

## ВЛИЯНИЕ РЕКИ РАЗДОЛЬНОЙ НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОД АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)<sup>1</sup>

© 2011 г. Т. А. Михайлик, П. Я. Тищенко, А. М. Колтунов, П. П. Тищенко, М. Г. Швецова

*Тихоокеанский океанологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук  
690041 Владивосток, ул. Балтийская, 43*

Поступила в редакцию 04.03.2010 г.

Исследована сезонная изменчивость биогенных веществ (нитратов, нитритов, аммония, фосфатов, силикатов), растворенного кислорода, растворенного органического вещества, хлорофилла, гумуса и взвешенного вещества на восьми станциях р. Раздольной. Из сезонной изменчивости установлены локальные источники загрязнения речных вод биогенными веществами. Рассчитаны годовые и ежедневные потоки биогенных веществ, поставляемых р. Раздольной в Амурский зал. Показано, что наибольший вклад в потоки биогенных веществ оказывает диффузный источник загрязнения — сельскохозяйственные поля в долине реки. Сделано предположение, что обнаруженная авторами обширная гипоксия придонных вод Амурского зал. летом 2007 и 2008 г. обусловлена, главным образом, паводками на р. Раздольной, создающими благоприятные условия для цветения вод Амурского зал. в летний сезон. Биомасса от умершего фитопланктона, подвергаясь микробиологическому разложению, создает при окислении отмершей биомассы гипоксию придонных вод в заливе.

*Ключевые слова:* гипоксия, евтрофирование, Амурский залив, река Раздольная.

Реки — связующее звено между сушей и морем. Хозяйственная деятельность человека на суше, главным образом, определяет экологическое состояние рек. От состояния рек зависят интенсивность и направленность биогеохимических процессов в прибрежных и эстуарных акваториях. Как правило, развитие сельского хозяйства, урбанизация населения, лесные пожары и уменьшение растительного покрова суши приводят к евтрофированию речных вод и приемных бассейнов (эстуариев). Небольшое евтрофирование прибрежных акваторий приводит к росту первичной продукции и, соответственно, рыбных запасов. Такая направленность биогеохимических процессов приветствовалась в 1970-х гг. [25]. Однако те же процессы (евтрофирование и рост первичной продукции), но более интенсивные, могут приводить к гипоксии и аноксии прибрежных акваторий. К сожалению, для последних двух десятилетий характерна именно такая тенденция в изменениях экосистем прибрежных акваторий Мирового океана [26].

Амурский зал. (Японское море), на берегу которого стоит г. Владивосток, не избежал общей печальной участи прибрежных бассейнов — его придонные воды в летний сезон испытывают острый дефицит кислорода. В августе 2007 г. была установлена гипоксия придонных вод для обширной акватории Амурского зал. [17]. Концентрация кислоро-

да в придонных водах в некоторых местах была <5 мкмоль/кг (1.5% насыщения кислородом воздуха). Было высказано предположение, что причина гипоксии придонных вод обусловлена сочетанием нескольких факторов: евтрофированием Амурского зал. речными водами и бытовыми стоками городов Уссурийска и Владивостока, обеспечивающим высокую продукцию фитопланктона, повышением мутности за счет терригенного стока, ослабляющим солнечную радиацию в толще вод, и слабым вертикальным и горизонтальным перемешиванием вод в летний период. Также было высказано предположение относительно того, что наиболее важную роль в евтрофировании вод Амурского зал. играет р. Раздольная, которая впадает в северную часть залива.

В настоящее время в литературе имеются весьма скудные и противоречивые сведения о концентрациях биогенных веществ (БВ) р. Раздольной [1, 19, 20], несмотря на то, что Приморское Управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ПУГМС) осуществляет систематические измерения гидрохимических параметров реки. Опубликованные в литературе данные получены по измерениям, главным образом, конца XX в., а катастрофические изменения экосистемы Амурского зал. происходят в настоящее время. Эти изменения побудили авторов статьи к исследованию гидрохимических параметров р. Раздольной. Ниже приводятся результаты гидрохимических исследований и обсуждается влияние р. Раздольной на экосистему Амурского зал.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-05-00696-а).

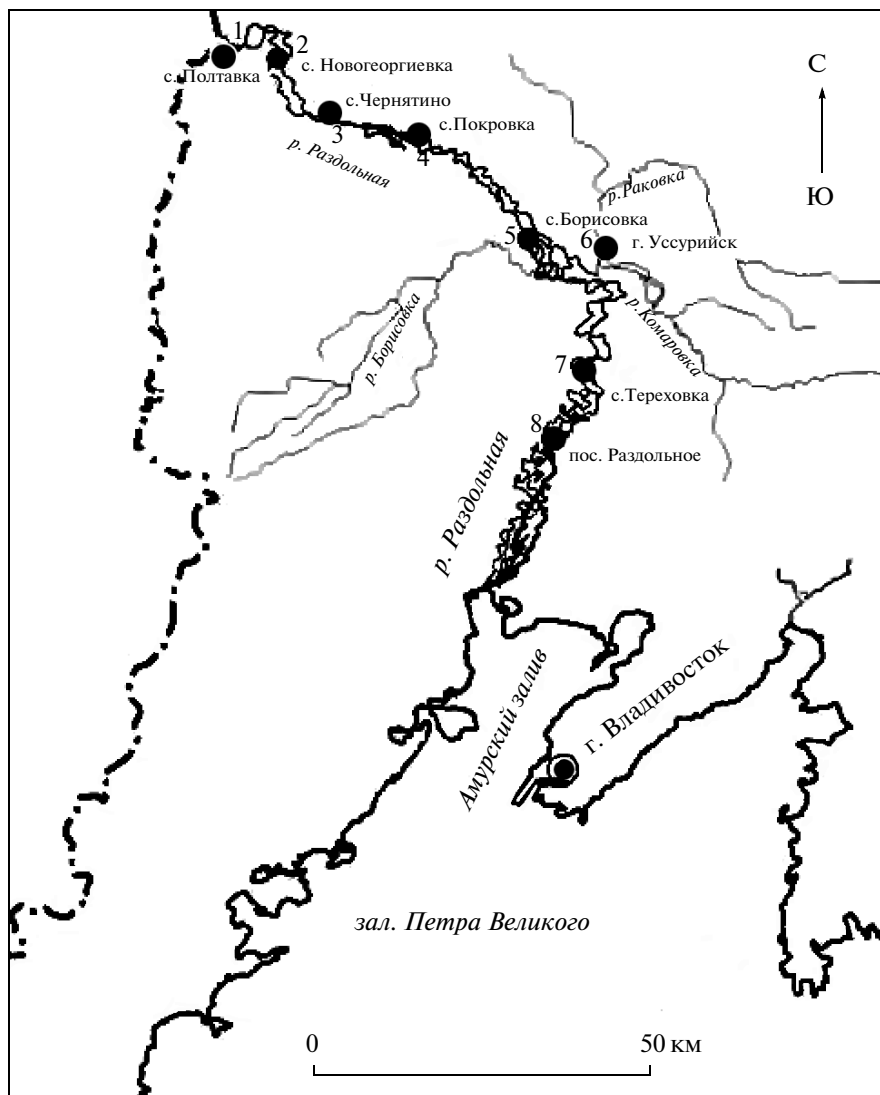


Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб воды на гидрохимические параметры.

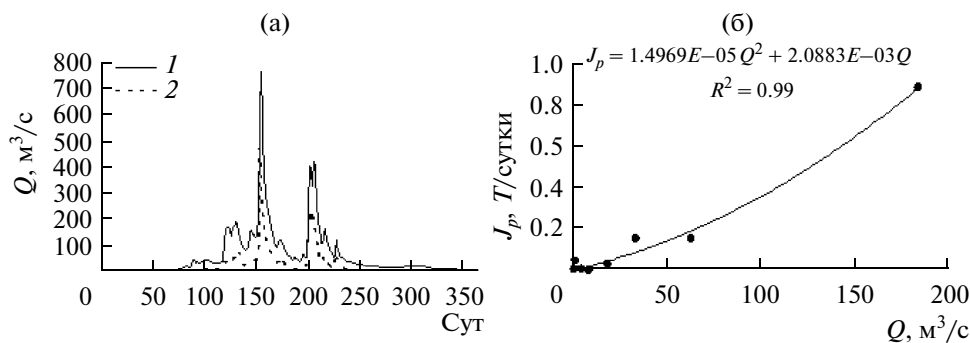
## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Р. Раздольная (Суйфун) начинается на территории Китая (северная Маньчжурия) рекой Та-деэзахе, истоки которой берут начало с нагорья Тио-бошань на  $43^{\circ}25'$  с.ш. и  $130^{\circ}24'$  в.д. и впадает в р. Та-Суйфун. После слияния этих двух рек Суйфун (без Та) течет в северо-восточном направлении, приняв приток Ларгоу слева, река изменяет направление течения на юго-восточное и входит в пределы РФ вблизи с. Полтавка [3]. Карта-схема реки показана на рис. 1. Здесь же отмечены места расположения станций съемки, выполненной с февраля по октябрь 2008 г. Площадь водосбора р. Раздольной на территории России составляет  $7300 \text{ км}^2$ , протяженность на этом участке равна 192 км. При среднемноголетнем расходе реки, равном  $72 \text{ м}^3/\text{с}$ , соответствующий среднегодовой объем водного стока будет составлять  $2.27 \text{ км}^3$  [3]. Однако из-за муссонного

климата расход реки существенно зависит от сезона. Как правило, максимальный расход наблюдается летом (рис. 2а).

Пробы воды отбирались с помощью 5-л батометра Нискина. В пробах определялись концентрации  $\text{O}_2$ , главных БВ (силикаты, фосфаты, нитриты, нитраты и аммоний), гумусового вещества (ГВ), Хл "а", содержание взвешенного вещества и растворенного органического углерода (РОВ), а также общей щелочности. Образцы воды в тот же день доставлялись в лабораторию, где проводились измерения ее параметров. Ниже кратко даны методики измерений этих параметров.

**Растворенный кислород.** Растворенный кислород определяли модифицированным методом Винклера [22]. Точка эквивалентности в используемом приборе определяется из результатов непрерывного фотоколориметрирования во время титрования при



**Рис. 2.** Расход воды р. Раздольной в 2008 г. (а) на гидропостах у сел Тереховка 1 и Новогеоргиевка 2 (данные о расходе воды р. Раздольной предоставлены ПУГМС); зависимость величины потока фосфатов от расхода р. Раздольной в 2008 г. (б).

длине волны 350–365 нм с последующей обработкой на ПК. Таким образом, проба титровалась без вмешательства человека, что повышало воспроизводимость измерений и устраняло субъективный фактор. Авторами была использована аппаратура Скриппсовского института океанографии (США), которая включала в себя микробюретки Brinkman/Dosimate-665, фотоколориметр и ПК. В бюретках использовались шприцы на 1 мл для титрования  $O_2$  и на 10 мл – для калибровки тиосульфата. Управление бюреткой для титрования, снятие показаний с фотоколориметра и бюретки происходило с помощью компьютера через многоканальную карту I/O (PCL-812) и считывающего терминала. Точность метода составляла  $\pm 0.005$  мл/л [22].

**Фосфаты.** Сумму фосфатов, которую обозначали  $PO_4^{3-}$ , измеряли по методу Морфи–Райли в модификации Сугавары, в котором используется реакция образования фосфорномолибденового комплекса с последующим его восстановлением до окрашенного в голубой цвет соединения [9]. В пробу воды объемом 20 мл добавляли 1.6 мл смешанного раствора (100 мл 0.3%-ного раствора молибдата аммония, 250 мл 5 N серной кислоты и 50 мл 0.136%-ного раствора сурьмяновиннокислого калия). Пробу хорошо перемешивали, после чего добавляли 0.5 мл 4.2%-ной аскорбиновой кислоты и вновь перемешивали. Окрашенный раствор фотометрировали через 20 мин на фотоколориметре КФК-3 при длине волны 870 нм в кювете длиной 50 мм. Расчет концентрации фосфатов  $C$  проводили по уравнению  $C = 10.4D$ , где  $D$  – оптическая плотность окрашенной пробы морской воды при 870 нм. Ошибка данного метода составляет от 2 до 6% в зависимости от концентрации фосфатов в пробе [9].

**Силикаты.** Сумму силикатов, которую обозначали  $SiO_3^{2-}$ , измеряли фотоколориметрическим методом. Этот метод основан на способности кремневой кислоты при взаимодействии с молибденовокислым аммонием образовывать комплексное соединение, окрашенное в желтый цвет, которое в даль-

нейшем под воздействием восстановителей может быть переведено в восстановленный комплекс голубого цвета. В обоих случаях интенсивность окрашивания пропорциональна концентрации силикатов в воде [9]. В отобранные в полиэтиленовую посуду пробы объемом 20 мл добавляли 0.5 мл смешанного молибденовокислого раствора (100 мл 7.2 N серной кислоты, 100 мл 0.16 N гептамолибдата аммония) и перемешивали. Через 5–8 мин добавляли 0.5 мл 0.7 N щавелевой кислоты и вновь перемешивали. Получали окрашенный в желтый цвет раствор. Для окрашивания в синий цвет дополнительно добавляли 0.5 мл 0.1 N аскорбиновой кислоты. Фотометрировали через 60 мин при длине волны 870 нм на КФК-3. Ошибка данного метода составляет от 2 до 6% в зависимости от концентрации кремния в растворе [9].

**Нитриты.** Нитриты измеряли методом Грисса в модификации Бендшнайдера–Робинсона (раскрашивающие реактивы – сульфаниламид и нафтилэтилендиамин) [13]. Измерения выполнялись на электрофотоколориметре КФК-2МП при длине волны 540 нм относительно дистиллированной воды в кювете длиной 20 мм. Чувствительность метода составляет  $\pm 0.01$  мкмоль/л.

**Нитраты** также измеряли методом Грисса в модификации Бендшнайдера–Робинсона (раскрашивающие реактивы – сульфаниламид и нафтилэтилендиамин) [13]. Для восстановления нитратов использовалась батарея из четырех медно-кадмиевых редукторов. Стабильность работы редукторов контролировалась ежедневно при пропускании градуировочного раствора ( $[NO_3^-] = 20$  мкм/л). Калибровка определения нитратов выполнялась в начале и в конце экспедиции. Расчет концентраций нитратов выполнялся по уравнениям второго порядка. Измерения проводились на электрофотоколориметре КФК-2МП при длине волны 540 нм относительно дистиллированной воды (кювета 5 мм). Чувствительность метода составляет  $\pm 0.01$  мкмоль/л.

**Аммоний.** Аммоний измеряли индофенольным методом по Сэджи–Солорзано [9, 13]. Отбор проб проводился прямо из полиэтиленовых бутылок в цилиндры Несслера. Оптическую плотность индофенола измеряли на электрофотоколориметре КФК-3 относительно дистиллированной воды при длине волны 630 нм в кювете с  $L = 5$  мм. При расчетах учитывали поправку на загрязнение реактивов, которую определяли колориметрированием специально приготовленной безаммиачной воды. Чувствительность метода составляет  $\pm 0.01$  мкмоль/л.

**Хл “а”.** Пробы воды фильтровались на воронках с диаметром фильтров 35 мм и размером пор 0.4 мкм. Фильтрация проводилась в лаборатории под давлением 1.3 м водного столба. Хл “а” из фильтров экстрагировали 5 мл 90%-ного ацетона. Концентрацию Хл “а” измеряли спектрофотометрическим методом [7] на спектрофотометре Shimadzu модели UV-1650 РС. При измерениях записывался спектр поглощения экстракта в диапазоне длин волн 400–750 нм. Для расчетов использовали величину оптической плотности в максимуме при длине волны 664 нм. Концентрацию Хл “а”  $C_{хл}$  рассчитывали по упрощенной формуле

$$C_{хл} = 11.3 D_{664} V_{ac} / V_{sw}. \quad (1)$$

Здесь  $D_{664}$  – оптическая плотность при длине волны 664 нм,  $V_{ac}$  – объем ацетонового экстракта,  $V_{sw}$  – объем отфильтрованной пробы морской воды. Ошибка метода  $\sim 10\%$ .

**Гумусовые вещества (ГВ)** определяли спектрофотометрическим методом. В образцах проб измерялась оптическая плотность при длине волны 254 нм на спектрофотометре модели UV-1650 РС фирмы Shimadzu [15]. Воспроизводимость данного метода оценивалась авторами в 2%.

**Органический углерод  $C_{орг}$**  определяли методом бихроматного сжигания, подробно описанного в работе [14].

**Взвешенное вещество (ВВ).** Пробы воды отбирали в тщательно отмытую пластиковую посуду объемом 1 л. Стекловолоконные фильтры “Ватман” (диаметр фильтра 47 мм, размер пор 0.7 мкм) предварительно высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при 60°C. Фильтрация проводилась в лаборатории под давлением 1.3 м водного столба. После этого фильтры помещали в чашку Петри и вновь сушили до постоянного веса в сушильном шкафу при 60°C. По разнице веса фильтров до и после фильтрации рассчитывалась концентрация ВВ.

**Щелочность** измеряли прямым титрованием в открытой ячейке соляной кислотой (0.02 N) со смешанным индикатором (метиловый красный + метиленовый голубой) [2]. Титр устанавливали по стандартному раствору соды, приготовленному весовым способом с учетом поправки на вес в вакууме. Титрование осуществляли бюреткой Brink-

man/Dosimate-665. Воспроизводимость титрования составила  $\pm 0.004$  ммоль/кг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ

Гидрохимические параметры р. Раздольной для восьми станций представлены на рис. 3, 4. Каждый из параметров изменяется в широких пределах в зависимости от места отбора проб, но в большей степени от сезона. Причины такой изменчивости будут рассмотрены ниже, здесь же отметим основные закономерности изменения параметров. Концентрации аммонийного N для зимнего периода согласуются с результатами работы [20] и на порядок ниже концентраций, обнаруженных вблизи г. Уссурийска в зимний сезон [19]. Для других сезонов доминирующая неорганическая форма N – нитрат-ионы, за исключением станции у с. Раздольное, где в июле концентрации нитратного и аммонийного N были близки друг другу и составляли  $\sim 50$  мкмоль/л, что согласуется с ранее опубликованными данными по стоку этих форм N в Амурский зал. в летний сезон [1]. Максимальные концентрации нитритов наблюдались в зимний сезон, однако, их вклад в общее содержание неорганических форм N был невелик. Максимальное содержание фосфатов наблюдалось в зимний сезон у границы с Китаем (3 мкмоль/л) и на ст. 7 у с. Тереховка ( $\sim 9$  мкмоль/л). Высокие концентрации силикатов ( $\sim 250$  мкмоль/л) характерны для зимнего сезона, а также для летнего, в период паводка (рис. 3, 4). Максимальные концентрации РОВ характерны для весеннего периода (к сожалению, этот параметр не измерялся зимой), а максимальное содержание ГВ приходится на лето, в период паводка (рис. 4). В паводковый период, как это и ожидается, речные воды содержат максимальные количества ВВ (рис. 3). Концентрации растворенного кислорода мало зависят от расположения станций, за исключением ст. 8 в зимний сезон, где наблюдалась чрезвычайно высокая концентрация ( $> 18$  мг/л) – абсолютный рекорд в авторских многолетних исследованиях гидрохимии природных вод. Неравномерные концентрации Хл “а” наблюдались от станции к станции и от сезона к сезону. Тем не менее, просматривается тенденция к увеличению концентраций Хл “а” в направлении от Китая к морю (рис. 4).

Из полученных измерений концентраций и данных о ежедневной величине расхода реки авторами были рассчитаны потоки вещества для станций 2 и 7 (села Новогеоргиевка и Тереховка) по формуле

$$J_i = Q C_i. \quad (2)$$

Здесь  $Q$  – расход реки, м<sup>3</sup>/с;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го элемента. Величины потоков исследуемых веществ почти линейно зависели от расхода реки (например,

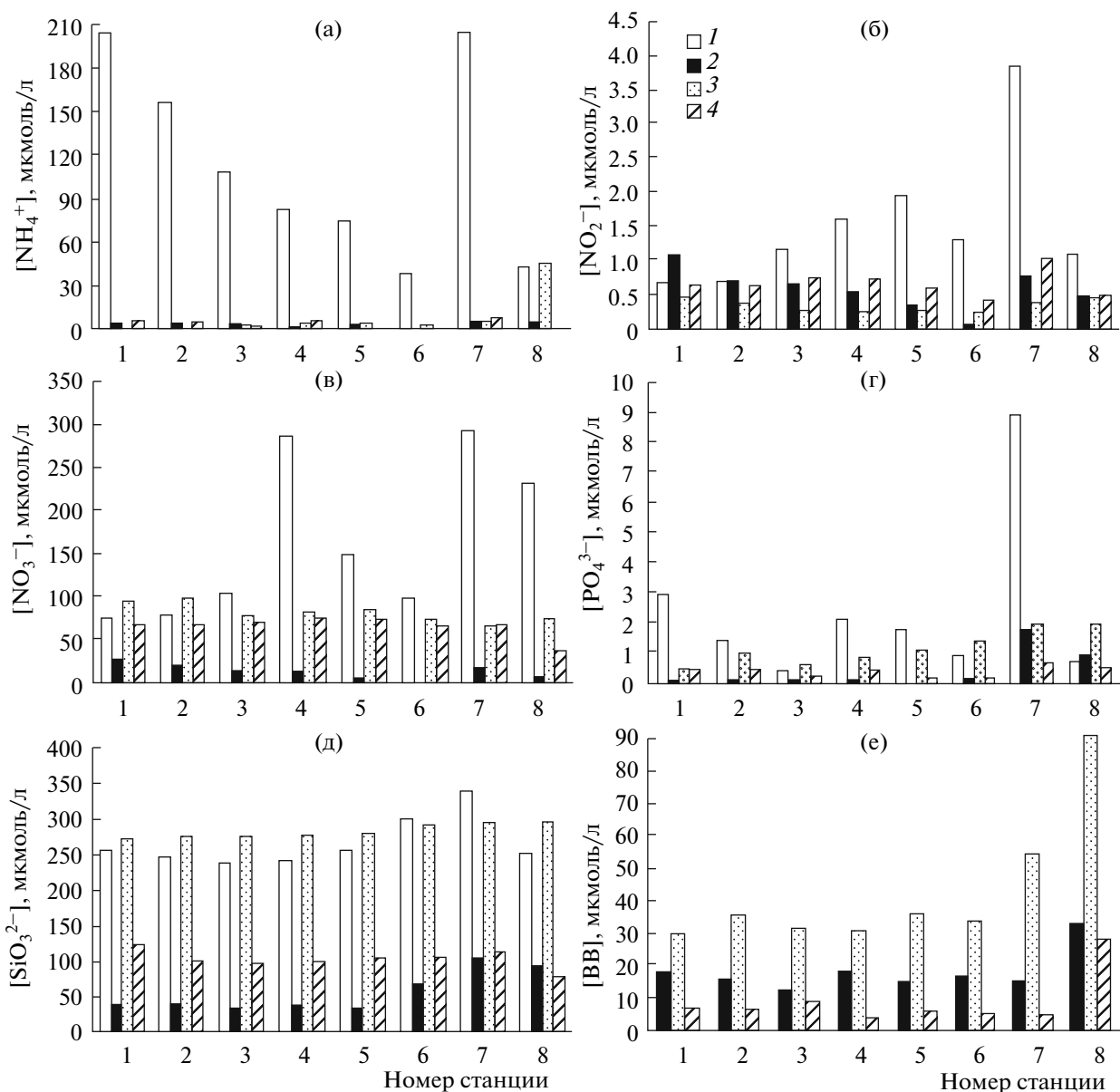


Рис. 3. Концентрации ионов аммония (а), нитритов (б), нитратов (в), фосфатов (г), силикатов (д), ВВ (е) на разных станциях в разные сезоны. Здесь и на рис. 4 1 – февраль, 2 – апрель, 3 – июль, 4 – октябрь.

рис. 2б). Методом наименьших квадратов находилась зависимость потока вещества от расхода реки

$$J_i/T \text{ сут}^{-1} = a_i Q + b_i Q^2. \quad (3)$$

Таблица 1. Эмпирические коэффициенты уравнения (3) для расчета потоков исследуемых веществ, т/сут, в зависимости от расхода реки,  $\text{м}^3/\text{с}$

Вещества	N	P	Si	ВВ	$C_{\text{орг}}$	ГВ
$a_i 100$	9.37	0.21	44.4	145.8	62.5	55.4
$b_i 10000$	-0.55	0.15	14.6	175.0	-0.60	18.4

Эмпирические коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$  для исследуемых веществ даны в табл. 1. Зависимость (3) позволяла рассчитать величину потока веществ при известном расходе реки. Был известен ежедневный расход реки, поэтому с помощью коэффициентов в табл. 1 были рассчитаны потоки ВВ у с. Тереховка в зависимости от календарных дней 2008 г. (рис. 5). С. Тереховка находится в 50 км от устья р. Раздольной, и на этом расстоянии нет крупных притоков, поэтому рассчитанные потоки можно рассматривать как скорость поступления вещества в Амурский зал. В табл. 2 приведены потоки веществ в Амурский зал. на момент отбора проб.

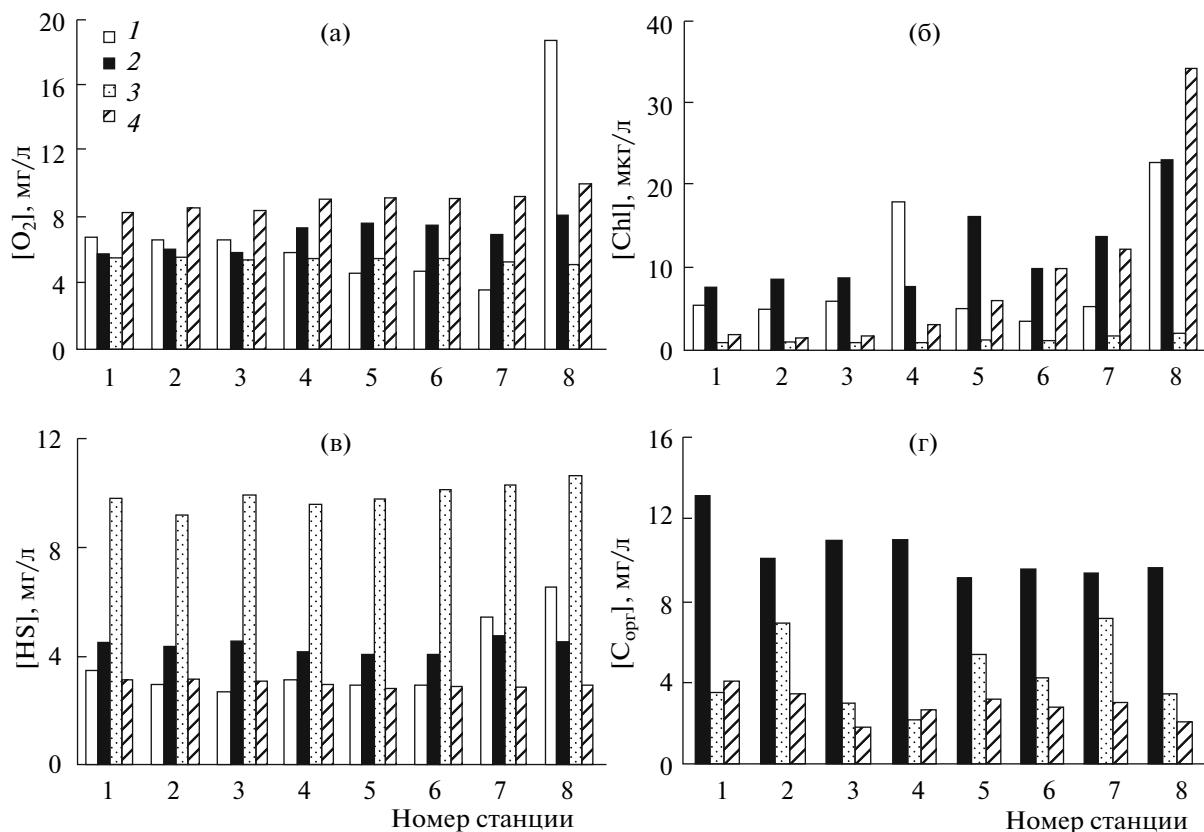


Рис. 4. Концентрации растворенного кислорода (а), Хл “а” (б), ГВ (в) и растворенного  $C_{орг}$  (г) на разных станциях в разные сезоны.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Гидрохимическое состояние реки

На основе пространственной и сезонной изменчивости гидрохимических параметров авторы попытались установить роль наиболее значимых факторов, определяющих гидрохимическое состояние р. Раздольной и, в первую очередь, концентрации БВ.

Влияние природных факторов на содержание биогенных элементов в реках подробно обсуждалась в [21, 28]. Минеральные формы БВ иммобилизуются из почвенных и грунтовых вод при образовании (фотосинтезе) растительного покрова суши и обратно возвращаются в природную среду при бак-

териальном разложении органического вещества (ОВ). Очевидно, что наиболее значимый фактор, влияющий на скорости этих двух разнонаправленных процессов, и, соответственно, на концентрации БВ в подземных и поверхностных водах, в том числе и речных, — климат. Для каждой климатической зоны в [28] были установлены “природные” концентрации БВ. В соответствии с принятой классификацией, р. Раздольная, на взгляд авторов, скорее всего относится к “таежному” климату, для которого “природные” концентрации РОВ, ионов аммония, нитритов, нитратов и фосфатов равны соответственно 0,48, 1,1, 0,11, 8,9 и 0,40 мкмоль/л [28]. Концентрация силикатов определяется скоростью выветривания пород, которая зависит, глав-

Таблица 2. Скорость поступления веществ (неорганических форм P, Si, N, ГВ,  $C_{орг}$ , ВВ, Хл “а”) в Амурский зал., т/сут (здесь и в табл. 3 прочерк — отсутствие данных)

Месяц	День	P	Si	N	ГВ	$C_{орг}$	ВВ	Хл “а” 1000
Февраль	13	0.04	1.55	1.14	0.9	—	—	0.85
Апрель	23	0.16	8.56	0.85	14.2	27.5	42.89	40.25
Июль	28	0.89	130.39	15.26	163.4	112.94	858.47	27.18
Октябрь	29	0.03	5.02	1.62	4.7	4.79	7.22	19.84

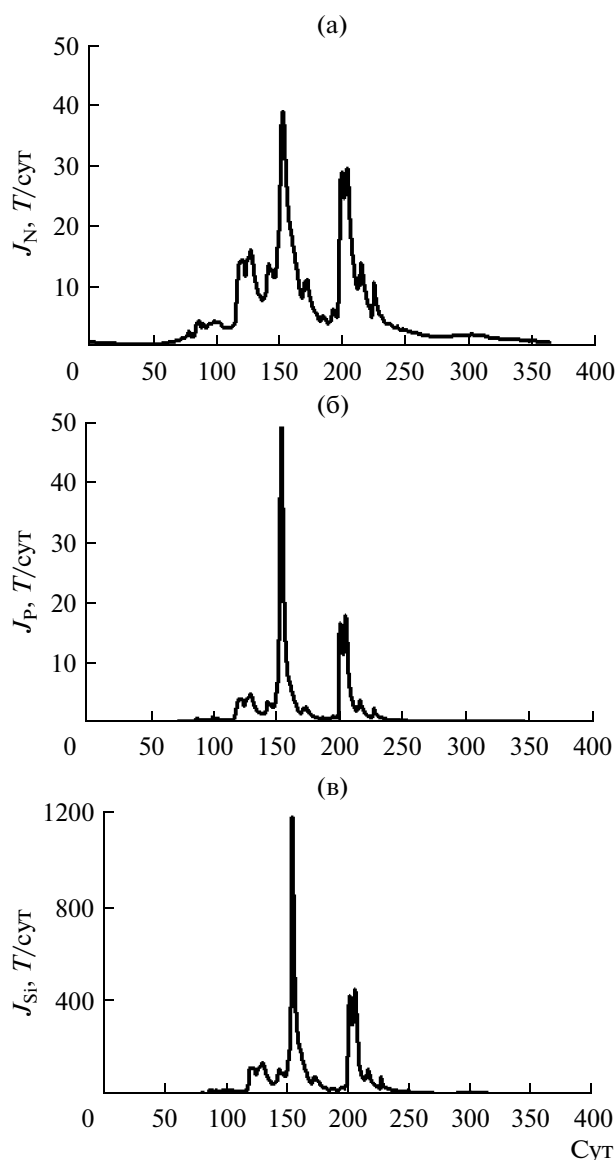


Рис. 5. Потoki неорганических форм БВ у с. Тереховка в 2008 г. а – N, б – P, в – Si.

ным образом, от температуры и типа пород и находится в диапазоне 0.18–0.4 мкмоль/л для температур 0–25°C [21]. Несмотря на высокую неопределенность в оценках “природных” концентраций БВ, авторы вправе констатировать, что сопоставление “природных” концентраций РОВ и БВ с реально наблюдаемыми концентрациями указывает на то, что р. Раздольная находится под мощным антропогенным воздействием.

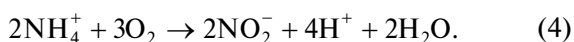
Обычно классифицируются два типа источника поступления БВ, обусловленных антропогенным воздействием, – диффузный и локальный [21, 28]. К диффузным источникам относятся атмосферные осадки, поверхностные и грунтовые воды. На взгляд авторов статьи, один из способов разделения

двух типов источников – сезонная изменчивость гидрохимического состояния реки. В период паводков (в данном случае в июле) следовало бы ожидать понижение концентраций всех компонентов речной воды, быть может, за исключением концентрации БВ, если отсутствуют диффузные источники загрязнения. Увеличение концентрации БВ в период паводков обусловлено, главным образом, увеличением скорости течения реки, не позволяющей частицам седиментироваться. В паводковый период наблюдаются высокие концентрации силикатов, нитратов, фосфатов и ГВ, в то же время концентрации Хл “а” для данного состояния реки самые низкие (рис. 3, 4). У авторов нет данных о роли атмосферных осадков в качестве диффузного источника БВ на исследуемой территории. Для чистых районов северного полушария средние концентрации нитратов, нитритов, аммония и фосфатов в дождевой воде равны 14, 0.9, 43 и 0.23 мкмоль/л соответственно [30]. Эти значения указывают на необходимость исследования роли атмосферных источников, которая может оказаться существенной в связи с локальными загрязнениями атмосферы. Не исключая роль атмосферных источников загрязнения, авторы полагают, что сельскохозяйственные поля – главный диффузный источник поступления БВ в р. Раздольную в паводковый период. Известно, что на китайской территории в бассейне реки находятся рисовые чеки, а между российскими с. Полтавка и г. Уссурийском ведется интенсивное сельское хозяйство, главным образом – китайскими арендаторами.

Из совокупности всех результатов следует, что дожди в летний сезон смывают с сельскохозяйственных полей внесенные избыточные удобрения, ГВ и продукты минерализации одноклеточных водорослей (главным образом – диатомовых [11]). Авторы объясняют высокие концентрации силикатов, в первую очередь, минерализацией диатомей, а не химическим выветриванием силикатных минералов, поскольку последнее должно приводить к увеличению щелочности, а для июля наблюдалось самое низкое ее содержание (0.5–0.7 ммоль/кг). Высокие концентрации БВ ограничивают фотосинтез в реке, поэтому для этого периода характерны низкие содержания Хл “а”. Однако в весенний период на всех станциях наблюдались высокие концентрации Хл “а” и самые высокие концентрации РОВ (рис. 3). Очевидно, что это – результат фотосинтетической активности, которая приводит к уменьшению концентраций биогенных элементов. Содержание силикатов, нитратов, фосфатов в этот сезон минимально, так как эти соединения посредством фотосинтеза иммобилизуются в ОВ. В осенний сезон, перед ледоставом концентрации  $O_2$  максимальны благодаря осеннему охлаждению воды и, в связи с этим, увеличению растворимости газов. В этот сезон наблюдается достаточно высокая фото-

синтетическая активность. Отчасти это связано, по-видимому, с низкой концентрацией ВВ.

Локальные источники поступления БВ наиболее отчетливо идентифицируются в зимний сезон, когда расход реки минимальный. Для этого сезона характерны максимальные концентрации ионов аммония, которые  $>200$  мкмоль/л для станций 1 и 7, что указывает на то, что локальные источники ионов аммония – Китай и г. Уссурийск. Эти же источники загрязняют реку фосфатами. Несмотря на тот факт, что река покрыта льдом, в ней содержатся достаточно высокие концентрации  $O_2$ , которые обусловлены фотосинтезом подо льдом. Для ст. 8 в воде была зафиксирована самая высокая концентрация  $O_2$  (18.8 мл/л). При отборе проб на этой станции визуально наблюдалось выделение мелких пузырьков газа; авторы полагают, что это был  $O_2$ . В месте отбора на льду отсутствовал снежный покров. Лед и вода были настолько прозрачны, что было ясно видно каменистое дно реки. Таким образом, световые условия и концентрации биогенных элементов были благоприятны для фотосинтетической активности, что подтверждается высокими концентрациями Хл “а”. Совместное присутствие ионов аммония и растворенного  $O_2$  обеспечивает высокую активность нитрифицирующих бактерий. Промежуточные продукты их деятельности – нитрит-ионы [23]



Благоприятным стечением обстоятельств (одно временно высокое содержание аммония и  $O_2$ ) для реакции (4) авторы объясняют высокое содержание нитрит-ионов в зимних условиях. Дальнейшее окисление нитрит-ионов приводит к образованию нитрат-ионов



Реакциями (4), (5) и фотосинтезом можно объяснить уменьшение концентрации ионов аммония от их локальных источников. Помимо деятельности нитрифицирующих бактерий, дополнительно поставляют нитрат-ионы в реку с. Покровка (ст. 4) и г. Уссурийск (ст. 7). Высокие концентрации силикатов в зимний сезон обусловлены не только минерализацией диатомовых водорослей, но и химическим выветриванием силикатных минералов, так как оно приводит к высокой щелочности. Для зимнего сезона щелочность речной воды находилась в диапазоне 2–3 ммоль/кг.

Сезонная изменчивость гидрохимического состояния р. Раздольной дает представление о роли локальных и диффузных источников загрязнения речных вод. Локальные источники значительно превышают фоновое состояние реки лишь в зимний сезон, когда сток реки минимальной. Основное влияние на гидрохимическое состояние реки оказывает диффузный источник загрязнения – сель-

**Таблица 3.** Количество вещества, т/год, поступающего в Амурский зал. со стоком р. Раздольной, – I (для Р и N в числителе – неорганические, в знаменателе – органические формы веществ соответственно), суммарный сток (береговой, речной и городской) – II [12]

Данные	P	Si	N	ГВ	$C_{орг}$	ВВ
I	$\frac{120}{330}$	17040	$\frac{1830}{2415}$	21350	13710	117840
II	1292	–	25061*	–	–	20161

\* Суммированы все формы N.

скохозяйственные поля, находящиеся в бассейне реки. Вклад диффузного источника максимальный в период паводков, когда происходит инфильтрация почв дождевыми осадками.

#### *Влияние реки на экосистему Амурского залива*

Из рассчитанных по уравнению (3) ежедневных потоков вещества у с. Тереховки было оценено годовое поступление БВ, ОВ и ВВ в Амурский зал., обусловленное стоком р. Раздольной. Органические формы N и P оценивались из годового потока ОВ (уравнение (3), табл. 1) и стехиометрии Рэдфилда для ОВ: атомные отношения  $106C : 16N : 1P$  [29]. Результаты представлены в табл. 3. Для сравнения здесь же приведены данные о суммарном поступлении вещества в Амурский зал., которое включает в себя речные, береговые, коммунально-бытовые и техногенные стоки [12]. Оценка годового суммарного поступления P и N, опубликованная в работе [12], в 3 и 6 раз выше значений, полученных авторами данной статьи для суммы неорганической и органической форм P и N ( $120 + 330 = 450$  т P и  $1830 + 2415 = 4245$  т N) для р. Раздольной. Согласно работе [8] вклад р. Раздольной в евтрофирование вод Амурского зал. составляет 40%, остальные 60% приходится на коммунально-бытовые стоки г. Владивостока. Из этого следует, что либо оценки годового потока биогенных элементов в Амурский зал. [12] завышены, либо с момента публикации работы произошли значительные уменьшения концентраций в основных источниках загрязнения. Действительно, со ссылкой на [10] в [8] утверждается, что количество поступающих ЗВ в Амурский зал. уменьшилось с 1988 по 2000 г. в 6 раз. Однако во всех этих работах не приводятся ни результаты измерений, ни детали расчетов. Поэтому изучение общей антропогенной нагрузки на Амурский зал. остается актуальной задачей будущих исследований.

Другая, редко обсуждаемая проблема состоит в установлении дальнейшей судьбы БВ и  $C_{орг}$  и влияния их потоков на экосистему Амурского зал. Влияние трудноокисляемых ГВ на экосистему залива практически не изучено. Однако можно предположить, что оно будет проявляться через обогащение



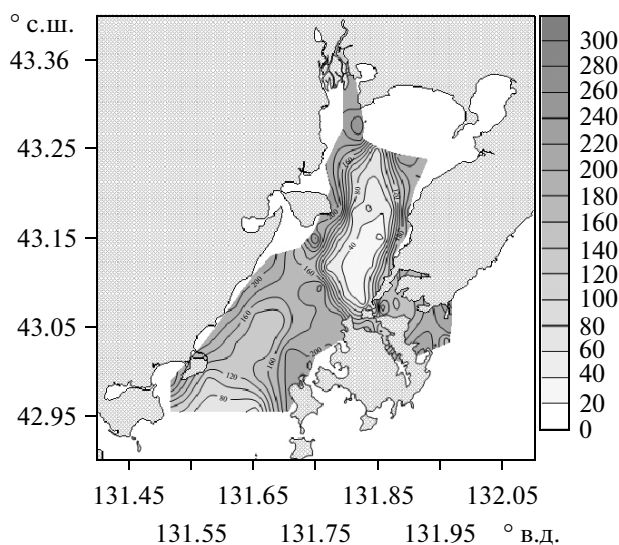


Рис. 6. Концентрации растворенного кислорода, мкмоль/кг, в придонном слое Амурского зал. в августе 2008 г.

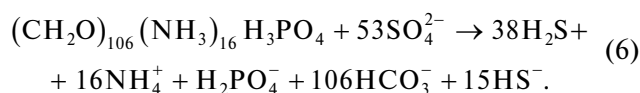
осадков залива ГВ, так как >60% ГВ коагулируется и осажается в процессе смешения речных и морских вод [18]. На взгляд авторов, поток ГВ в залив играет положительную роль, поскольку может служить кормовой базой зообентоса. Высокая плотность зообентоса обеспечивает устойчивое функционирование экосистемы залива в целом. Легкоокисляемая часть ОВ (продукты разложения одноклеточных водорослей и живые пресноводные виды фитопланктона), по-видимому, негативным образом влияет на экосистему залива, поскольку по сути представляет собой дополнительный поток БВ. Клетки пресноводных видов фитопланктона, попадая в соленые воды, подвергаются лизису [24]. Продукты распада клеток и поток легкоокисляемого ОВ создают благоприятные условия для формирования бактериопланктона. Деструкция этой формы ОВ бактериями приводит к дополнительному евтрофированию залива.

Авторы работ [4, 5] рассчитали первичную продукцию (ПП) залива исходя из полной утилизации поступающих в залив БВ, предполагая, что ассимиляционная емкость залива достаточно велика. Рассчитанная ПП составила 100 т С/сут. В том случае, если эта ПП полностью проходит через пищевую цепь, суточная продукция залива составит 800 т сырой массы в сутки во втором трофическом звене [4]. Такая схема расчета, на взгляд авторов данной статьи, реалистична при условии, что величина потока БВ устойчива и мало изменяется во времени. Такое условие выполняется для локальных, коммунально-бытовых источников биогенных элементов. Опасность от этих источников для экосистемы залива невелика, даже при условии высоких концентраций БВ в источниках загрязнения. К стационар-

ному потоку БВ подстраиваются все звенья пищевой цепи: фитопланктон — зоопланктон — рыбы — птицы. Этот вывод подтверждается большим скоплением чаек и рыбаков в местах выбросов канализационных вод в Амурском зал. (Первая Речка, Вторая Речка, устье р. Шмидтовка).

Иная ситуация складывается с диффузными источниками загрязнения. Величина потока БВ от этих источников зависит от дождевых осадков. Как видно из табл. 2 и рис. 5, потоки БВ могут изменяться более чем на порядок. Именно в этом состоит главная опасность для экосистемы залива. В межень и среднюю воду речные воды не распространяются южнее Тавричанского лимана. Поэтому в период, когда река находится в состоянии межени и средней воды, максимальная первичная продукция залива сосредоточена в районе Тавричанского лимана [4]. Во время паводков на реке практически весь поверхностный слой залива покрывается мутной пресной водой, содержащей высокие концентрации БВ [6]. После оседания взвеси создаются благоприятные условия для фотосинтеза. Устойчивая стратификация, высокие концентрации БВ в поверхностном слое — условия для “цветения” вод Амурского зал. [16]. На взгляд авторов данной статьи, важная особенность такого “цветения” — низкая плотность зоопланктона, так как он перед паводком был сосредоточен, главным образом, в Тавричанском лимане и других местах локального поступления БВ. По оценкам авторов (рис. 5), за четыре месяца (с мая по август включительно) в Амурской зал. поступает 80, 90, 87 и 92% годового стока неорганических форм N, P, Si и ВВ соответственно.

Залповый характер поступления БВ в период паводка практически исключает звено пищевой цепи — зоопланктон. В результате фитопланктон умирает и оседает на дно бассейна. В тех местах, где зообентос не справляется с поступающим ОВ, идет его микробиологическое “сгорание” в придонном слое с интенсивным потреблением  $O_2$ . Такой механизм формирования гипоксии придонных вод Амурского зал. летом 2007 г. и был предложен авторами [17]. Летом 2008 г. ситуация повторилась. После паводка, в июле, на р. Раздольной космические снимки показали “цветение” поверхностных вод Амурского зал. В августе 2008 г. была проведена широкомасштабная гидрохимическая экспедиция, которая вновь установила гипоксию придонных вод залива (рис. 6). Гипоксия опасна своими последствиями. Для морских вод при ограниченной концентрации  $O_2$  или его отсутствии микробиологическое разложение ОВ может идти с участием сульфат-ионов [27]



Сероводород и сульфид-ион — яды для многих морских организмов. 14 сентября 2008 г. в Амурском

зал. была зарегистрирована массовая гибель мелкой рыбы (в основном корюшки). Апвеллинг, характерный для этого времени года, вызывает подъем отравленных сероводородом придонных вод, что и приводит к гибели рыбы.

## ВЫВОДЫ

Главный источник БВ в летний сезон для р. Раздольной — поверхностный сток бассейна водосбора реки. Потоки биогенных элементов, поступающих в Амурский зал. с водами р. Раздольной, и их паводковый характер вызывают “цветение” вод залива, что подтверждается многочисленными космическими снимками. Такое цветение опасно для экосистемы залива, поскольку приводит к гипоксии придонных вод. Один из путей борьбы с этим негативным явлением — укрепление берегов р. Раздольной на всем ее протяжении по российской территории и создание лесополос по обоим берегам реки, которые будут потреблять биогенные элементы из почвенных вод, а также создание на р. Раздольной дамбы. Эта дамба принесла бы двойную пользу экосистеме залива — стабилизацию потока биогенных элементов в Амурский зал. и уменьшение потока БВ, следовательно — увеличение прозрачности и толщины фотического слоя вод Амурского залива. В этом случае за счет увеличения толщины фотического слоя увеличилась бы ассимиляционная емкость залива (мощность потоков веществ внутри экосистемы), а за счет стабилизации стока речных вод экосистема функционировала бы в состоянии, близком к стационарному, и, соответственно, не возникало бы “цветения” вод залива.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникиев В.В., Шевцова О.В. Факторный анализ внутрисуточного гидрохимического режима в зоне смешения речных и морских вод (р. Раздольная — Амурский залив, Японское море) // Вод. ресурсы. 1995. Т. 26. № 6. С. 715—725.
2. Бруевич С.В. Инструкция по производству химических исследований морской воды. М.: Изд-во Главсевморпути, 1944. 83 с.
3. Гомоюнов К.А. Гидрологический очерк Амурского залива и реки Суйфуна // Производительные силы Дальнего Востока. Тр. 1-й конф. Владивосток, 1927. С. 73—91.
4. Звалинский В.И., Недашковский А.П., Сагалаев С.Г. и др. Биогенные элементы и первичная продукция эстуария реки Раздольной // Биология моря. 2005. Т. 31. № 2. С. 107—116.
5. Звалинский В.И., Тищенко П.Я. Биогенные элементы в эстуариях, поведение и биогеохимия // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 89—124.
6. Звалинский В.И., Тищенко П.П., Тищенко П.Я. и др. Результаты съемки гидрохимических и продукционных параметров на акватории Амурского залива в период паводка реки Раздольной в августе 2005 года // Современное состояние и тенденции изменения природной среды Залива Петра Великого Японского моря. М.: ГЕОС, 2008. С. 199—229.
7. Кобленц-Мишке О.И. Экстрактный и безэкстрактный методы определения фотосинтетических пигментов в пробе // Современные методы количественной оценки распределения морского планктона. М.: Наука, 1983. С. 114—125.
8. Лутаенко К.А., Ващенко М.А. Амурский залив — экосистема в состоянии стресса // Экологические исследования и состояние экосистемы Амурского залива и эстуарной зоны реки Раздольной (Японское море). Владивосток: Дальнаука, 2008. Т. 1. С. 7—29.
9. Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов. М.: ВНИРО, 1988. 120 с.
10. Нигматулина Л.В. Воздействие сточных вод контролируемых выпусков на экологическое состояние Амурского залива. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ТИНРО-центр, 2005. 19 с.
11. Никулина Т.В. Оценка экологического состояния р. Раздольной по составу индикаторных видов водорослей // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 6. С. 71—78.
12. Огородникова А.А. Эколого-экономическая оценка воздействия береговых источников загрязнения на природную среду и биоресурсы залива Петра Великого. Владивосток: ТИНРО-центр, 2001. 192 с.
13. Современные методы гидрохимических исследований океана. М.: ИО РАН, 1992. 199 с.
14. Справочник гидрохимика: рыбное хозяйство. М.: Агропромиздат, 1991. 224 с.
15. Тищенко П.Я., Вальманн К., Василевская Н.А. и др. Вклад органического вещества в щелочной резерв природных вод // Океанология. 2006. Т. 46. № 2. С. 211—219.
16. Тищенко П.Я., Вонг Чи Ши, Волкова Т.И. и др. Карбонатная система эстуария реки Раздольная (Амурский залив Японского моря) // Биология моря. 2005. Т. 31. № 1. С. 51—60.
17. Тищенко П.Я., Сергеев А.Ф., Лобанов В.Б. и др. Гипоксия придонных вод Амурского залива // Вестн. ДВО РАН. 2008. № 6. С. 115—125.
18. Тищенко П.Я., Тищенко П.П., Звалинский В.И. и др. Карбонатная система Амурского залива (Японское море) летом 2005 г. // Изв. ТИНРО. 2006. Т. 146. С. 235—255.
19. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 391 с.
20. Шулькин В.М., Семькина Г.И. Сезонная и многолетняя изменчивость содержания и выноса биогенных соединений р. Раздольной (Приморский Край) // Вод. ресурсы. 2005. Т. 32. № 5. С. 575—583.
21. Berner E.K., Berner R.A. Global environment: water, air, and geochemical cycles. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1996. 376 p.
22. Carpenter J.H. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method // Limnol. Oceanogr. 1965. V. 10. № 1. P. 141—143.

23. *Codispoti L.A., Christensen J.P.* Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical south pacific ocean // *Mar. Chem.* 1985. V. 16. № 4. P. 277–300.
24. *Dagg M.J., Bianchi T., McKee B., Powell R.* Fates of dissolved and particulate materials from the Mississippi river immediately after discharge into the northern Gulf of Mexico, USA, during a period of low wind stress // *Cont. Shelf Res.* 2008. V. 28. № 12. P. 1443–1450.
25. *De Jong F.* Marine eutrophication in perspective. On the relevance of ecology for environmental policy. Berlin; Heidelberg; N. Y.: Springer, 2006. 335 p.
26. *Diaz R.* Overview of hypoxia around the world // *J. Environm. Quality.* 2001. V. 30. № 2. P. 275–281.
27. *Friedrich J., Dinkel C., Friedl G. et al.* Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the north-western Black Sea // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2002. V. 54. № 3. P. 369–383.
28. *Meybeck M.* Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers // *Amer. J. Sci.* 1982. V. 282. № 4. P. 401–450.
29. *Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A.* The influence of organisms on the composition of seawater // *The Sea* / Ed. Hill M.N. N. Y.: Interscience, 1963. V. 2. P. 26–77.
30. *Vingarzan R., Belzer W., Thomson B.* Nutrient Levels in the Atmosphere of the Elk Creek Watershed Chilliwack, BC, (1999–2000) // *Technical Report EC/GB-02-038.* Environment Canada, Aquatic and Atmospheric Sciences Division. Vancouver: B.C., 2002. 74 p.