерализованных пластовых вод сопровождается резким увеличением минерализации воды и содержания солеобразующих компонентов (хлоридов, сульфатов, ионов натрия), возможны последующие изменения класса и типа воды, общего содержания биогенных веществ, ряда металлов и др. При этом в зависимости от характера их поступления в водный объект (залпового или регулярного) аномальные для данного водного объекта значения минерализации и концентрации соответствующих ионов могут наблюдаться эпизодически или же систематически.

Большое значение при оценке данного вида антропогенного воздействия имеет учет разбавляющей способности водного объекта, определяющей в значительной мере противостояние его загрязнению. Влияние пластовых вод на макрокомпонентный состав воды крупных рек зачастую остается незаметным, в то время, как в воде небольших рек оно может вызвать резкое увеличение минерализации и концентрации соответствующих ионов и даже изменение класса качества воды. Наглядным подтверждением сказанному являются данные таблицы 2.

Таблица 2 – Средние многолетние и экстремально высокие показатели качества речной воды (Среднее Приобье) в районах влияния пластовых вод нефтепромыслов

Река	Массовая концентрация, мг/дм ³			
	Сумма ионов		Хлориды	
	сред.	макс.	сред.	макс
Условия, близкие к естественным				
Тромьеган	47,0	70,6	0,9	1,4
Пим	30,7	55,9	1,8	4,0
Назым	41,2	77,5	1,1	3,2
Условия активного влияния нефтепромыслов				
Кедровка	262,0	779,0	67,3	318,0
Меудек-Яган	902,0	5110,0	189,0	2310,0
Моховая	244,0	1440,0	85,2	721,0
Почкуйка	114,0	247,0	29,2	99,0
Малая Черная	151,0	710,0	14,7	38,0
Черная	100,0	3900,0	15,9	46,0
Калиновая	1550,0	6940,0	792,0	4050,0

В качестве примера в таблице 2 сравнивается состав воды небольших рек, протекающих по территории нефтепромыслов в районе Среднего Приобья, с

составом воды рек (или их участков), формирующихся в аналогичных природных районах, но не испытывающих влияние рассматриваемого вида антропогенного воздействия [3].

Как видно из данных таблицы 2, минерализация и состав воды сравниваемых рек резко различается. Так, если минерализация речной воды в условиях, близких к естественным, не превышает 50 мг/дм^3 в среднем и 80 мг/дм^3 по максимуму, то в водах, испытывающих влияние нефтепромыслов, при прочих одинаковых условиях увеличивается до $110\text{--}1550$ и $250\text{--}6900 \text{ мг/дм}^3$ соответственно. Одновременно с увеличением минерализации воды резко (на 1-2 порядка) повышается концентрация хлоридов, что ведет к изменению класса качества воды гидрокарбонатного (в естественных условиях) на хлоридный (в антропогенно измененных условиях).

Поскольку влияние пластовых вод наиболее заметно проявляется при низкой разбавляющей способности реки-реципиента, для её воды характерна значительная внутригодовая вариабельность минерализации и концентрации отдельных ионов. Так, например, в воде р. Калиновая зафиксированный интервал изменения минерализации составил $70\text{--}6940 \text{ мг/дм}^3$, концентрации хлоридов – $5\text{--}4050 \text{ мг/дм}^3$; в воде р. Меудек-Яган – соответственно $40\text{--}5110$ и $5\text{--}3210 \text{ мг/дм}^3$.

Таким образом, сравнение состава воды небольших рек, протекающих по территории нефтепромыслов, с составом воды рек (или их участков), формирующихся в аналогичных природных условиях, но за пределами нефтепромыслов, показало значительное увеличение (на 1-2 и более порядка) минерализации воды и концентрации хлоридов, а также их значительную пространственно-временную вариабельность в воде рек, подверженных влиянию пластовых вод нефтепромыслов.

Список литературы

1. Батоян В.В. Принципы районирования территории СССР по устойчивости поверхностных вод к загрязнению при нефтедобыче. // Ландшафтно-геохимическое районирование и охрана среды. М.: «Мысль», 1983. С. 118-129.
2. Иваник В.М., Клименко О.А. Загрязнение поверхностных вод нефтепродуктами в Тюменской области и основные пути его предотвращения. // Гидрохимические материалы. СПб: Гидрометеиздат. 1990. Т. 109. С. 46-55.
3. Иваник В.М., Федорова Е.А. Рекомендации. Оценка состояния загрязненности поверхностных вод в регионах освоения нефтяных и газовых месторождений и влияния на них данного вида антропогенного воздействия. М.: Гидрометеиздат. 1997. 47 с.
4. Карцев А.А., Никаноров А.М. Загрязнение природных вод в районах воздействия нефтегазового комплекса // Фундаментальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии: материалы международной конференции, посвященной 80-летию А.А. Карцева. М.: ГЕОС, 2005. С. 184-188.
5. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов-на-Дону: ООО «НОК», 2008. 222 с.

6. Никаноров А.М., Страдомская А.Г., Иваник В.М. Локальный мониторинг загрязнения водных объектов в районах высоких техногенных воздействий топливно-энергетического комплекса. Серия «Качество воды». СПб.: Гидрометеоздат, 2002. 155 с.

7. Никифорова Е.М. Почвенно-геохимические условия разложения и миграции нефтепродуктов в ландшафтах СССР. // Ландшафтно-геохимическое районирование и охрана среды. М.: «Мысль», 1983. С. 130-144.

РАЗВИТИЕ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТАВА ВОДЫ В ЛАБОРАТОРИЯХ РОСГИДРОМЕТА

А.А. Назарова, Т.О. Гончарова, Е.Л.Селютина
ФГБУ «ГХИ», Ростов-на-Дону, *a.nazarova@gidrohim.com*

В мониторинге состояния водных объектов решающая роль принадлежит анализу. С позиций метрологии химический анализ воды – это измерение ее химического состава. Для мониторинга важно, чтобы измерения, выполненные в разных лабораториях, были сопоставимы. Для этого необходимо соблюдение ряда требований, изложенных в [3-5].

Качество гидрохимической информации определяется достоверностью результатов анализа воды и последующих заключений о составе исследуемых вод, её загрязнении.

Гарантиями высокого качества гидрохимической информации являются:

- правильный выбор приоритетных показателей состава вод, подлежащих определению;
- отбор представительной пробы воды;
- использование аттестованных методик измерений показателей состава вод;
- соблюдение условий выполнения пробоподготовки и анализа, регламентированных методиками измерений, оформленных по [2];
- внутрилабораторный контроль качества результатов анализа;
- внутрилабораторный контроль сбора, обработки и выдачи гидрохимической информации;
- участие в межлабораторных сравнительных испытаниях методик измерений.

В соответствии с [1] в ФГБУ «ГХИ» разработаны стандарты организации и Руководство по качеству, в которых изложены принципы системы менеджмента (управления) качеством, аналогичные используемым в странах Евросоюза.

Внедрение элементов системы внутреннего контроля качества измерений в лабораториях Росгидромета начато разработкой в 1980 году Гидрохимическим институтом и Новочеркасским политехническим институтом Инструкции по внутрилабораторному контролю качества анализа химического состава вод, согласно которой контролировалась только прецизионность анализа.

Нормативный документ «Методические указания. Система контроля точности результатов измерений показателей загрязнённости контролируемой среды», разработанный профильными институтами Госкомгидромета совместно со Свердловским филиалом ВНИИМ Госстандарта СССР в 1986 году, был предназначен для использования всеми сетевыми лабораториями, осуществлявшими контроль загрязнения поверхностных вод, атмосферного воздуха и почв. Виды контроля были расширены, впервые появились понятия оперативного и статистического контроля качества измерений.

Отдельный документ, устанавливающий порядок проведения работ по контролю качества гидрохимической информации в целом, впервые был разработан в 1996 г. Действующий в настоящее время документ [6] разработан

в 2015 г. В основе его лежат положения рекомендаций по межгосударственной стандартизации, разработанных ФГУП «УНИИМ» Росстандарта [7]. В нём уже изложены процедуры контроля качества пробоотбора, алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа, контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта, контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа, внутрилабораторный контроль сбора, обработки, и выдачи гидрохимической информации, внешний контроль качества.

Известно, что значительная доля погрешности может быть внесена при отборе и доставке проб в лабораторию [8]. Суть контроля качества пробоотбора заключается в проведении анализа холостых полевых проб.

Холостые полевые пробы дают возможность оценить:

- чистоту посуды для отбора и хранения проб;
- чистоту фильтров и фильтрующих устройств;
- чистоту пробоотборника;
- чистоту химических консервирующих веществ.

Холостую полевую пробу считают загрязненной, если содержание определяемого компонента в ней относительно холостой лабораторной пробы превышает величину предела обнаружения используемой методики.

Лаборатории Росгидромета определяют общую холостую пробу, в случае необходимости можно по специальным схемам установить источник загрязнения. На практике проверяют и устраняют все вышеперечисленные причины загрязнения.

Важным в этом блоке контроля качества является соблюдение сроков хранения проб, указанных в методиках измерений и обеспечение доставки отобранных проб с гарантией сохранения нестойких компонентов (например, использование сумок-холодильников в летнее время года).

Этот вид контроля осуществляется с трудом, особенно в тех случаях, когда отбор проб выполняют наблюдатели, часто не имеющие нужной квалификации.

Оперативный контроль процедуры анализа является наиболее важным видом контроля качества измерений концентраций веществ в уже отобранной и доставленной в лабораторию пробе.

Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе оценки погрешности результатов контрольной процедуры и сравнения полученной оценки погрешности с установленным нормативом контроля. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с алгоритмом проведения контрольной процедуры, изложенной в применяемой методике, выбирает средства контроля.

Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением образцов для контроля (аттестованных растворов), рабочих проб, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы.

Нормативом контроля является погрешность измерения, приведённая в документе на методику измерений и в свидетельстве об аттестации методики.

Контроль стабильности результатов анализа за определённый период деятельности лаборатории можно оценить наглядно по картам Шухарта (лаборатории Росгидромета практически их не используют), либо в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализов.

Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа предусматривает проверку соответствия статистических оценок характеристик систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности, полученных на основе оценки качества ограниченной совокупности результатов контрольных измерений, значениям, установленным при реализации конкретной методики измерений в лаборатории. Длительность контролируемого периода устанавливают в зависимости от общего числа измерений концентрации компонента в месяц. При числе измерений меньше 50, длительность контролируемого периода составляет 1 год; при числе измерений – от 50 до 100 в месяц, длительность контролируемого периода – 6 месяцев.

Число контрольных измерений должно быть от 6 (контролируемый период 1 год) до 18 (контролируемый период 3 месяца).

Гидрохимический институт контролирует исполнение нормативного документа [5] сетевыми лабораториями Росгидромета, оценивает качество выполнения ими внутреннего контроля (ВЛК) и внешнего контроля (ВНК) по 5-ти балльной системе и публикует эти оценки в ежегодном Обзоре состояния работ сети наблюдений за загрязнённостью поверхностных вод суши РФ.

При оценке выполнения ВЛК учитывают:

- полноту охвата всеми видами контроля определяемых в лаборатории показателей состава вод;
- правильность выполнения оперативного и статистического контроля ВЛК.

От качества выполнения ВЛК зависят выводы о достоверности получаемой лабораториями гидрохимической информации. Если контроль погрешности методики измерений концентраций какого-либо компонента не ведётся, говорить о достоверности результатов анализа невозможно.

ВНК для лабораторий Росгидромета в части поверхностных вод суши организуют и проводят:

- Гидрохимический институт (в соответствии с Уставом и Положением о базовой организации метрологической службы Росгидромета);
- территориальные органы Росстандарта (в рамках государственного метрологического надзора);
- экспертные организации, осуществляющие аккредитацию лаборатории в соответствии с правилами аккредитации.

Внешний контроль качества, предназначен для обеспечения единства и достоверности результатов измерений в лабораториях и основан на межлабораторном эксперименте путём рассылки проб, содержащих известные концентрации контролируемого компонента.

Гидрохимический институт проводит ВНК для:

- оценки уровня освоения сетевыми лабораториями вновь внедряемых методик измерений;

- для проверки единства и достоверности измерений компонентов природных вод;

- для аттестации вновь разработанных методик измерений и уточнения метрологических характеристик методик, уже используемых для анализа.

Оценка качества выполнения ВНК (анализ контрольных проб) проводится по Z-коэффициенту, представляющему отношение полученной погрешности к погрешности, приписанной в используемой методике измерений. К «отличным» относят те, для которых Z не превышает 0,5; к «хорошим» – для которых Z находится в пределах от 0,5 до 1,0; у «сомнительных» результатов (3 балла) – от 1,0 до 1,5, у «неудовлетворительных» – свыше 1,5.

Лаборатории, выполнившие анализ контрольных проб неудовлетворительно, обязаны провести внеочередной контроль погрешности измерений и о принятых корректирующих мерах сообщить в Гидрохимический институт.

Ежегодное комплексное оценивание Гидрохимическим институтом качества выполнения лабораториями Росгидромета результатов ВЛК и ВНК в 2015, 2017 и 2019 годах отражено на рисунке. Как видно из рисунка практически все лаборатории УГМС хорошо выполняют работу по контролю качества измерений.

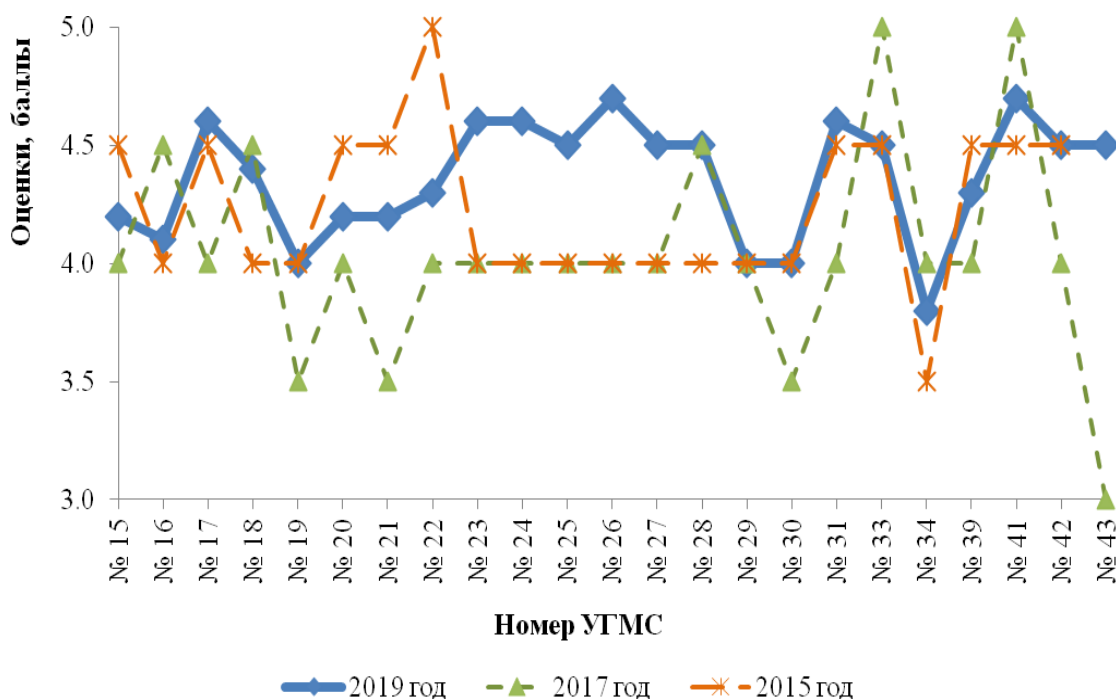


Рисунок – Усредненные оценки УГМС за качество выполнения ВЛК и ВНК

В таблице представлены результаты оценки качества измерений сетевыми лабораториями Росгидромета массовых концентраций отдельных компонентов состава воды, полученные при проведении ВНК в 2015-2019 гг. По данным таблицы процесс выполнения анализа находится в приемлемом подконтрольном состоянии, так как процент сомнительных и неудовлетворительных результатов

не превышает 25 %. Норматив в 25 % выбран на основе многолетних оценок результатов ВНК.

Таблица – Ежегодная оценка качества выполнения ВНК

Наименование показателя	Год проведения ВНК	Число лабораторий			
		участников ВНК	оценённых 4-мя и 5-ю баллами, %	оценённых 3-мя баллами, %	оценённых 2-мя баллами, %
ХПК	2015	63	92	5	3
АСПАВ	2016	71	85	2	13
Сульфаты		32	78	6	16
Марганец	2017	59	85	15	-
Свинец		59	67	20	13
Медь		59	84	9	7
Цинк		59	71	18	11
Хлориды	2019	92	97	1	2
Сульфаты		92	94	-	6

Международным научным сообществом в настоящее время признано, что без контроля погрешности результатов анализа невозможно гарантировать качество сложных косвенных измерений, в том числе таких, как измерение показателей состояния и загрязнения водных объектов. Конечно, контроль качества требует дополнительных затрат, но это оправданно, так как речь идёт о повышении доверия к гидрохимической информации.

Несмотря на наличие объективных трудностей в работе сетевых лабораторий Росгидромета (финансовых, кадровых), качество выполнения ВНК поддерживается на приемлемом уровне.

Список литературы

1. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
2. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений Методики (методы) измерений.
3. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М: Химия. 2001. 263 с.
4. Никаноров А.М., Назарова А.А. Гарантии и контроль качества гидрохимической информации. Ростов-на-Дону: ООО «Виразж». 2009. 108 с.
5. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии (перевод с английского под ред. И.В. Болдырева). Спб.: Издательство «Профессия», 2014. С. 33-47.
6. РД 52.24.509–2015 Внутренний контроль качества гидрохимической информации. Ростов-на-Дону, 2016. 76 с.
7. РМГ 76–2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М: Стандартинформ, 2016. 110 с.
8. ISO 5667–14:2014 Water quality–Sampling–Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling. 42 p.

3. Научные и правовые основы мониторинга поверхностных вод суши и трансграничных вод.

УДК 502.51-027.21 Клименко О.А., Геков В.Ф. К усовершенствованию гидрохимических наблюдений и расчета массопереноса (выноса) химических веществ с речным водным стоком

Предложено усовершенствование расчетов массопереноса (выноса) химических веществ с речным водным стоком путем выявления и учета статистических связей типа «расход речной воды – концентрация вещества». Приведены требования к организации гидрохимических наблюдений, позволяющих выявлять и эффективно использовать в расчетах массопереноса (выноса) загрязняющих веществ такие связи.

Ключевые слова: Речной водный сток, массоперенос вещества, концентрация вещества, расход воды, статистическая связь, среднегодовая концентрация, совершенствование гидрохимических наблюдений

UDC 502.51-027.21 Klimenko O.A., Gekov V.F. To improve hydrochemical observations and calculation of mass transfer (removal) of chemical substances with river water flow

It is proposed to improve the calculations of mass transfer (removal) of chemicals with river water flow by identifying and accounting for statistical relationships such as "river water consumption – concentration of substances". The requirements for the organization of hydrochemical observations that allow to identify and effectively use such connections in the calculations of mass transfer (removal) of pollutants are given.

Keywords: Water flow, mass transfer of a substance, concentration of a substance, water consumption, statistical relationship, average annual concentration, improvement of hydrochemical observations

УДК 504.064.36:504.453 Семенова И.В. Анализ использования автоматизированных методов наблюдения для мониторинга загрязнения трансграничных рек

Анализ литературных данных показывает, что автоматизированные системы мониторинга и автоматические посты для контроля качества воды трансграничных водных объектов получили широкое распространение в зарубежных национальных системах мониторинга как элементы системы поддержки принятия управленческих решений в сфере охраны вод. Наиболее широко в составе автоматических станций представлены датчики измерений физических и интегральных показателей качества вод (рН, температура, электропроводность, растворенный кислород, мутность). Выбор химических и биологических параметров мониторинга в программе работы автоматических станций зависит от конкретных условий в каждой стране, и определяется в первую очередь тем, насколько велика потребность в непрерывной информации о концентрации данных параметров в данном месте, наличия соответствующей нормативно-правовой базы и финансовых условий для реализации этих решений.

Ключевые слова: трансграничные реки, качество вод, автоматические системы мониторинга

UDC 504.064.36:504.453 Semenova I.V. Analysis of the use of automatic surveillance methods for trans-border river pollution monitoring

A literature review shows that automated monitoring systems and automated water quality control points of trans-border bodies of water have become widespread in foreign national monitoring systems as elements of the water resources protection decision making process. Sensors of physical and integral indicators of water quality (pH, temperature, electrical conductance, dissolved oxygen, turbidity) are the most common components of automated stations. The selection of chemical and biological monitoring parameters used in automated monitoring depends on the specific circumstances in each country and is primarily determined by: the magnitude of the need for continuous information on parameter concentrations in a given location, the presence of the necessary regulatory framework, and the financial conditions for the achievement of these decisions.

Keywords: trans-border rivers, automated monitoring systems, water quality

УДК 504.4.054:556.164 Хорошевская В.О., Матвеева Н.П. Оценка качества речного стока, вносимого с территории Украины, и его влияние на поверхностный сток Ростовской области в 2015-2019 гг.

В статье дается оценка качества воды рек Северский Донец, Кундрючья, Большая Каменка и Миус в 2015-2019 гг. в пунктах наблюдений расположенных в районах пересечения этими реками государственной границы РФ, следствием, которого является поступление ряда загрязняющих веществ с территории Украины с течением этих рек в бассейн р. Дон и Таганрогский залив. Оценка

основывается на анализе среднегодовых концентрации показателей входящих в программу работ ФГБУ «Северо-Кавказское УГМС» для данных пунктов наблюдений. В оценке качества показатели превышающих ПДК рыб. хоз. в более 50 % проб, отобранных за год, условно принято считать характерными загрязняющими веществами.

Ключевые слова: трансграничный речной сток, р. Северский Донец, р. Кундрючья, р. Большая Каменка, р. Миус, оценка качества характерные загрязняющие вещества, критический показатель загрязненности

UDC 504.4.054:556.164 Khoroshevskya V.O., Matveeva N.P. Assessment of the quality of river runoff contributing from the territory of Ukraine and its impact on the surface runoff of the Rostov region in 2015-2019

The article assesses the water quality of rivers Seversky Donets, Kundryuchya, Bolshaya Kamenka and Mius in 2015-2019 at observation points located in areas where these rivers intersect the state border of the Russian Federation, a consequence of which is the influx of a number of pollutants from the territory of Ukraine with the course of these rivers into the river basin. Don and the gulf of Taganrog. The assessment is based on an analysis of the average annual concentration of indicators included in the program of work of the FSBI "North Caucasian UGMS" for these observation points. In assessing the quality, indicators exceeding the MPC of fish. households in more than 50 % of samples taken per year, it is conventionally considered to be characteristic pollutants.

Keywords: transboundary river runoff, Seversky Donets river, Kundryuchya river, Bolshaya Kamenka river, Mius river, the gulf of Taganrog, quality assessment characteristic pollutants, critical indicator of pollution

УДК 550.04:556.04 Чабан В.В., Васенко В.И. Контроль гидрохимических параметров грунтовых вод как важный элемент геоэкологического мониторинга Сакского лечебного озера

В публикации приведена научно-методическая и практическая необходимость выполнения контроля гидрохимических параметров грунтовых вод при организации геоэкологического мониторинга поверхностного водоема, на примере Сакского лечебного озера.

Ключевые слова: гидрохимия, мониторинг, грунтовые воды.

UDC 550.04:556.04 Chaban V.V., Vasenko V.I. Monitoring of hydrochemical parameters of ground water as an important element of geo-ecological monitoring of the Saki healing lake

The publication shows the scientific and methodological and practical need to control the hydrochemical parameters of ground water in the organization of geo-ecological monitoring of a surface reservoir, on the example of the Saki healing lake.

Keywords: hydrochemistry, monitoring, ground water.

4. Современные методы химического анализа природных вод и донных отложений.

УДК 504.45:543.382 Андреев Ю.А., Евдокимова Т.С., Килейнова Е.С. Контроль качества результатов измерений биохимического потребления кислорода в водах

Данная работа посвящена экспериментальной проверке возможности получения воспроизводимого значения контрольного образца (раствора) при определении БПК₅ методом йодометрического титрования и амперометрическим методом. В качестве контрольных образцов применяли растворы, приготовленные из государственного стандартного образца и смеси глюкозы с глутаминовой кислотой.

Ключевые слова: биохимическое потребление кислорода, йодометрическое титрование, амперометрический метод, государственный стандартный образец, глюкоза, глутаминовая кислота, посевной материал

UDC 504.45:543.382 Andreev Yu.A., Evdokimova T.S., Kileynova E.S. Quality control of the results of biochemical oxygen demand measurements in water

This work is devoted to the experimental verification of the possibility of obtaining a reproducible value of the control sample (solution) when determining BOD₅ by iodometric titration and amperometric method. As control samples, were studied solutions prepared from a state standard sample and a mixture of glucose with glutamic acid.

Keywords: biochemical oxygen demand, iodometric titration, amperometric method, state standard sample, glucose, glutamic acid, inoculum material

УДК 504.064.2 Ермакова Я.С., Экилик В.С., Павленко Л.Ф. Определение хлорофилла "а" в малопродуктивных водоемах флуориметрическим методом

Проведено сравнение спектрофотометрического и флуориметрического методов определения хлорофилла "а" в воде водных объектов. Приведены преимущества флуориметрического метода при определении хлорофилла "а" в малопродуктивных водоемах. Предел определения хлорофилла "а" в пресных и морских водах составляет 0,1 мкг/дм³. При использовании экстракционно-флуориметрической методики определения хлорофилла "а" объем отбираемой пробы воды может варьировать от 100 до 1000 см³ в зависимости от трофности водоема.

Ключевые слова: хлорофилл "а", флуориметрический метод, малопродуктивные водоемы

UDC 504.064.2 Ermakova Ya.S., Ekilik V.S., Pavlenko L.F. Determination of chlorophyll "a" in unproductive reservoirs by the fluorimetric method

A comparison of spectrophotometric and fluorimetric methods for determining chlorophyll "a" in the water of water bodies is made. The advantages of the fluorimetric method for determining chlorophyll "a" in low-productivity reservoirs are given. The limit for determining chlorophyll "a" in fresh and marine waters is 0,1 micrograms/dm³. When using the extraction-fluorimetric method for determining chlorophyll "a", the volume of water sampled can vary from 100 to 1000 cm³, depending on the trophic capacity of the reservoir.

Keywords: chlorophyll "a", fluorimetric method, unproductive reservoirs

УДК 543.3:543.054:543.421 Князева Т.В., Евтухова В.О. Определение тяжелых металлов в твердофазных компонентах природных вод

Разработаны и рекомендованы к применению в лабораториях Росгидромета методики атомно-абсорбционного определения содержания железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в твердофазных компонентах природных вод - взвешенных веществах и донных отложениях. Для подготовки проб к аналитическому измерению массовой концентрации металлов выбран современный экспрессный способ нагревания твердой фазы объектов с добавлением азотной кислоты и пероксида водорода в закрытых сосудах под давлением, установлены оптимальные условия эффективного микроволнового разложения. Методики апробированы на объектах донских водоемов. На способ пробоподготовки взвешенных веществ к атомно-абсорбционному определению перечисленных выше металлов получен патент на изобретение RU 2695705 от 25.07.2019.

Ключевые слова: взвешенные вещества, донные отложения, микроволновое разложение, тяжелые металлы, атомная абсорбция, количественное определение

UDC 543.3:543.054:543.421 Knyazeva T.V., Evtuhova V.O. Determination of heavy metals in solid-phase components of natural waters

Methods of atomic absorption determination of iron, cadmium, cobalt, manganese, copper, nickel, lead, chromium and zinc in solid-phase components of natural water: suspended substances and bottom sediments - have been developed and recommended for use in the laboratories of Roshydromet. To prepare samples for analytical measurement of the mass concentration of metals, a modern express method of heating the solid phase of objects with the addition of nitric acid and hydrogen peroxide in closed pressure vessels was selected, and optimal conditions for effective microwave decomposition were established. The methods have been tested on the objects of the Don reservoirs. A patent for the invention RU 2695705 dated 25.07.2019 was obtained for a method of sample preparation of suspended substances for atomic absorption determination of the above-listed metals.

Keywords: suspended solids, sediments, microwave decomposition, heavy metals, atomic absorption, quantification

УДК 543.054.2/.9, 543.544.5.068.7 Котова В.Е., Андреев Ю.А. Проблемы анализа донных отложений при определении полициклических ароматических углеводородов

В работе рассмотрены вопросы оптимизации процесса подготовки проб при определении полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях. Выбраны оптимальные условия регистрации каждого из приоритетных ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием для получения максимального аналитического сигнала. Предложена и экспериментально подтверждена схема количественного разделения алифатических углеводородов и ПАУ методом микроколоночной хроматографии. Найден и обоснован оптимальный состав смешанного экстрагента для выделения аналитов из донных отложений, который способен эффективно извлекать ПАУ, а также уменьшать потерилетучих компонентов при концентрировании. Изучены различные способы извлечения ПАУ из матрицы твердого образца для получения максимальных степеней извлечения: механическое перемешивание, ультразвуковая обработка и в

аппарате Сокслета. По результатам исследования разработана и аттестована методика определения ПАУ в донных отложениях в виде РД 52.24.537-2019.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), донные отложения, подготовка проб

UDC 543.054.2/9, 543.544.5.068.7 Kotova V.Ye, Andreev Yu.A. Difficulties in polycyclic aromatic hydrocarbons determination of bottom sediments

The sample preparation procedure optimization for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) analysis in bottom sediments is shown in the work. Optimal conditions for registration of maximum analytical signal of each of the priority PAH by HPLC with fluorescence detection were chosen. The miniaturized column chromatography scheme for quantitative separation of aliphatic hydrocarbons and PAH was proposed and experimentally proved. Optimal multi-component solvents composition for components extraction of sediments is found to extract completely PAH and to prevent evaporation semivolatile components while concentrating. Mechanical extraction, ultrasonic extraction and Soxhlet extraction for bottom sediments treatment were examined to get high PAH recoveries. The technique of analysis was validated as RD 52.24.537-2019.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), high performance liquid chromatography (HPLC), sediments, sample preparation

УДК 543.383.2, 543.544.5.068.7, 543.054.2/9 Котова В.Е., Андреев Ю.А. Исследование стадии извлечения полициклических ароматических углеводородов при их определении в воде

Данная работа посвящена выбору оптимальных условий анализа воды для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Извлечение ПАУ проводили методами макро- и микроэкстракции, варьируя следующие параметры: количество высаливателя, объем и состав экстрагента, время извлечения. Показана и доказана необходимость введения полярного растворителя в состав экстрагента для увеличения степени извлечения ПАУ из реальных проб воды при наличии в них взвешенных веществ.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды(ПАУ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), вода, экстракция

UDC 543.383.2, 543.544.5.068.7, 543.054.2/9 Kotova V.E., Andreev Yu.A. The investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons extraction stage for water analysis

The work is devoted to the choice of water analysis optimal conditions for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) determination. PAH extraction was carried out macro- and microextraction techniques by varying the following parameters: salt mass, extragent volume and composition, extraction time. The need of polar solvent using in extragent composition for recoveries increasing in case of real water samples with suspended particles was shown and proven.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), high performance liquid chromatography (HPLC), water, extraction

УДК 54.062, 54.064 Котова В.Е., Андреев Ю.А. Изучение загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами озера Байкал

В статье представлены результаты определения содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и идентификации возможных источников поступления в донные отложения озера Байкал. Исследования проводили на образцах, отобранных в 2013-2016 и 2019 гг. из трех районов озера: северная часть, район БЦБК и устье реки Селенга. Для определения ПАУ использовали методику РД 52.24.537-2019, разработанную авторами. Идентификацию источников поступления углеводородов проводили по отношениям индикаторных соединений. Максимальные суммарные массовые доли составили 910 нг/г сухого остатка (с.о.) для района БЦБК в 2016 г., 334 нг/г с.о. для устья реки Селенга в 2015 г. и 562 нг/г с.о. для северной части в 2015 г. Анализ полученных результатов выявил тенденцию к снижению суммарных содержаний ПАУ и увеличению доли канцерогенных веществ к 2019 г. Идентификация источников поступления углеводородов показала, что значительный вклад принадлежит пирогенному источнику поступления ПАУ, но к 2019 г. увеличилось содержание петрогенных ПАУ.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), источники поступления, донные отложения, озеро Байкал

UDC 54.062, 54.064 Kotova V.E., Andreev Yu.A. The study of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of Baikal lake

The results of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) determination and sources identification in bottom sediments of Baikal Lake are presented in the article. For this purpose, samples were taken in 2013-2016, 2019 from 3 locations of the lake: Baykalsk Pulp and Paper Mill (BPPM) region, the Baikal northern basin, and Selenga River delta. The method RD 52.24.537-2019 developed by authors was used for analysis. Hydrocarbons sources identification was carried out by the indicative PAH ratios. The maximum summary PAH concentrations were 910 ng g⁻¹ dry weight (d.w.) for BPPM region in 2016, 334 ng g⁻¹d.w. for Selenga River delta in 2015, and 562 ng g⁻¹d.w. for Baikal northern basin in 2015. The tendency of summary PAH concentrations has revealed summary PAH concentrations decreasing and carcinogenic PAH concentrations increasing by 2019. Identification of PAH sources indicated mainly pyrolytic inputs, but the petrogenic PAH percentage has raised to 2019

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), sources, bottom sediments, Baikal Lake

УДК 504.064.2 Павленко Л.Ф., Ермакова Я.С. Погрешности оценки нефтяного загрязнения водных объектов во время цветения водорослей

Рассмотрено влияние естественного углеводородного фона на результаты мониторинга загрязнения водной среды нефтью и нефтепродуктами. Для расчета доли биогенных углеводородов предложено использовать биомассу фитопланктона, попадающую в исследуемую пробу воды и содержание углеводородов в липидной фракции массового вида фитопланктона.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, углеводородный фон, фитопланктон

UDC 504.064.2 Pavlenko L.F., Ermakova Ya.S. Errors in estimating oil pollution of water bodies during algal blooms

The influence of natural hydrocarbon background on the results of monitoring of water pollution by oil and petroleum products is considered. To calculate the share of biogenic hydrocarbons, it is proposed to use the phytoplankton biomass that enters the water sample under study and the content of hydrocarbons in the lipid fraction of the mass type of phytoplankton.

Keywords: oil pollution, hydrocarbon background, phytoplankton

УДК 504.45:665.6/7 Рязанцева И.А., Андреев Ю.А. Методические вопросы оценки содержания нефтепродуктов в воде и донных отложениях

В работе обсуждается необходимость определения разных фракций нефтепродуктов (нефтяных углеводородов, смолистых компонентов, полициклических ароматических углеводородов) в воде и донных отложениях организациями, осуществляющими мониторинг состояния и загрязнения водных объектов с целью получения объективной комплексной оценки уровня антропогенного воздействия на качество природной среды по показателю «нефтепродукты».

Ключевые слова: методы анализа, нефтепродукты, углеводороды, смолистые компоненты.

UDC 504.45:665.6/7 Ryazantseva I.A., Andreev Yu.A. Methodological issues of assessing the content of oil products in water and bottom sediments

The paper discusses the need to determine different fractions of petroleum products (petroleum hydrocarbons, tar components, polycyclic aromatic hydrocarbons) in water and bottom sediments. The state and pollution of water bodies monitoring should be conducted by organizations to obtain an objective comprehensive assessment of the level of oil products anthropogenic impact on the quality of natural environment.

Keywords: methods analysis, petroleum products, hydrocarbons, tar components

УДК 543.07 Халиков И.С. Метод ВЭЖХ с амперометрическим детектированием для определения формальдегида и других карбонильных соединений в окружающей среде

Показана возможность определения формальдегида и других карбонильных соединений в виде производных по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и амперометрического детектора. Динитрофенилгидразоны карбонильных соединений электроноактивны и могут окисляться на поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода. Установлено, что наилучший сигнал регистрируется при потенциале рабочего электрода (+1300 мВ) относительно стального электрода сравнения. Оптимизированы условия определения динитрофенилгидразонов карбонильных соединений методом ВЭЖХ. Выявлена высокая чувствительность и селективность применения амперометрического детектора для контроля формальдегида и низкомолекулярных альдегидов и кетонов в природных объектах.

Ключевые слова: ВЭЖХ, амперометрический детектор, формальдегид, альдегиды, динитрофенилгидразоны

UDC 543.07 Khalikov I.S. Amperometric HPLC method for the determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in the environment

The possibility of determining formaldehyde and other carbonyl compounds in the form of derivatives by reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine using the method of high performance liquid chromatography and amperometric detector is shown. Dinitrophenylhydrazones of carbonyl compounds are electron-active and can be oxidized on the surface of a working glassy carbon electrode. It was found that the best signal is recorded at the potential of the working electrode (+1300 mV) relative to the steel reference electrode. Optimized conditions for the determination of dinitrophenylhydrazones of carbonyl compounds by HPLC. The high sensitivity and selectivity of the use of an amperometric detector for monitoring formaldehyde and low molecular weight aldehydes and ketones in natural objects has been revealed.

Keywords: HPLC, amperometric detector, formaldehyde, aldehydes, dinitrophenylhydrazone

УДК 543.054 Халиков И.С. Твердофазная экстракция полициклических ароматических углеводородов из воды с использованием дисков ENVI-18 DSK

Оптимизирован способ извлечения 16 приоритетных ПАУ и других полиаренов из воды с использованием твердофазной экстракции дисками ENVI-18 DSK. Изучены условия сорбции и десорбции разных концентраций ПАУ (5; 20 и 100 нг/л) в дистиллированной, водопроводной и речной воде. Модифицированный способ элюирования ПАУ с дисков ENVI-18 DSK ацетонитрилом, без использования хлористого метилена, увеличивает в среднем на 10 % извлечение из воды и снижает загрязненность элюента примесями.

Ключевые слова: твердофазная экстракция, ПАУ, вода, ВЭЖХ

UDC 543.054 Khalikov I.S. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using ENVI-18 DSK DISCS

The method for extracting 16 priority PAHs and other polyarenes from water using solid-phase extraction with ENVI-18 DSK disks has been optimized. The conditions of sorption and desorption of various concentrations of PAHs (5; 20 and 100 ng / l) in distilled, tap and river water were studied. The modified method for the elution of PAHs from ENVI-18 DSK disks with acetonitrile, without the use of methylene chloride, increases the average recovery from water by 10 % and reduces the contamination of the eluent with impurities.

Keywords: Solid Phase Extraction, PAHs, Water, HPLC

УДК 542.08: 556: 504.043 Хаустов А.П., Редина М.М., Горяинов С.И. Влияние ПЭТ-упаковок на качество анализа подземных вод на содержание ПАУ в процессе отбора и хранения проб

С целью оценки влияния материала упаковки на качество анализа проб воды на содержание ПАУ проведен отбор проб различных типов природных вод в пластиковые и стеклянные контейнеры и их последующий анализ (твердофазная экстракция, ГХ/МС). Анализ отечественных и зарубежных руководств по отбору и хранению проб показал отсутствие достаточно обоснованных рекомендаций относительно материала контейнера (за исключением его нейтральности, что автоматически приписано стеклу). Получена оценка влияния материала ПЭТ-тары и стеклянной тары на содержание ПАУ в водах. Установлены наиболее активно мигрирующие ПАУ-соединения. Выявлена возможность выделения и поглощения ПАУ как пластиковой, так и стеклянной упаковкой. В связи с этим сформулированы рекомендации относительно совершенствования существующих методов отбора и хранения проб природных вод на содержание ПАУ.

Ключевые слова: Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), ПЭТ, упаковка, пробоотбор, вода

UDC 542.08: 556: 504.043 Khaustov A.P, Redina M.M., Goryainov S.I. Impact of PET packaging on the quality of groundwater analysis on PAH content during sampling and storage

In order to assess the impact of the packaging material on the quality of water samples analysis on the PAH content, samples of various types of natural water were collected in plastic and glass containers and their following analysis (solid-phase extraction, GC/MS) was carried out. Analysis of domestic and foreign guidelines for sampling and storage showed that there are no well-founded recommendations regarding the container material (except for its neutrality, which is automatically attributed to glass). The influence of PET and glass packaging material on the PAH content in water was estimated. The most actively migrating PAH compounds have been identified. The possibility of isolation and absorption of PAHs by both plastic and

glass packaging has been identified. In this regard, recommendations are made for improving existing methods of sampling and storing natural water samples for PAH content.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), PET, packaging, sampling, water

5. Методы биоиндикации и биотестирования в мониторинге водных объектов

УДК 556.5 Алексеева Н.К., Шаров А.Н., Федорова И.В., Холодкевич С.В. Адаптация двухстворчатых моллюсков Unionidae в арктическом водоеме

В работе анализируются результаты эксперимента по перемещению двухстворчатых моллюсков Unionidae из восточной части Финского залива в арктическое оз. Имандра. После трехмесячной экспозиции проведена оценка функционального состояния (здоровья) моллюсков по показателям их кардиоактивности (ЧСС). Показано, что здоровье взрослых особей *Unio pictorum* не значительно ухудшилось после пребывания в новых условиях. Моллюски Unionidae ранее 2000-х годов не регистрировались в арктических озерах. Наш эксперимент показал, что взрослые особи *U. pictorum* могут существовать в арктическом озере, существует вероятность распространения двухстворчатых моллюсков на Север с учетом климатических изменений.

Ключевые слова: *Unio pictorum*, ЧСС, адаптация, арктические водные экосистемы

UDC 556.5 Alekseeva N.K., Sharov A.N., Fedorova I.V., Kholodkevich S.V. Adaptation of bivalve mollusks Unionidae in arctic water body

In the results study of experiment field studies of transplanted (caging) of bivalve mollusks Unionidae from Gulf of Finland (Neva estuary) to Imandra Lake are analyzed. The assessment of the functional state (health) of mollusks on indicators their heart rate after three-month exposition are performed. The health of adult *Unio pictorum* impaired insignificantly after stay in new environment. Earlier than the 2000s, Unionidae mollusks were not recorded in Arctic lakes. Our experiment is demonstrated that adults *U. pictorum* can exist in the Arctic lake, there is a likelihood of the spread of bivalves in the North, taking into account climatic changes.

Keywords: *Unio pictorum*, heart rate, adaptation, arctic water ecosystem

УДК 574.64 (470.61) Бакаева Е. Н., Аль-Гиззи Мурудж Аббас Бухлул, Тарадайко М.Н. Сезонное альготестирование воды нижнего участка р. Дон

Цель работы – изучить сезонную динамику токсичности воды участка реки Дон методом биотестирования с использованием микроводоросли *Chlorella vulgaris*. Отбор проб воды проводился ежемесячно весной, летом и осенью 2019 г. в пределах г. Ростов-на-Дону. Тест-показателем служил коэффициент прироста. Хлорелла была очень чувствительна к донской воде. Экспозиция биотестового эксперимента существенно влияет на отклик культуры микроводорослей. В первые сутки выявлено разнонаправленное действие тестируемой воды. Весной обнаружена стимуляция, летом и осенью – угнетение микроводорослей. Острое токсическое действие обнаружено только в двух створах 4 (ниже впадения р. Темерник) и 8 (ниже водосброса) во все сезоны. В течение первых двух суток за счёт высокой скорости размножения микроводорослей, дающей до десятка поколений в сутки, происходит адаптация взятой в эксперимент культуры. Донская вода всех створов исследуемого участка реки Дон во все сезоны оказывала подострое токсическое действие.

Ключевые слова: Токсичность, биотестирование, вода, река дон, хлорелла, коэффициент прироста

UDC 574.64 (470.61) Bakaeva E.N., Murooj Abbas Buhlool AL-Ghizzi, Taradayko M.N. Seasonal algotesting of water in the lower part of the Don river

The purpose of the work is to study the seasonal dynamics of the toxicity of water in the Don river section using the bioassay method using the microalga *Chlorella vulgaris*. Water sampling was carried out monthly in the spring, summer and autumn of 2019 within the city of Rostov-on-Don. The growth rate served as a test indicator. *Chlorella* was very sensitive to Don water. The exposure of the biotest experiment significantly affects the response of the microalgae culture. On the first day, multidirectional action of the tested water was revealed. In spring, stimulation was detected, in summer and autumn - inhibition of microalgae. Acute toxic effects were found only in two sections 4 (below the confluence of the Temernik River) and 8 (below the spillway) in all seasons. During the first two days, due to the high rate of propagation of microalgae, giving up to ten generations per day, the adaptation of the culture taken in the experiment takes place. The Don water of all sections of the studied section of the Don River during all seasons had a subacute toxic effect.

Keywords: Toxicity, bioassay, water, don river, chlorella, growth rate

УДК 574.64 (470.61) Бакаева Е. Н., Тарадайко М.Н. Пространственная динамика токсичности воды нижнего участка р. Дон в летний период по данным биотеста на основе оптической плотности микроводоросли

Целью работы являлось изучение пространственного изменения токсичности воды нижнего участка р. Дон в летний сезон методом биотестирования по тест-показателю оптической плотности культуры микроводоросли *Chlorella vulgaris*. Источником информации о токсичности служил тест-показатель оптическая плотность культуры микроводоросли *Chlorella vulgaris*, определяемая согласно методике с использованием современной приборной базы. В 8 створах на нижнем участке реки Дон выявлена связь более высокой токсичности воды с антропогенно напряжёнными участками городов – водосбросами, а также в районах хуторов Колузаево, Дугино. Отмечено как угнетающее действие воды на микроводорослевый тест-объект, так и стимулирующее. Усиление токсичности воды прослеживалось от июня к августу, причём в последний месяц лета она выявлялась даже в районах водозабора городов Ростов-на-Дону и Азов. Доля токсичных проб в июне составила всего 11,8 %, в июле возросла до 29,4 %, в августе составила более половины - 52,9 %.

Ключевые слова: токсичность, биотестирование, вода, река Дон, хлорелла, оптическая плотность

UDC 574.64 (470.61) Bakayeva E.N., Taradayko M.N. Spatial dynamics of water toxicity within the Don river lower reach in the summer according to the bioassay

The aim of the work was investigation of the spatial changes in the water toxicity within the lower part of the Don river in the summer using the biotest based on measurement of microalgae *Chlorella vulgaris* optical density. The information on toxicity was obtained using technique with a modern instrument base. In 8 sections on the lower part of the Don River, a relationship between higher water toxicity and anthropogenically stressed sections of cities - sewage discharge sites, and the areas of Koluzayev and Dugino hamlets was revealed. Both the inhibitory effect of water on the microalgae test-object and the stimulating effect were determined. Increasing of water toxicity was observed from June to August, and in the last one toxicity was detected even in the water intake areas of the cities of Rostov-on-Don and Azov. The portion of toxic samples in June amounted to only 11,8 %, in July it increased to 29,4 %, in August it amounted more than half – 52,9 %.

Keywords: toxicity, bioassay, water, the Don river, chlorella, optical density

УДК 502.51 Богодяж Е.П., Тишиков Г.М., Станкевич А.П. Биотестирование донных отложений трансграничных участков водотоков

В статье приведены результаты теоретических исследований по внедрению методов биотестирования в практику мониторинга поверхностных вод с учетом особенностей трансграничного мониторинга, а также экспериментальных исследований биотестирования донных отложений на личинках водных насекомых комаров-звонцов (*Chironomidae*) в качестве тест-объектов. Результаты исследований позволяют сделать предварительные выводы об эффективности использования методики для биотестирования нативных донных отложений трансграничных участков водотоков.

Ключевые слова: Биотестирование, хирономиды, мониторинг поверхностных вод, донные отложения

UDC 502.51 Bogodyazh E.P., Tishchikov G.M., Stankevich A.P. Sedimentation biotesting of transboundary watercourses

The article presents the results of theoretical research on the implementation of biotesting methods in the practice of surface water monitoring, taking into account the features of transboundary monitoring, as well as experimental studies of sedimentation biotesting on the larvae of aquatic insects *Chironomidae* as test objects. The research results allow to draw preliminary conclusions about the effectiveness of using the technique for native sedimentation biotesting for transboundary watercourses.

Keywords: Biotesting, chironomids, surface water monitoring, sedimentation

УДК 574.21:581.526.325.2 Дрозденко Т.В., Антал Т.К. Экологическое состояние прибрежной части озера Цевло по показателям фитопланктона (Псковская область)

Озеро Цевло находится в Псковской области и имеет площадь 7,95 км². Для озера характерны илистое дно, в прибрежье участки с песчаным и заиленным грунтом; сплавины, заболоченные берега. На южном берегу расположен памятник регионального значения – усадебный парк деревни Цевло, что придает местности рекреационную ценность. Целью работы было изучение видового состава и

экологических особенностей фитопланктона озера Цевло. Работы вели весной и летом 2017 г. в литорали южной части озера. Сбор и обработку проб осуществляли стандартными методами. За весь период выявлено 137 таксонов фитопланктона рангом ниже рода из 8 отделов. Доминирующий комплекс составляли диатомовые и зеленые водоросли. Весной на третьем месте по видовому богатству находились цианобактерии, осенью – эвгленовые. Средняя численность фитопланктона в весенний сезон составляла 3,8 млн. кл./л, в осенний – 18,3 млн. кл./л. Для литорали озера Цевло характерны космополитные планктонные формы микроводорослей, предпочитающие нейтральные и слабощелочные воды. Согласно сапробиологическому анализу воды озера Цевло относятся к III классу качества и β -мезосапробной зоне самоочищения.

Ключевые слова: Биоиндикация, альгофлора, фитопланктон, таксономический состав, эколого-географическая характеристика, сапробность, озеро Цевло, Псковская область.

UDC 574.21:581.526.325.2 Drozdenko T.V., Antal T.K. The ecological state of the coastal part of the Tsevlo Lake according to phytoplankton indicators (Pskov region)

The Tsevlo Lake is located in the Pskov region and has an area of 7,95 km². The lake is characterized by a muddy bottom, in the coastal areas with sandy and silty soil; rafts, swampy shores. There is a monument of regional significance on the south coast - the manor park of the village of Tsevlo, which gives the area recreational value. The aim of the work was to study the species composition and environmental features of the phytoplankton of the Tsevlo Lake. Work was carried out in the spring and summer of 2017 in the littoral of the southern part of the lake. The collection and processing of samples was carried out by standard methods. Over the entire period, 137 phytoplankton taxa were identified with a rank below the genus from 8 phylums. The dominant complex was diatoms and green algae. In spring, cyanobacteria were in third place in terms of species richness; in autumn, euglenic algae. The average abundance of phytoplankton in the spring season was 3,8 million cells/liter, in the autumn – 18,3 million cells/liter. The littoral of the Tsevlo Lake is characterized by cosmopolitan planktonic forms of microalgae, which prefer neutral and slightly alkaline waters. According to the saprobiological analysis, the waters of the Tsevlo Lake belong to the III class of quality and the β -mesosaprobic zone of self-purification.

Keywords: Bioindication, algaeflora, phytoplankton, taxonomic composition, ecological and geographical characteristics, saprobity, Tsevlo Lake, Pskov region

УДК 574.5, 571.121 Красненко А.С., Печкин А.С. Состояние водных экосистем на Ярудейском лицензионном участке Надымского района Ямало-ненецкого автономного округа

В работе представлены результаты оценки водных экосистем на территории Ярудейского лицензионного участка. Были выбраны наиболее типичные водоемы и водотоки на лицензионном участке, описан видовой состав донных беспозвоночных, а также проведена биоиндикационная оценка по показателям макрозообентоса.

Ключевые слова: Арктика, ЯНАО, биоиндикация, макрозообентос

UDC 574.5, 571.121 Krasnenko A.S., Pechkin A.S. The condition of water ecosystems on Yarudeyskiy license area of Nadym district of Yamalo-nenets autonomous district

The most typical reservoirs and watercourses in the license area were selected, the species composition of benthic invertebrates was described, and a bioindicative assessment was performed based on macrozoobenthos indicators.

Keywords: Arctic, Yamal, bioindication, macrozoobenthos

УДК 574.52:595.143 Федорова Л.И. Использование пресноводных пиявок для оценки состояния поверхностных вод

Необходимость улучшения системы оценки качества природных вод не вызывает сомнения. В связи с чем, для регистрации изменений водной среды ведется поиск чувствительных к загрязнению организмов. Пиявки являются значимым элементом бентосных сообществ и обладают широким спектром пищевых взаимоотношений. В связи с этим, изменение биоценологических условий оказывает влияние на их видовой состав и структурные показатели. Соответствие гирудинид критериям, предъявляемым к биоиндикационным организмам и повышенный интерес к их изучению – дают возможность применения в качестве потенциальной группы для биоиндикации. В данной работе рассмотрены доступные публикации, в которых приводятся сведения о применении пиявок при оценке состояния водных экосистем.

Ключевые слова: биоиндикация, пиявка, Hirudinea, оценка качества воды, сапробность

UDC 574.52:595.143 Fedorova L.I. The use of freshwater leeches to assess the condition of surface water

The need to improve the system for assessing the quality of natural waters is not in doubt. In this connection, in order to register changes in the aquatic environment, a search is made for organisms sensitive to pollution. Leeches are an important element of benthic communities and have a wide range of nutritional relationships. In this regard, changes in biocenotic conditions affect their species composition and structural indicators. The compliance of hirudinids with the criteria for bioindication organisms and the increased interest in their study make it possible to use it as a potential group for bioindication. This paper considers accessible publications that provide information about the use of leeches in assessing the status of aquatic ecosystems

Keywords: Bioindication, leech, Hirudinea, water quality assessment, saprobity

6. Оценка и прогнозирование загрязненности поверхностных вод и донных отложений, состояния водных экосистем.

УДК 550.84 (571.53) Астраханцева О.Ю., Палкин О.Ю. Методика расчета среднесуточных фоновых содержаний химических элементов и органического вещества в потоках природной составляющей окружающей среды "Реки", впадающих в Южный, Селенгинский, Средний, Северный резервуары озера Байкал

Представлена разработанная нами методика расчета среднесуточных фоновых содержаний химических элементов и органического вещества (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al , Si , Mn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As , B , Cr , Cu , Cd , Hg , Pb , Sr , Zn , Co , U , V , Br , Rb , Mo , $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{орг}}$, CO_2 , Ti) в потоках природной составляющей окружающей среды "Реки", впадающих в Южный, Селенгинский, Средний, Северный резервуары оз. Байкал в мг/л, с использованием аналитических данных по химическому составу речных вод, впадающих в оз. Байкал, полученными учеными в период с 1968 по 1987 гг. и опубликованными в научной литературе.

Ключевые слова: Реки, потоки, окружающая среда, оз. Байкал, содержания, химические элементы, органические вещества

UDC 550.84 (571.53) Astrakhantseva O.Yu., Palkin O.Yu. Methodology for calculating the average long-term background contents of chemical elements and organic matter in the streams of the natural component of the environment "Rivers" flowing into the South, Selenginsky, Average, North reservoirs of Lake Baikal

We have developed a method for calculating the average long-term background contents of chemical elements and organic matter (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al , Si , Mn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As , B , Cr , Cu , Cd , Hg , Pb , Sr , Zn , Co , U , V , Br , Rb , Mo , $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{орг}}$, CO_2 , Ti) in the streams of the natural component of the "River" environment flowing into the South, Selenginsky, Sredny, North reservoirs of the lake. Baikal in mg / l, using analytical data on the chemical composition of river waters flowing into the lake. Baikal, obtained by scientists in the period from 1968 to 1987. and published in scientific literature.

Keywords: Rivers, streams, environment, lake. Baikal, content, chemical elements, organic matter

УДК 550.84 (571.53) Астраханцева О.Ю., Палкин О.Ю. Вклад потоков "реки" в химические балансы резервуаров озера Байкал

Оценен вклад потоков природной составляющей окружающей среды "Реки" в химические балансы Южного, Селенгинского, Среднего и Северного резервуаров оз. Байкал. Только в Селенгинском резервуаре реки несут значимое количество вещества – около трех процентов – от количества вещества в резервуаре, в остальных резервуарах – доли процента. Вклад рек в статью "приход" химического баланса резервуара составляет: в Южном резервуаре – 3,5 %, в Селенгинском – 45,4 %, в Среднем – 17,5 %, в Северном резервуаре – 21,5 %. Реки, впадающие в Селенгинский резервуар, несут 70,6 % от всего вещества, приносимого реками в озеро, реки Северного резервуара – 14 %, Среднего – 11,6 % и Южного резервуара – 3,8 %. Только в Селенгинском и Северном резервуарах реки (основные притоки) – основные источники по привносу макрокомпонентов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-), ряда микрокомпонентов (Rb , Mo , Hg , Sr , в Селенгинском еще Cu , Zn) и органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$) в резервуар, а в Селенгинском резервуаре еще и биогенных компонентов (NO_3^-).

Ключевые слова: Реки, потоки, химический баланс, оз. Байкал, резервуары, химические элементы, органические вещества

UDC 550.84 (571.53) Astrakhantseva O.Yu., Palkin O.Yu. Contribution of the "Rivers" flows to the chemical balances of the reservoirs of Lake Baikal

The contribution of the flows of the natural component of the environment "Rivers" to the chemical balances of the Southern, Selenginsky, Sredny and Northern reservoirs of Lake. Baikal. Only in the Selenga reservoir do the rivers carry a significant amount of matter - about three percent - of the amount of matter in the reservoir, in the remaining reservoirs - a fraction of a percent. The contribution of rivers to the item "input" of the chemical balance of the reservoir is: in the Southern reservoir – 3,5 %, in the Selenga reservoir – 45,4 %, in the Middle – 17,5 %, in the Northern reservoir – 21,5 %. The rivers flowing into the Selenga reservoir carry 70,6 % of the total substance brought by rivers into the lake, the rivers of the Northern reservoir – 14 %, the Middle – 11,6 % and the Southern reservoir – 3,8 %. Only in the Selenga and Northern reservoirs of the river (main tributaries) are the main sources for the input of macrocomponents (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-), a number of microcomponents (Rb, Mo, Hg, Sr, in the Selenga also Cu, Zn) and organic matter (C_{org} , N_{org} , P_{org}) into the reservoir, and in the Selenga reservoir also biogenic components (NO_3^-).

Keywords: Rivers, streams, chemical balance, lake. Baikal, reservoirs, chemical elements, organic substances

УДК 504.4.062.2 Волосухин Я.В., Иванкова Т.В., Фесенко Л.Н. О качестве воды в Эшкаконском водохранилище на малой горной реке

За 65 летний период в города-курорты Кавказских Минеральных вод было подано более 1,25 млрд. м³ эшкаконской воды. Авторами были отобраны образцы проб воды вдоль бассейна Эшкаконского водохранилища, проведены исследования. В данной статье приводится динамика концентрации взвешенных веществ в водохранилище в течении года, даются рекомендации по мониторингу качества воды в бассейне малой горной реки Эшкакон.

Ключевые слова: малая река, водохранилище, качество воды

UDC 504.4.062.2 Volosukhin Ya.V., Ivankova T.V., Fesenko L.N. About the quality of water in the Eshkakon reservoir on the small mountain river

During the 65-year period, more than 1,25 billion m³ of Eshkonskaya water was supplied to the resort cities of the Caucasian Mineral Waters. The authors took samples of water along the basin of the Eshkonsky reservoir, studies were carried out. This article gives the dynamics of the concentration of suspended substances in the reservoir during the year, makes recommendations on monitoring water quality in the basin of the small mountain river Eshkakon.

Keywords: small river, reservoir, water quality

УДК 556.535.8 Глинская А.Н., Левачёв Е.В. Современное хозяйственное использование водоохранной территории р. Оболь.

В пределах территории водоохранной зоны и прибрежной полосы р. Оболь (Витебская область Республики Беларусь) преобладают природные ландшафты, а антропогенная преобразованность рельефа достаточно низкая. Территория водоохранной зоны реки характеризуется как высокостабильная, обладает высокой степенью естественной защищенности, имеет оптимальную степень антропогенной нагрузки и оптимальный уровень антропогенной преобразованности.

Ключевые слова: водоохранная зона, хозяйственное использование, река Оболь, антропогенная нагрузка.

UDC 556.535.8 Hlinskaya A.N., Levachov Ya.V. Modern economic use of water protection territory of Obal river.

Within the territory of the water protection zone and the coastal strip of the river Obal (Vitebsk region of the Republic of Belarus) is dominated by natural landscapes, and the anthropogenic transformation of the relief is quite low. The territory of the water protection zone of the river is characterized as highly stable, has a high degree of natural protection, has an optimal degree of anthropogenic load and an optimal level of anthropogenic transformation.

Keywords: water protection zone, economic use, Obol river, anthropogenic load

УДК 624.131.41 Даувальтер В.А., Слуковский З.И., Денисов Д.Б., Гузева А.В. Загрязнение воды и донных отложений арктического горного озера стоками апатито-нефелинового производства

Озеро Большой Вудъявр является самым крупным внутренним водоемом Хибинского щелочного горного массива. С 1931 года на берегу озера Большой Вудъявр началась добыча и переработка апатитовой руды на обогатительной фабрике. Зимой в толще воды озера Большой Вудъявр прослеживается четкая вертикальная стратификация вследствие распределения потоков воды в разных слоях от двух главных притоков. Содержание главных ионов и соединений азотной и

фосфорной группы, некоторых микроэлементов в придонном слое толщи воды озера Большой Вудъявр выше в 2-3 раза по сравнению с поверхностным слоем. Шахтные и рудничные стоки обогащают воду озера Большой Вудъявр щелочными и щелочноземельными металлами (Ca, Na, K, Sr), соединениями N, P, Mn, Fe, Mo, Al. Анализ вертикального распределения химических элементов в колонке донных отложений озера Большой Вудъявр мощностью 27 см установил значительное увеличение концентраций P, щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, редкоземельных элементов в верхнем 20-см слое по сравнению с нижележащими слоями.

Ключевые слова: гидрохимия, геохимия донных отложений, горное озеро, загрязнение, апатитонефелиновое производство

UDC 624.131.41 Dauvalter V.A., Slukovskii Z.I., Denisov D.B., Guzeva A.V. Pollution of water and sediments of an arctic mountain lake by the effluent of apatite nepheline production

Lake Bolshoy Vudjavr is the largest inland reservoir of the Khibiny Alkaline Mountain Massive. Since 1931, the mining and processing of apatite ore at the beneficiation plant began on the shore of Lake Bolshoy Vudjavr. In winter, a significant vertical stratification is traced in the water column of Lake Bolshoy Vudjavr due to the distribution of water flows in different layers from the two main tributaries. The content of the basic ions and compounds of the nitrogen and phosphorus groups, some trace elements in the bottom layer of the water column of Lake Bolshoy Vudjavr is 2-3 times higher than in the surface layer. Mine effluents enrich the water of Lake Bolshoy Vudjavr with alkaline and alkaline earth metals (Ca, Na, K, Sr), compounds of N, P, Mn, Fe, Mo, Al. An analysis of the vertical distribution of chemical elements in the sediment core of Bolshoy Vudjavr Lake with a thickness of 27 cm revealed a significant increase in the concentrations of P, alkaline, alkaline earth and heavy metals, rare earth elements in the upper 20 cm layer compared to the underlying layers.

Keywords: hydrochemistry, sediment geochemistry, mountain lake, pollution, apatite nepheline production

УДК 504.453 Деменчук Е.Ю., Пивоварова И.О., Крылова О.В. Оценка состояния донных отложений рек Калининградской области по величинам коэффициентов обогащения и индексов геоаккумуляции

Тяжелые металлы являются не только антропогенными загрязнителями, но и естественными компонентами донных осадков, формирующими региональный фон. Поэтому необходимо различать естественное высокое содержание от антропогенной нагрузки.

В работе приведены результаты оценки состояния донных отложений рек Калининградской области, которые были проанализированы на содержание тяжелых металлов методом РФС. Показано, что для оценки состояния донных отложений оптимально использовать такие показатели, как коэффициент обогащения, рассчитанный с учетом региональных фоновых значений, и индекс геоаккумуляции. Для районов с различной степенью антропогенной нагрузки идентичность рассчитанных индексов геоаккумуляции может свидетельствовать о естественном происхождении высоких уровней содержания мышьяка и частично цинка в донных отложениях, обусловленных окислением минералов материнской породы. В то же время, такие металлы, как свинец и медь, попадают в донные отложения в результате антропогенных воздействий.

Ключевые слова: донные отложения; малые реки; тяжелые металлы

UDC 504.453 Demenchuk E.Yu. Pivovarova I.O., Krylova O.V. Assessment of the state of rivers' bottom sediments in the Kaliningrad region by the enrichment factors and geoaccumulation indices

Heavy metals are not only anthropogenic pollutants, but also natural components of bottom sediments, which form the regional geochemical background. It is necessary to distinguish between natural high content and anthropogenic load.

The paper presents the results of assessment of the rivers' bottom sediments in the Kaliningrad region that were studied by X-ray fluorescence analysis. It has been shown that it is optimal to use the enrichment factor, calculated taking into account regional background values, and the geoaccumulation index for assessing the state of bottom sediments. For areas with varying anthropogenic load intensity, the identity of the calculated geoaccumulation indices may indicate the natural origin of arsenic and partially zinc in bottom sediments due to the oxidation of parent rock minerals. At the same time, metals like lead and copper fall into bottom sediments because of anthropogenic influences.

Keywords: Bottom sediments; small rivers; heavy metals

УДК556.535.8504.504.45 Емельянова В.П., Оленникова Н.Н. Многолетние изменения содержания отдельных загрязняющих веществ в воде р. Аргунь в трансграничных створах РФ с КНР за период 2007-2019 гг.

Проведены анализ и обобщение аналитического материала по химическому составу воды р. Аргунь с использованием дифференцированного поингредиентного подхода; проанализированы многолетние ряды гидрохимических данных, полученных государственной сетью наблюдений Росгидромета на единой методической основе за период 2007-2019 гг.; изучено наличие сезонного распределения загрязняющих веществ по сезонам.

Ключевые слова: поверхностные воды, антропогенный фактор, загрязняющие вещества, анализ, динамика изменения, сезонное распределение.

UDC556.535.8504.504.45 Emelyanova V.P., Olennikova N.N. Long-term changes in the content of certain pollutants in the water of the Argun river in the cross-border areas of the Russian Federation and China for the period 2007-2019.

The analysis and compilation of analytical material on the chemical composition of water of the Argun river using graded ingredient approach; analyzed the long-term the ranks of the hydrochemical data collected by the state observation network of Roshydromet on a single methodical basis for the period 2007-2019 years; studied seasonal distribution of pollutants with the seasons.

Keywords: superficial water, anthropogenic factor, pollutants, analysis, dynamics of change, seasonal distribution

УДК 556.535.8504.504.45 Емельянова В.П., Сонова Г.С. О развитии работ по усовершенствованию программ автоматизированной обработки гидрохимических данных

Разработана технология оценивания комплексности воды; разработан алгоритм, учитывающий различия количества и состава, классов опасности загрязняющих воду веществ, различий уровней загрязнения каждым изучаемым компонентом.

Ключевые слова: химический состав, поверхностные воды, аналитические данные, гидрохимическая информация, относительные показатели, комплексность загрязненности воды, технология оценивания

UDC 556.535.8504.504.45 Emelyanova V.P., Sonova G.S. About development of works on improvement of programs of automated processing of hydrochemical data

The technology of estimation of the complexity of water; the algorithm takes into account the differences of size and composition, classes of hazardous water pollutants, differences in the levels of pollution each study component.

Keywords: chemical composition, surface water, analytical data, hydrochemical information, relative indicators, complexity of water pollution, assessment technology

УДК 504.45:528.88 Ковалева Г.Е., Дубовицкий Г.А., Решетняк Н.В., Сухоруков Б.Л. Определение концентрации фикоцианина фитопланктона в мутных продуктивных водах (на примере Нижнего Дона)

Вопросы определения концентрации фикоцианина фитопланктона, а также его извлечения из мутных продуктивных вод до настоящего времени остаются наиболее актуальными в мониторинге качества воды. В настоящей работе изложен метод определения концентрации фикоцианина фитопланктона из проб воды с использованием флуориметра при длине волны возбуждения 580 нм и регистрации флуоресценции на 624 нм на примере Нижнего Дона. Этот метод позволяет определять концентрации фикоцианина фитопланктона в диапазоне от 0,5 до 250 мкг/л, которые чаще всего фиксировались в мутных продуктивных водах.

Ключевые слова: фикоцианин, фитопланктон, цианобактерии, Цимлянское водохранилище, Нижний Дон, пигменты, определение концентраций.

UDC 504.45:528.88 Kovaleva G.E., Dubovitskii G.A., Reshetnyak N.V., Sukhorukov B.L. Determination of the phytoplankton phycocyanin concentration in turbid productive waters (on the example of the Lower Don)

The issues of determining the phytoplankton phycocyanin concentration, as well as phycocyanin extraction from turbid productive waters, are still the most relevant in monitoring water quality. In this paper, we describe a method for determining the phytoplankton phycocyanin concentration from water samples using a fluorimeter at an excitation wavelength of 580 nm and registering fluorescence at 624 nm using the example of the Lower Don. This method allows the determination of the phytoplankton phycocyanin concentration in the range from 0,5 to 250 µg /l, which were most often recorded in turbid productive waters.

Keywords: phycocyanin, phytoplankton, cyanobacteria, Tsimlyansk reservoir, Lower Don, pigments, concentration determination

УДК 556.5 Корнюхова О.В. Мониторинг и оценка качества поверхностных вод Республики Казахстан

РГП «Казгидромет» имеет 20 комплексных лабораторий, которые осуществляют мониторинг качественного состояния поверхностных и морских вод. Выполняют анализы главных ионов с применением системы капиллярного электрофореза, биогенных веществ с фотометрическим методом, БПК₅ скляночным методом, органических веществ с флуориметрическим методом, тяжелых металлов с атомно-адсорбционным методом и пестицидов с газохроматографическим методом. Основным нормативным документом для оценки качества воды водных объектов Республики Казахстан является «Единая система классификации качества воды в водных объектах». Казахстан по водным вопросам сотрудничает с Россией, КНР, Кыргызстаном, Узбекистаном и по вопросам Каспийского моря с четырьмя прикаспийскими государствами. В рамках международных соглашений обмениваются данными согласно плану работы Рабочих групп.

Ключевые слова: поверхностная вода, качество поверхностных вод, Индекс загрязненности вод, Комплексный индекс загрязненности воды, Единая классификация

UDC 556.5 Kornyukhova O.V. Monitoring and evaluation of surface water quality in the Republic of Kazakhstan

RSE "Kazhydromet" has 20 integrated laboratories that monitor the quality of surface and sea waters. Analyses of the main ions are performed using a capillary electrophoresis system, biogenic substances with photometric methods, BOD₅ with sklyannochny methods, organic substances with fluorometric methods, heavy metals with atomic adsorption methods and pesticides with gas chromatographic methods. The main regulatory document for assessing the quality of water in water bodies of the Republic of Kazakhstan is the "Unified system of classification of water quality in water bodies." Kazakhstan cooperates on water issues with Russia, China, Kyrgyzstan, Uzbekistan and on the Caspian Sea with four Caspian states. Within the framework of international agreements, data is exchanged according to the work plan of the Working Groups.

Keywords: surface water, surface water quality, Water pollution index, Integrated water pollution index, Unified classification

УДК 504.45:550.42 Лычкова Д.Г., Кошелева Н.Е. Тяжелые металлы и металлоиды в донных отложениях Гусиного озера (Республика Бурятия)

Изучен микроэлементный состав (содержание Ag, Mo, As, Cu, Sr, Zn, Sb, Pb, V, Co и Cr) и физико-химические свойства донных отложений одного из крупнейших озер Бурятии – Гусиного. Донные осадки характеризуются средним содержанием органического вещества 4,1 %, нейтральной реакцией среды (рН 7,1), легкосуглинистым гранулометрическим составом и средней электропроводностью 714 мкСм/см. Отложения наиболее интенсивно накапливают Ag и Mo, превышая региональные кларки в 23,7 и 10,1 раза соответственно. Содержание As превышает норматив для почв в 1,2 раза в только одной пробе вблизи Гусиноозерской ГРЭС, содержание остальных микроэлементов ниже ПДК (ОДК). По суммарному показателю загрязнения донных отложений очень опасный санитарно-токсикологический уровень с Zc = 157 и приоритетными поллютантами Ag и Mo выявлен в одной пробе, отобранной вблизи Холбольджинского угольного разреза. На большей части акватории озера донные отложения характеризуются умеренно-опасным уровнем загрязнения с Zc = 14,9-29,3.

Ключевые слова: донные отложения, физико-химические свойства, тяжелые металлы

UDC 504.45:550.42 Lychkova D.G., Kosheleva N.E. Heavy metals and metalloids in bottom sediments of the Gusinoe Lake (Republic of Buryatia)

The trace element composition (the contents of Ag, Mo, As, Cu, Sr, Zn, Sb, Pb, V, Co, and Cr) and the physicochemical properties of bottom sediments of one of the largest lakes in Buryatia, Gusinoe, were studied. Bottom sediments are characterized by an average content of organic matter (4,1%), a neutral reaction of the medium (pH 7,1), light loam particle-size distribution and an average conductivity of 714 μS/cm. Deposits accumulate most intensively Ag and Mo, exceeding regional clarks by 23,7 and 10,1 times, respectively. The As content exceeds MPC for soils by 1,2 times in only one sample near the Gusinoozerskaya thermal power plant, the content of other trace elements is lower than the MPC. According to the total pollution index of bottom sediments, a very dangerous sanitary-toxicological level with Zc = 157

and priority pollutants Ag and Mo was detected in one sample taken near the Kholboldzhinsky coal mine. Most bottom sediments are characterized by a moderately hazardous pollution level with $Zc = 14,9-29,3$.

Keywords: bottom sediments, physicochemical properties, trace elements

УДК 550.43:551.3.051 Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Кукушкин С.Ю. Оценка химического загрязнения и токсичности донных отложений рек Охта и Екатерингофка (Санкт-Петербург)

Работа посвящена изучению донных отложений рек Охта и Екатерингофка (Санкт-Петербург). В процессе исследований выполнен химический анализ содержания металлов и металлоидов, дана оценка уровня загрязнения с использованием индекса геоаккумуляции, коэффициента обогащения и индекса загрязнения Немерова. Токсичность отложений определена на основе нормативов риска биологических эффектов загрязненных осадков (Норвегия). Подтверждена чрезвычайно высокая степень загрязнения с высокой вероятностью проявления острых биологических эффектов

Ключевые слова: тяжелые металлы металлоиды, донные осадки, загрязнение, токсичность

UDC 550.43:551.3.051 Opekunov A.Yu., Opekunova M.G., Kukushkin S.Yu. Assessment of chemical pollution and toxicity of bottom sediments of the Okhta and Ekaterinofka rivers (St. Petersburg)

The work is devoted to the study of bottom sediments of the Okhta and Ekaterinofka rivers (St. Petersburg). Chemical analysis for the content of metals and metalloids was carried the level of pollution was estimated using the Geoaccumulation index, Enrichment factor and Nemerow Pollution Index. The toxicity of sediments was determined on the basis of risk standards for the biological effects of contaminated sediments (Norway). An extremely high degree of contamination with a high probability of acute biological effects is confirmed

Keywords: heavy metals and metalloids, bottom sediments, pollution, toxicity

УДК 556.555 (282.256.341) Резников С.А., Якунина О.В., Аджиев Р.А. Некоторые особенности в геохимическом мониторинге озера Байкал

Согласно многолетнему комплексному мониторингу на озере Байкал проведен анализ системы наблюдений в области литологии, геохимии и геоморфологии современных донных отложений озера Байкал в районах сильного антропогенного воздействия. Изучены особенности в накоплении бенз(а)пирена на полигоне в районе выпуска КОС г. Байкальска. Качественное состояние донных отложений озера постоянно используется, как важнейший критерий в оценке антропогенного загрязнения водоема.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, донные отложения, макрозообентос, обрастания, коэффициент накопления, оз. Байкал

UDC 556.555 (282.256.341) Reznikov S.A., Yakunina O.V., Adzhiev R.A. Some features in geochemical monitoring of Lake Baikal

According to the multi-year integrated monitoring on lake Baikal, an analysis of the observation system in the field of lithology, geochemistry and geomorphology of modern bottom sediments of lake Baikal in areas of strong anthropogenic impact was carried out. The features of the accumulation of Benz(a)pyrene at the landfill in the area of discharge of sewage treated effluents in the city of Baikal were studied. The qualitative state of the bottom sediments of the lake is constantly used as the most important criterion in the assessment of anthropogenic pollution of the reservoir.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, sediment, accumulation factor, Lake Baikal

УДК 556.531.4 + 556.535.8 Реутова Н.В., Дреева Ф.Р., Реутова Т.В. Особенности содержания марганца в реках горной зоны Центрального и Западного Кавказа

В данной работе мы рассмотрели закономерности изменения содержания тяжелых металлов в горных реках в связи с изменением высотной поясности на примере марганца. Определение концентраций тяжелых металлов проводили с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Было изучено содержание марганца в речных водах по руслам пяти основных рек Центрального и Западного Кавказа – Черек, Чегем, Баксан, Малка и Кубань от верховий до выхода на равнину. Было выявлено, что концентрации марганца закономерно снижаются с уменьшением высоты над уровнем моря вниз по течению горных рек; подземное питание играет значительную роль в динамике концентраций марганца в речных водах; на содержание марганца в речных водах оказывают влияние горно-обогатительные комбинаты, но не бытовые стоки городов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, горные реки

UDC 556.531.4 + 556.535.8 Reutova N.V., Dreeva F.R., Reutova T.V. Features of manganese content in rivers of the mountain zone of the Central and Western Caucasus

We studied the regularities of changes in the content of heavy metals in mountain rivers due to changes in the altitude zone on the example of manganese. Determination of heavy metal concentrations was performed using the method of atomic absorption spectrometry. The content of manganese in river waters along the beds of five main rivers of the Central and Western Caucasus – Cherek, Chegem, Baksan, Malka and Kuban was studied from the upper reaches to the plain. It was found that the concentrations of manganese decrease with a decrease in the height above sea level downstream of mountain rivers; underground nutrition plays a significant role in the dynamics of manganese concentrations in river waters; the content of manganese in river waters is influenced by mining and processing plants, but not by municipal wastewater.

Keywords: heavy metals, mountain rivers

УДК 504.45:528.88 Решетняк Н.В., Ковалева Г.Е., Сухоруков Б.Л. Оценка концентрации фикоцианина фитопланктона по данным дистанционных спектрометрических измерений

По результатам дистанционных измерений спектров коэффициентов спектральной яркости восходящего от воды излучения и аналитических определений концентрации фикоцианина фитопланктона в синхронно отобранных пробах воды за 2018-2019 гг. построена биооптическая модель оценки концентрации фикоцианина фитопланктона Нижнего Дона. Съёмки проводили современным спектрометром высокого спектрального разрешения в видимой области спектра. Использованы данные, полученные на р. Дон, начиная от г. Калача-на-Дону, включая Цимлянское водохранилище, до г. Азова. Оперативная оценка концентрации фикоцианина фитопланктона по данным дистанционной спектрометрии видимого диапазона позволяет принимать оперативные управленческие решения, связанные с бурным развитием цианобактерий в крупных водных объектах.

Ключевые слова: дистанционная спектрометрия, коэффициент спектральной яркости, фикоцианин, фитопланктон, цианобактерии, биооптическая модель, Цимлянское водохранилище, р. Дон

UDC 504.45:528.88 Reshetnyak N.V., Kovaleva G.E., Sukhorukov B.L. Estimation of the phytoplankton phycocyanin concentration by data of remote spectrometric measurements

According to the results of remote measurements of the water leaving reflectance spectra and analytical determinations of the phytoplankton phycocyanin concentration in synchronously selected water samples for 2018 – 2019 a bio-optical model of the Lower Don was built. The shooting was carried out by a modern spectrometer with a high spectral resolution in the visible region of the spectrum. We used data obtained both on the river Don, starting from the city of Kalach-on-Don, including the Tsimlyansk reservoir, up to the city of Azov. An operational assessment of the phytoplankton phycocyanin concentration based on visible spectrometry data allows you to make operational management decisions related to the rapid development of cyanobacteria in large water bodies.

Keywords: remote sensing spectrometry, reflectance, phycocyanin, phytoplankton, cyanobacteria, bio-optical model, Tsimlyansk reservoir, Don River

УДК 504.064.2 + 504.453 Романюк О. Л., Шишкина Д. Ю., Коханистая Н.В. Оценка качества поверхностных вод бассейна Нижней Волги (в пределах Волгоградской, Астраханской областей и Республики Калмыкия)

Изложены результаты исследований поверхностных вод, выполненных в 2018-2019 гг. в рамках инженерно-экологических изысканий на территории Волгоградской, Астраханской областей и Республики Калмыкия.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, микроэлементы, нефтепродукты, качество воды, бассейн реки

UDC 504.064.2 +504.453 Romanyuk O.L., Shishkina D.Y., Kohanistaya N.V. Assessment of surface water quality in the lower Volga basin (within the Volgograd, Astrakhan regions and the Republic of Kalm)

The results of surface water studies performed in 2018-2019 as part of engineering and environmental surveys in the Volgograd, Astrakhan regions and the Republic of Kalmykia are presented.

Keywords: pollutant, trace elements, mineral oils, water quality, river basin

УДК 504.45:528.88 Сухоруков Б.Л., Решетняк Н.В., Ковалева Г.Е. Представление внутриводоемных процессов по дистанционной спектрометрической информации видимого диапазона

По результатам дистанционных измерений спектров коэффициентов спектральной яркости восходящего от воды излучения и аналитических определений концентрации хлорофилла *a* фитопланктона в синхронно отобранных пробах воды за 2011-2013 гг. изучены зависимости временной изменчивости концентрации хлорофилла *a* фитопланктона и категории трофического статуса Нижнего Дона. Съёмки проводили современным спектрометром высокого спектрального разрешения в видимой области спектра на участке реки Дон, ниже г. Ростова-на-Дону. Разработана методология оперативной оценки состояния водной экосистемы по данным дистанционной спектрометрии видимого диапазона. Предложен способ оценки состояния пресноводной экосистемы, основанный на соответствии изменения формы спектров коэффициентов спектральной яркости восходящего от воды излучения изменениям во внутриводоемных процессах пресноводной экосистемы.

Ключевые слова: дистанционная спектрометрия, коэффициент спектральной яркости, хлорофилла *a*, фитопланктон, трофность, биооптическая модель, Азовское море, р. Дон

UDC 504.45:528.88 Sukhorukov B.L., Reshetnyak N.V., Kovaleva G.E. Representation of inland water processes using the remote spectrometric information in the visible range

According to the results of remote measurements of the water leaving reflectance spectra and analytical determinations of the phytoplankton chlorophyll *a* concentration in synchronously selected water samples for 2011-2013, the dependences of the temporal variability of the phytoplankton chlorophyll *a* concentration and the categories of trophic status of the Lower Don were studied.. The shooting was carried out by a modern spectrometer with a high spectral resolution in the visible region of the spectrum. The data obtained on Don river, below the city of Rostov-on-Don. A methodology has been developed for the operational assessment of the state of the aquatic ecosystem according to the visible spectrometry data. A method for assessing the state of a freshwater ecosystem based on the correspondence between the changes in the spectral shape of the water leaving reflectance and the changes in the intra-water processes of the freshwater ecosystem is proposed.

Keywords: remote sensing spectrometry, reflectance, chlorophyll *a*, phytoplankton, trophic state, bio-optical model, Azov Sea, Don River

УДК 504.054 (282.256.341) Тезикова Н.Б., Матвеев А.А. Вынос взвешенных и загрязняющих веществ с водным стоком р. Селенга по современным данным Росгидромета

В работе приводится оценка выноса взвешенных, органических, легко-окисляемых органических веществ, нефтепродуктов, детергентов, жиров, летучих фенолов с водным стоком р. Селенга по современным результатам наблюдений Росгидромета. Выявлено критическое значение годового водного стока р. Селенга – 15,0 км³, при котором внос в природные среды речной дельты нефтепродуктов, относящихся к классу 3 – опасные, в условиях устойчивого влияния антропогенного фактора может быть преимущественным относительно котловины оз. Байкал.

Ключевые слова: река Селенга, водный сток, взвешенные вещества, нефтепродукты, вынос химических веществ, озеро Байкал

UDC 504.054 (282.256.341) Tezikova N. B., Matveev A.A. Removal of suspended and contaminated substances with water running of the Selenga river according to modern Roshydromet data

The paper presents the evaluation of the removal of suspended, organic, easily-oxidizable organic substances, oil products, detergents, fats, volatile phenols from water runoff of the Selenga river in modern observations of Roshydromet. The critical value of the annual water flow of the Selenga river – 15.0 km³, at which the introduction of petroleum products belonging to class 3 – dangerous into the natural environment of the river Delta can be maximum under the conditions of stable anthropogenic influence.

Keywords: Selenga river, suspended substances, oil products, removal of chemicals, lake Baikal

УДК 504.5:353.2(470+571)"20" Черногаева Г.М., Гусев С.И., Малеванов Ю.А. Галушин Д.А., Жадановская Е.А., Журавлева Л.Р. Качество поверхностных вод на урбанизированных территориях субъектов Российской Федерации

Больше 75 % населения РФ проживает на урбанизированных территориях, на которых выбросами и сбросами промышленных предприятий, жилищно-коммунальных хозяйств и автотранспорта загрязняются практически все природные среды. В данной работе рассматриваются аспекты негативного воздействия урбанизации (процесс, который имеет тенденцию к росту) на

ресурсы и качество поверхностных вод. Анализируются среднесуточные значения водных ресурсов в субъектах и их тенденции за последние годы в связи с изменением климата. Приводятся основные показатели, характеризующие охрану и использование водных ресурсов. Проведено ранжирование субъектов по количеству случаев высокого и экстремально высокого загрязнения водных ресурсов.

Ключевые слова: субъекты РФ, поверхностные воды, урбанизированные территории, использование и загрязнение водных ресурсов

UDC 504.5:353.2(470+571)"20" Chernogaeva G.M., Gusev S.I., Malevanov Yu.A. Galushin D.A., Zhadanovskaya E.A., Zhuravleva L.R. Surface water quality within the urban lands of the Russian Federation constituent entities

More than 75 % of the population resides in urban lands, where virtually every natural environment is contaminated by industrial enterprises, public utilities, motor transport, and recreation facilities. The paper discusses the dimensions of urbanization (being a constantly developing process) adverse impact on surface water resources. Long-run annual averages of water resources in constituent entities of Russia and their trends in relation to climate changes are analyzed. The main indicators are given, characterizing water resources protection and utilization, as well as ranking of the constituent entities according to the presence of high and extremely-high water resources pollution cases.

Keywords: constituent entities of the Russian Federation, surface water, Urban Lands, water resources utilization and pollution

7. Моделирование внутриводоемных процессов.

УДК 504.45.054:058 Кузнецов А.Н., Рязанцева И.А., Фабри Леандр Элиан, Кузнецова Е.В.

Естественная трансформация нефтяного загрязнения на побережьях Черного и Азовского морей в районах интенсивного судоходства: эмпирико-статистическое моделирование и картографирование

В работе анализируются результаты многолетних наблюдений за динамикой естественной трансформации нефтяного загрязнения на побережьях Черного и Азовского морей в районах интенсивного судоходства. Показано, что со временем под действием процессов выветривания на загрязненных побережьях происходит экспоненциальное уменьшение не только количества и размеров нефтяных slickов, но и соотношения между содержанием относительно лабильных углеводородов и консервативных смолистых компонентов в их составе. Причем константа скорости этого процесса варьирует в достаточно широких пределах ($3,1 \cdot 10^{-3}$ - $16,4 \cdot 10^{-3}$) в зависимости от географических условий. Разработана эмпирико-статистическая модель, позволяющую на основе сведений о ключевых природных факторах этого процесса ранжировать и картографировать побережья по их способности к самоочищению.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, мазут, трансформация, морское побережье, Черное море, Азовское море, Керченский пролив

UDC 504.45.054:058 Kuznetsov A.N., Ryazantseva I.A., Fabri Léandre Elian, Kuznetsova E.V.

Natural transformation of oil pollution on the coasts of the Black Sea and the Sea of Azov in the areas of intensive navigation: empirical statistical modeling and mapping

The paper examines the results of long-term observations of the dynamics of oil pollution natural transformation on the coasts of the Black Sea and the Sea of Azov in two areas of intensive navigation. It is shown that over time under the influence of natural factors of attenuation the oil slicks stranded ashore undergo an exponential decrease of their quantity and size, as well as the ratio between relatively labile hydrocarbons and conservative asphaltic components in their composition. The rate constant of the process varies considerably (from $9,4 \cdot 10^{-3}$ to $47,1 \cdot 10^{-3}$) depending mainly on the geographical conditions. An empirical statistical model is developed on the base of this data and the information on the principal natural factors of attenuation. This model makes it possible to classify and to map seacoasts according to their ability to degrade oil pollution.

Keywords: Oil pollution, fuel oil, transformation, seacoast, Black Sea, Sea of Azov, Kerch Strait

8. Современные технологии сбора, обработки и представления информации о качестве воды, загрязненности донных отложений.

УДК 556.535.8504.504.45 Емельянова В.П., Сказик А.И. Развитие работ по обеспечению автоматизированной обработки гидрохимических данных

Подготовлен новый комплекс программ по блокам алгоритмов; разработана новая формула расчета индекса загрязненности воды; усовершенствована процедура выделения критических показателей загрязненности воды; введены существенные изменения в процедуру расчета УКИЗВ

Ключевые слова: усовершенствованный метод, блок алгоритмов, технология оценки, качество воды, химический состав, интегральная оценка, критический показатель, высокое загрязнение

UDC 556.535.8504.504.45 Emelyanova V.P., Skazik A.I. Development of works to ensure automated processing of hydrochemical data

Prepared a new set of programs by blocks algorithms; developed a new formula for calculating the index of water pollution; improved the procedure of the selection of critical indicators of water pollution; introduced significant changes in the calculation procedure UKIZV

Keywords; advanced method, block of algorithms, assessment technology, water quality, chemical composition, integrated assessment, critical indicator, high pollution

УДК 504.4.54 Иваник В.М., Селютин Е.Л. Нефтяное и солевое загрязнение природных вод в районах развития нефтегазовых промыслов

В статье рассматриваются особенности двух основных видов загрязнения природных вод в районах развития нефтепромыслов – нефтяного (загрязнение нефтью и нефтепродуктами) и солевого (загрязнение высокоминерализованными водами). В числе основных источников загрязнения особое внимание уделено характерному для данного вида антропогенного воздействия поступлению загрязняющих веществ в водные объекты от основных производственных объектов с неорганизованным (диффузным) стоком.

Ключевые слова: природные воды, неорганизованный (диффузный) сток, донные отложения, нефтяное загрязнение, солевое загрязнение

UDC 504.4.54 Ivanik V.M., Seljutina E.L. Oil and salt pollution of natural water in areas of oil and gas field development

The subject of the article is the analysis of two main types of the natural waters pollution in the oil-extracting fields – the oil pollution (oil and the oil products) and the salt pollution (by the highly mineralized waters). Among the main pollution sources a special attention is given to the pollution coming into the water objects from the basic industrial facilities having non-organized (diffused) drain water, that is typical for this sort of the human activity

Keywords: natural waters, unorganized diffuse runoff, bottom sediments, oil pollution, salt pollution

УДК 556.088:005.6 Назарова А.А., Гончарова Т.О., Селютин Е.Л. Развитие системы контроля качества измерений показателей состава воды в лабораториях Росгидромета

В работе описана система контроля качества измерений показателей состава воды, обеспечивающая получение достоверной гидрохимической информации с гарантированной погрешностью. Представлен опыт внедрения системы контроля качества измерений в лабораториях Росгидромета и их соответствие международным требованиям. Приведены статистические оценки качества измерений в лабораториях Росгидромета за 2015-2019 годы.

Ключевые слова: Гарантии качества измерений, оперативный контроль погрешности, контроль пробоотбора, внешний контроль, контроль стабильности результатов измерений, оценка качества измерений

UDC 556.088:005.6 Nazarova A.A., Goncharova T.O., Selyutina E.L. Development of water composition measurement quality control system in laboratories of Roshydromet

The paper describes a quality control system for measuring water composition indicators, which provides reliable hydrochemical information with a guaranteed error. The experience of implementing a measurement quality control system in the laboratories of Roshydromet and their compliance with international requirements is presented. Statistical estimates of the quality of measurements in the laboratories of Roshydromet for 2015-2019 are given.

Keywords: Measurement quality assurance, operational error control, sampling control, external control, measurement stability control, measurement quality assessment