ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ И МОРСКИХ ВОДАХ

Материалы V Всероссийского симпозиума
с международным участием

Карельский научный центр
Российской академии наук
Институт водных проблем Севера

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ И МОРСКИХ ВОДАХ

Материалы V Всероссийского симпозиума
с международным участием
10–14 сентября 2012 г.
г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия

Петрозаводск
2012

УДК [551.464.+556.1151] (063)
ББК 28.082
О-64

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ И МОРСКИХ ВОДАХ. Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием. 10–14 сентября 2012 г., г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. 465 с.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Лозовик П.А. (отв. редактор), Китаев С.П., Вапиров В.В., Рыжаков А.В. (чл. ред. коллегии), Кулакова Н.Е., Беличева Л.А. (отв. секретари)

ISBN 978-5-9274-0526-8

© Коллектив авторов, 2012
© Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, 2012
© Петрозаводский государственный университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 11

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ V ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ И МОРСКИХ ВОДАХ» 12

Бикбулатов Э.С. **Б.А. СКОПИНЦЕВ – ОСНОВОПОЛОЖНИК ОРГАНИЧЕСКОЙ ГИДРОХИМИИ** 13

БОЛЬШИЕ ОЗЕРА

Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А. **ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОЗЕРЕ БАЙКАЛ** 19

Домышева В.М., Шимараев М. Н., Сакирко М.В., Онищук Н.А. **ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ В ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ В СОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД** 23

Верхозина В.А., Верхозина Е.В. **БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ КРУГОВОРОТА АЗОТА В ЭКОСИСТЕМЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ** 27

Сутурин А.Н., Куликова Н.Н., Тимошкин О.А. **БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИТОРАЛЬНОЙ ЗОНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ** 30

Куликова Н.Н., Сутурин А.Н., Сайбаталова Е.В., Тимошкин О.А. **МИГРАЦИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗАПЛЕСКОВОЙ ЗОНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ** 32

Панченко М.В., Домышева В.М., Пестунов Д.А., Сакирко М.В. **СУТОЧНЫЕ РИТМЫ КОНЦЕНТРАЦИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ И ПОТОКОВ CO_2 В СИСТЕМЕ «АТМОСФЕРА – ВОДА» НА ОЗЕРЕ БАЙКАЛ** 36

Томберг И.В., Сороковикова Л.М., Башенхаева Н.В. **ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА АКВАТОРИИ АВАНДЕЛЬТЫ РЕКИ СЕЛЕНГИ** 39

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. **ПРОСТРАНСТВЕННАЯ МИГРАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ РЕЗЕРВУАРОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ** 43

Астраханцева О.Ю. **ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЛОЖНОЙ СИСТЕМЫ «ОЗЕРО БАЙКАЛ-ПОТОКИ»** 44

Никаноров А.М., Матвеев А.А., Резников С.А., Аракелян В.С., Халиков И.С. **ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ЭКОСИСТЕМЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ** ... 49

Мамонтов А.А., Тарасова Е.Н., Мамонтова Е.А. **СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В БАЙКАЛЕ И БАЙКАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ** 52

Кузьмин М.И., Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н. **СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОГО БАЙКАЛА** 55

Кулакова Н.В., Беликов С.И. **ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНООБРАЗИЯ УГЛЕРОДФИКСИРУЮЩИХ ОРГАНИЗМОВ В ГУБКАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА *rbcL*-ГЕНА** 57

Бондаренко Н.А., Корнева Л.Г., Минеева Н.М., Чекрыжева Т.А., Щур Л.А. **ПРОДУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ФИТОПЛАНКТОНА В БОЛЬШИХ ОЗЕРАХ ЕВРАЗИИ** 58

Сусарева О.М., Петрова Т.Н. **МНОГОЛЕТНИЙ МОНИТОРИНГ ДИНАМИКИ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ЛАДОЖСКОМ ОЗЕРЕ** 62

Трифонова И.С., Расплетина Г.Ф., Павлова О.А. **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО, БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ФИТОПЛАНКТОН В ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ РЕК БАССЕЙНА ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА** 66

Никаноров А.М., Минина Л.И., Лобченко Е.Е., Ничипорова И.П., Гончаров А.В., Исаев В.А. **ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ НЕКОТОРЫХ РЕК БАССЕЙНА БАЛТИЙСКОГО МОРЯ** 70

Сабылина А.В., Ефремова Т.А., Рыжаков А.В., Зобков М.Б. **БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ОНЕЖСКОМ ОЗЕРЕ И ЕГО ЗАЛИВАХ** 75

Теканова Е.В., Сярки М.Т. **СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ПЕРВИЧНОЙ ПРОДУКЦИИ В ОНЕЖСКОМ ОЗЕРЕ** 78

Тимакова Т.М., Лежнева Е.К. **ВКЛАД ХЕМОЛИТОТРОФНОЙ НИТРИФИКАЦИИ В НОВООБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОНЕЖСКОМ ОЗЕРЕ** 82

Сярки М.Т., Нисканен С.А. **РОЛЬ ЗООПЛАНКТОНА В ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ПЕЛАГИАЛИ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА** 86

Калинкина Н.М., Полякова Т.Н., Белкина Н.А. **ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ГЛУБОКОВОДНЫХ СООБЩЕСТВ МАКРОЗООБЕНТОСА ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА К ОРГАНИЧЕСКОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ** 90

Белкина Н.А., Вапиров В.В., Лукин А.А., Ефременко Н.А., Романова Т.Н., Вапирова Н.В. **МЕДЬ В ЭКОСИСТЕМЕ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА** 93

Mäemets H., Haldna M., Laugaste R., Palmik R. **OSCILLATIONS IN NUTRIENTS AND IN MACROPHYTE VEGETATION OF LAKE PEIPSI (PSKOVSKO-CHUDSKOE)** 97

Игнатьева Н.В. **РОЛЬ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В КРУГОВОРОТЕ ФОСФОРА В ПСКОВСКО-ЧУДСКОМ ОЗЕРЕ** 99

Фрумин Г.Т., Хуан Ж.Ж. **ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ И ЛЕГКООКИСЛЯЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОЗЕРЕ ТАЙХУ** 104

ВОДОХРАНИЛИЩА И РЕКИ

Линник П.Н., Иванечко Я.С., Линник Р.П. **СЕЗОННЫЕ АСПЕКТЫ СОДЕРЖАНИЯ И ДИНАМИКИ НЕКОТОРЫХ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ** 109

Селезнев В.А., Селезнева А.В. **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЕВТРОФИРОВАНИЯ ВОДОХРАНИЛИЩ СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ ВОЛГИ ПРИ АНОМАЛЬНЫХ ПОГОДНЫХ УСЛОВИЯХ** 113

Минеева Н.М. **ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ ПЛАНКТОНА И ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ ВОЛГИ** 117

Кочеткова М.Ю., Чекмарева Н.А. **ВЛИЯНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕКИ ОКИ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕКИ ВОЛГИ В МНОГОЛЕТНЕМ АСПЕКТЕ** 121

Минина Л.И., Лобченко Е.Е., Емельянова В.П. **СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА РЕКИ КАМЫ** **125**

Степанова И.Э., Пырина И.Л., Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М. **АНАЛИЗ СВЯЗИ СТЕПЕНИ РАЗВИТИЯ ФИТОПЛАНКТОНА С СОДЕРЖАНИЕМ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЫБИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ** **129**

Румянцева Е.В., Косолапов Д.Б., Косолапова Н.Г. **ВЛИЯНИЕ КОЛОНИАЛЬНЫХ ПТИЦ НА БАКТЕРИОПЛАНКТОН МЕЛКОВОДИЙ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА** **132**

Григорьева И.Л. **ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ВОДОХРАНИЛИЩ ВЕРХНЕЙ ВОЛГИ** **137**

Чекмарева Е.А. **СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ МАЛЫХ ПРИТОКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА** **140**

Соколов Д.И. **ИЗМЕНЕНИЕ ГОДОВОГО И СЕЗОННОГО СТОКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В УЧИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ** **144**

Гречушникова М.Г., Кременецкая Е.Р. **ВНУТРИСУТОЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВАЛОВОЙ ПЕРВИЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ФИТОПЛАНКТОНА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МОЖАЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА** **148**

Ерина О.Н. **МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОРОДНОГО РЕЖИМА СТРАТИФИЦИРОВАННОГО ВОДОЕМА** **152**

Даценко Ю.С. **ЦВЕТНОСТЬ И ОКИСЛЯЕМОСТЬ ВОД ВОЛЖСКОГО ИСТОЧНИКА ВОДОСНАБЖЕНИЯ г. МОСКВЫ: ОЦЕНКА ТРАНСФОРМАЦИИ, ПРОГНОЗ И ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГУЛИРОВАНИЯ** **156**

Сафронова Н.С., Гришанцева Е.С., Коробейник Г.С. **УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ (C_1-C_5) И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА РЕКИ ВОЛГИ** **160**

Серенькая Е.П., Ефимова Л.Е., Базова М.М. **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ МИНЕРАЛЬНОГО АЗОТА В ВОДЕ ВОДОХРАНИЛИЩ ВОЛЖСКОЙ СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ г. МОСКВЫ** **164**

Ермолаева Н.И., Двуреченская С.Я. **ВЗАИМОСВЯЗЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ОТДЕЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗООПЛАНКТОННОГО СООБЩЕСТВА В ЭКОСИСТЕМЕ НОВОСИБИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА** **168**

Шестеркин В.П., Сиротский С.Е., Шестеркина Н.М. **ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ВОДЕ БУРЕЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА** **172**

МАЛЫЕ, СРЕДНИЕ ОЗЕРА И РЕКИ

Павлова О.А., Игнатьева Н.В. **СООБЩЕСТВА ПЛАНКТОННЫХ ВОДОРОСЛЕЙ СУЗДАЛЬСКИХ ОЗЕР (САНКТ-ПЕТЕРБУРГ) В УСЛОВИЯХ МЕНЯЮЩЕЙСЯ БИОГЕННОЙ НАГРУЗКИ** **179**

Чупаков А.В., Широкова Л.С., Покровский О.С. **СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В КОНТРАСТНЫХ ОЗЕРАХ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ** **182**

Морева О.Ю., Ершова А.А., Чупаков А.В. **СОДЕРЖАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА И КРЕМНИЯ В МАЛЫХ ОЗЕРАХ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)** **184**

Ершова А.А., Морева О.Ю., Чупаков А.В. **ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АЗОТА В РАЗНОТИПНЫХ ОЗЕРАХ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ** **187**

Филина К.В., Шевченко В.П. **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ ВЗВЕШЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРАХ КЕНОЗЕРСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ) В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД** **189**

Забелина С.А., Кокрятская Н.М., Широкова Л.С., Покровский О.С., Саввичев А.С., Воробьева Т.Я., Чупаков А.В., Климов С.И. **АНАЭРОБНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРАХ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ** **193**

Покровский О.С., Широкова Л.С. **СУТОЧНАЯ ДИНАМИКА ФОРМ РАСТВОРЕННОГО УГЛЕРОДА И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОЗЕРЕ СВЯТОМ ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА БЕЛОГО МОРЯ** **196**

Ефимова Л.Е., Лукьянова А.Н., Терская Е.В. **СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА «ВАЛДАЙСКИЙ»** **200**

Жукова Т.В., Остапеня А.П., Верес Ю.К., Ковалевская Р.З. **МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА ВЗВЕШЕННЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКОСИСТЕМЕ НАРОЧАНСКИХ ОЗЕР** **204**

Верес Ю.К., Жукова Т.В., Остапеня А.П. **СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ (C:N:P) ВЗВЕШЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРАХ РАЗНОГО ТРОФИЧЕСКОГО ТИПА** **208**

Макаревич Т.А. **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО, СКОНЦЕНТРИРОВАННОЕ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ В ТОЛЩЕ ВОДЫ** **212**

Гончаров А.В., Заславская М.Б., Исаев В.А., Лобченко Е.Е., Ничипорова И.П. **КИСЛОРОДНЫЙ РЕЖИМ РЕК КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РЕКАХ** **216**

Сапелко Т.В., Харитончук А.Ю. **СОДЕРЖАНИЕ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРЕ ГЛУБОКОМ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ** ... **218**

Комиссаров А.Б. **СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПОКАЗАТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДЕ РЕКИ ТВЕРЦЫ** **221**

Сластина Ю.Л., Комулайнен С.Ф. **ДИНАМИКА БИОМАССЫ ФИТОПЛАНКТОНА В МАЛЫХ ВОДОЕМАХ г. ПЕТРОЗАВОДСКА** **226**

Воякина Е.Ю. **ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОЗЕРАХ ВАЛААМСКОГО АРХИПЕЛАГА** **229**

Феоктистов В.М., Ялынская Е.Е. **ОСОБЕННОСТИ ФОРМ ФОСФОРА В ВОДАХ БАССЕЙНА РЕКИ ОЛОНКИ** **232**

Анисимова Л.А., Телегина А.А., Телегина Е.А. **ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРОНОЦКОГО ОЗЕРА В ИЮЛЕ – СЕНТЯБРЕ 2011 г.** **237**

Шестеркин В.П. **НИТРАТНЫЙ АЗОТ В ВОДЕ ОЗЕР НИЖНЕГО ПРИАМУРЬЯ** **241**

Савенко А.В., Полякова А.В. **ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСТЬЯХ МАЛЫХ РЕК ПРИКАВКАЗСКОЙ ЗОНЫ ЧЕРНОГО МОРЯ** **244**

Андреев Ю.А., Михайленко О.А., Тамбиева Н.С., Болотова О.В. **ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ РЕК В РАЙОНЕ БОЛЬШОГО СОЧИ** **247**

Вапиров В.В., Бородулина Г.С., Чаженгина Е.А., Вапирова Н.В., Венскович А.А. **БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ СЕЛЕНА И СЕЛЕНОВЫЙ СТАТУС ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ** **251**

Бородулина Г.С. **БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ КАРЕЛИИ И ИХ ПОСТУПЛЕНИЕ С ПОДЗЕМНЫМ СТОКОМ В ОЗЕРА** **254**

Четверухина М.Д., Деменчук Е.Ю. **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В РОДНИКОВЫХ ВОДАХ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ** **258**

Белкина Н.А. **ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР КАРЕЛИИ** **260**

Янин Е.П. **ОСОБЕННОСТИ ГРУППОВОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РЕЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА** **264**

МОРЯ. ЭСТУАРИИ РЕК. ЛАГУНЫ

Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО БЕЛОГО МОРЯ** **271**

Потапова И.Ю. **БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ВОДЕ ПРИБРЕЖНОЙ ЧАСТИ БЕЛОГО МОРЯ** **274**

Теканова Е.В. **ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИБРЕЖНЫХ УЧАСТКАХ БЕЛОГО МОРЯ** **276**

Шевченко В.П., Широкова Л.С., Здоровеннов Р.Э., Новигатский А.Н., Покровский О.С., Политова Н.В. **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В МАРГИНАЛЬНОМ ФИЛЬТРЕ РЕКИ КЕМИ (БЕЛОЕ МОРЕ) В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД** **279**

Шорина Н.В., Воробьева Т.Я., Лебедев А.В. **ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ И ДВИНСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ** **282**

Широкова Л.С., Покровский О.С., Чупаков А.В., Воробьева Т.Я. **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ РАСТВОРЕННОГО УГЛЕРОДА В УСТЬЕВОЙ ЧАСТИ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ** **285**

Чульцова А.Л. **УРОВЕНЬ НАКОПЛЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНЦЕ ЗИМЫ В СНЕГОВОМ, ЛЕДОВОМ ПОКРОВАХ И ВОДЕ В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ (ВЕСНА 2011 г.)** **289**

Голубков М.С. **ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ ПЛАНКТОНА И ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЭСТУАРИИ РЕКИ НЕВЫ** **293**

Явловская В.В., Хаймина О.В., Чанцев В.Ю. **ОЦЕНКА ГРАДИЕНТОВ РАСТВОРЕННЫХ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА** **297**

Деменчук Е.Ю., Рябкова О.И. **НЕФТЕПРОДУКТЫ В ЭКОСИСТЕМАХ МАЛЫХ РЕК САМБИЙСКОГО ПОЛУОСТРОВА** **300**

Кревш А., Кучинскене А. **ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДОННЫХ ОСАДКАХ МЕЛКОВОДНОЙ ЛАГУНЫ (КУРШСКИЙ ЗАЛИВ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ)**..... **302**

Полухин А.А., Степанова С.В., Чульцова А.Л. **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЕЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КАРСКОГО МОРЯ ОСЕНЬЮ 2011 г. (ПО МАТЕРИАЛАМ 59-го РЕЙСА НИС «АКАДЕМИК МСТИСЛАВ КЕЛДЫШ»)** **304**

Ходжер Т.В., Погодаева Т.В., Лопатина И.В., Григорьев М.Н. **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО БЕРЕГОВЫХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ШЕЛЬФОВЫХ РАЙОНОВ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО СЕКТОРА АРКТИКИ (МОРЕ ЛАПТЕВЫХ, КАРСКОЕ МОРЕ)** **309**

Сапожников В.В., Аржанова Н.В., Духова Л.А. **ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ БИОПРОДУКТИВНОСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ** **313**

Александрова З.В., Баскакова Т.Е., Картамышева Т.Б., Скороход И.А. **БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В АЗОВСКОМ МОРЕ** **316**

Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Степанова С.В. **ВЛИЯНИЯ СТОКА МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК НА ГИДРОХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНОВ ЧЕРНОГО МОРЯ (ПО МАТЕРИАЛАМ ПРИБРЕЖНЫХ ЭКСПЕДИЦИЙ ИО РАН)** **319**

Лапина Н.М., Сергеенкова Ю.А., Торгунова Н.И. **СКОРОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В НАГУЛЬНО-ВЫРОСТНЫХ ВОДОЕМАХ ЧЕРНОГО МОРЯ** **322**

Леонов А.В., Пищальник В.М., Чичерина О.В. **АНАЛИЗ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ ТАТАРСКОГО ПРОЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ) С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ** **326**

Шулькин В.М., Орлова Т.Ю. **ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ СЕЗОННУЮ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ И ФИТОПЛАНКТОНА В ПРИБРЕЖНЫХ ВОДАХ АМУРСКОГО ЗАЛИВА, ЯПОНСКОЕ МОРЕ** **330**

Степанова В.И., Ходоренко Н.Д., Семкин П.Ю., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ «РЕКА-МОРЕ»** **335**

Луценко Т.Н., Лысенко Е.В., Чернова Е.Н. **РАСТВОРЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ОЗЕРАХ ЛАГУННОГО ТИПА (СЕВЕРО-ВОСТОК ПРИМОРЬЯ, РОССИЯ)** **338**

Семкин П.Ю., Тищенко П.Я., Тищенко П.П., Михайлик Т.А., Шкирникова Е.М., Швецова М.Г., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Ходоренко Н.Д., Степанова В.И., Звалинский В.И., Барабанщиков Ю.А. **ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭСТУАРИЯХ РЕК АРТЕМОВКИ И ШКОТОВКИ (УССУРИЙСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ) В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД** **342**

Марьяш А.А., Звалинский В.И. **ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭСТУАРИИ РЕКИ РАЗДОЛЬНОЙ В ПЕРИОД ЛЕДОСТАВА** **346**

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ И ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДАХ

Китаев С.П. **ТИПИЗАЦИЯ ОЗЕРНЫХ ЭКОСИСТЕМ ПО ТРОФИЧЕСКОМУ СТАТУСУ** **353**

Бульон В.В. **ПРОДУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ЕЕ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ОЗЕРНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ** **356**

Лозовик П.А. **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ** **361**

Савенко В.С. **ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ КАК ВЕДУЩИЙ ФАКТОР ХИМИЧЕСКОЙ СТРАТИФИКАЦИИ ВОДОЕМОВ** **366**

Бакаева Е.Н. **ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРАКТИКЕ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ** **370**

Лозовик П.А., Ефремова Т.А., Сабылина А.В. **УГЛЕВОДЫ И ЛИПИДЫ В РАЗНОТИПНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ КАРЕЛИИ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД 2011 г.** **373**

Рыжаков А.В. **ВНУТРОВОДОЕМНЫЕ ПРОЦЕССЫ КРУГОВОРОТА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КАРЕЛИИ** **377**

Даценко Ю.С., Ерина О.Н., Пуклаков В.В. **МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМА ФОСФОРА В СТРАТИФИЦИРОВАННОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ** **379**

Жежеря В.А., Линник П.Н., Линник Р.П., Иванечко Я.С. **ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ** **382**

Кокрятская Н.М., Титова К.В., Забелина С.А., Чупаков А.В., Филина К.В. **БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЦИКЛА СЕРЫ В ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МАЛЫХ ОЗЕРАХ (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)** **387**

Веницианов Е.В. **СИСТЕМА ОПЕРАТИВНОГО МОНИТОРИНГА КАЧЕСТВА ВОДЫ НА ВОДНОМ ОБЪЕКТЕ** **391**

Скакальский Б.Г. **ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ НОРМАТИВОВ ДОПУСТИМОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИВНОСА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ В БАССЕЙНЕ РЕКИ НЕВЫ** **396**

Зобков М.Б. **АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПО СОДЕРЖАНИЮ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ** **399**

Кулакова Н.Е. **ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ ЛАБИЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА ПРИМЕРЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ** **404**

Павленко Л.Ф., Ларин А.А., Корпакова И.Г. **КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АЗОВСКОГО И ЧЕРНОГО МОРЕЙ** **408**

Остапеня А.П., Верес Ю.К., Никитина Л.В., Жукова Т.В. **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ В ВОДОЕМАХ РАЗНОГО ТРОФИЧЕСКОГО ТИПА** **412**

Суторихин И.А., Букатый В.И., Акулова О.Б., Котовщиков А.В. **ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ ВОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОФИЛЛА НА РАЗНЫХ ГЛУБИНАХ ВОДОЕМА (НА ПРИМЕРЕ ОЗЕРА-СТАРИЦЫ ЛАПА)** **415**

Предеина Л.М. **ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ** **420**

Барышев И.А., Кухарев В.И., Круглова А.Н. **ПОТРЕБЛЕНИЕ ПОСТУПАЮЩЕГО ИЗ ОЗЕРА ЗООПЛАНКТОНА РЕЧНЫМИ ДОННЫМИ СООБЩЕСТВАМИ** **424**

Рыбакова И.В., Лаптева Н.А. **СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СООБЩЕСТВА ПЕРИФИТОННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ОБРАСТАНИЯХ ТРОСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО** **427**

Чиганова М.А., Баренбойм Г.М. **ОЦЕНКА КСЕНОБИОТИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ: ПРОБЛЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ** **430**

Трофимчук М.М. З**АКОНОМЕРНОСТИ ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТОКСИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ** **435**

Кондратьева Л.М., Стукова О.Ю., Жуков А.Г. **ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ БЕНТОСНЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СОЛЕНОСТИ** **438**

Курбатова С.А., Лаптева Н.А. **РАЗВИТИЕ ПЛАНКТОННЫХ СООБЩЕСТВ И ИХ РОЛЬ В ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ СРЕДИ ГИДРОФИТОВ** **443**

Боева Л.В., Евдокимова Т.С., Килейнова Е.С. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТНОГО И ОБЩЕГО АЗОТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДО НИТРИТОВ СУЛЬФАТОМ ГИДРАЗИНА** **447**

Андреев Ю.А., Морозова В.Е. **ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ** **451**

Михайленко О.А., Тамбиева Н.С., Андреев Ю.А. **ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ МЕТОДОМ АНАЛИЗА РАВНОВЕСНОГО ПАРА** **454**

Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. **ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ** **458**

Назарова А.А., Павленко Л.Ф. **УНИФИЦИРОВАННАЯ СТАНДАРТНАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИНФРАКРАСНЫМ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДАМИ** **462**

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ **464**

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сентябре 2012 г. в г. Петрозаводске на базе Института водных проблем Севера Карельского научного центра РАН проводится V Всероссийский симпозиум с международным участием по органическому веществу (ОВ) и биогенным элементам (БЭ) во внутренних водоемах и морских водах. Инициатором и первым организатором симпозиума по ОВ и БЭ во внутренних водоемах в Советском Союзе был выдающийся отечественный гидрохимик Борис Александрович Скопинцев. Первые два симпозиума прошли в Борке, в Институте биологии внутренних вод АН СССР (1968, 1973 гг.), третий – в Таллине, в Институте зоологии и ботаники АН СССР (1978 г.), четвертый – в Петрозаводске, в Отделе водных проблем КФ АН СССР (1983 г.).

Следует отметить, что исследованию ОВ и БЭ в объектах гидросферы уделяется по-прежнему большое внимание в мировой науке. К сожалению, из-за экономической и политической ситуации в стране в 90-х годах прошлого века систематическое проведение симпозиумов было прервано. Учитывая важность и актуальность исследований ОВ и БЭ в объектах гидросферы, Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН решил возобновить проведение симпозиума, в тематику которого были включены следующие основные вопросы:

- Источники поступления, содержание и распределение ОВ и БЭ в объектах гидросферы.
- Трансформация и круговорот ОВ и БЭ в водных объектах.
- Продукционно-деструкционные процессы в природных водах.
- Математическое моделирование и методы анализа ОВ и БЭ в природных и загрязненных водах.

В оргкомитет симпозиума поступило 122 доклада из 46 учреждений из разных регионов нашей страны и ближнего зарубежья. Поскольку присланные доклады больше отражали режим, содержание и круговорот ОВ и БЭ в различных объектах гидросферы, формирование сборника было осуществлено по географическому принципу (большие, средние и малые озера, водохранилища и их притоки, морские системы, эстуарии рек и лагуны). В отдельную главу выделена методология исследования ОВ и БЭ в природных и загрязненных водах.

Судя по представленным докладам, V Всероссийский симпозиум по ОВ и БЭ во внутренних водоемах и морских водах, проводимый по заданной тематике на базе Института водных проблем Севера Карельского научного центра РАН, обещает быть интересным и полезным. Будем надеяться, что он пройдет плодотворно и позволит восстановить временно утраченные связи исследователей для решения важных фундаментальных и практических задач в области гидрохимии и гидроэкологии. Участники симпозиума, который будет проходить в Карелии – в самом «озерном» регионе России, имеющем многочисленные озерно-речные системы, Белое море, будут иметь возможность посетить научные экскурсии на Онежское и Ладожское озера и озерно-речную систему Суна. Увидят неповторимую красоту и своеобразие природы Карелии. Но самое главное, они смогут обсудить многие проблемы, постараются найти ответы на научные и практические вопросы, связанные с функционированием ОВ и БЭ в объектах гидросферы.

Директор ИВПС КарНЦ РАН
чл.-корр. РАН Н.Н. Филатов

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
V ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ И МОРСКИХ ВОДАХ»

Председатели Симпозиума:

Никаноров А.М., чл.-корр. РАН, директор Гидрохимического института Роскомгидромета
Филатов Н.Н., чл.-корр. РАН, директор ИВПС КарНЦ РАН

Зам. председателя:

Кухарев В.И., к. б. н., зам. директора ИВПС КарНЦ РАН
Лозовик П.А., д. х. н., зав. лаб. ИВПС КарНЦ РАН
Вапиров В.В., д. х. н., проф., зав. кафедрой ПетрГУ

Члены организационного комитета:

Бикбулатов Э.С., к. х. н., вед. н. с. ИБВВ РАН
Бульон В.В., д. б. н., проф., гл. н. с. ЗИН РАН
Веницианов Е.В., д. ф.-м. н., проф., зав. лаб. ИВП РАН
Китаев С.П., д. б. н., гл. н. с. ИБ КарНЦ РАН
Леонов А.В., д. х. н., проф., гл. н. с. ИО РАН
Остапеня А.П., д. б. н., чл.-корр. НАН Беларуси, зав. лаб. БГУ
Регеранд Т.И., к. б. н., ученый секретарь ИВПС КарНЦ РАН
Рыжаков А.В., к. х. н., ст. н. с. ИВПС КарНЦ РАН
Сабылина А.В., к. х. н., ст. н. с. ИВПС КарНЦ РАН
Сапожников В.В., д. г. н., зав. лаб. ВНИРО
Скакальский Б.Г., д. г. н., проф., зав. кафедрой РГГМУ
Трифонова И.С., д. б. н., проф., зам. директора ИНОЗ РАН
Ходжер Т.В., д. г. н., зам. директора ЛИН СО РАН

Секретариат:

Белкина Н.А., к. г. н., ст. н. с. ИВПС КарНЦ РАН
Бородулина Г.С., к. г.-м. н., ст. н. с. ИВПС КарНЦ РАН
Зобков М.Б., вед. инж.-прогр. ИВПС КарНЦ РАН
Кулакова Н.Е., инж.-исслед. ИВПС КарНЦ РАН
Теканова Е.В., к. б. н., ст. н. с. ИВПС КарНЦ РАН

Технические секретари:

Беличева Л.А., к. б. н., ИВПС КарНЦ РАН
Ефременко Н.А., ИВПС КарНЦ РАН
Ефремова Т.А., ИВПС КарНЦ РАН
Потапова И.Ю., ИВПС КарНЦ РАН
Чесалина Г.Л., ИВПС КарНЦ РАН

Б.А. СКОПИНЦЕВ – ОСНОВОПОЛОЖНИК ОРГАНИЧЕСКОЙ ГИДРОХИМИИ

Э.С. Бикбулатов
Институт биологии внутренних вод РАН
e-mail: ernst@ibiw.yaroslavl.ru

Краткая биографическая справка

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор Борис Александрович Скопинцев родился 8 августа 1902 г. в Москве. В 1921 г. поступил на естественное отделение физико-математического факультета Московского государственного университета, которое окончил в 1929 г. по специальности «агрономическая химия». Одновременно работал до 1924 г. счетоводом Мособлздравотдела, затем библиотекарем в семинарской библиотеке Московского университета. С 1925 г. учебу совмещал с работой в Почвенной, а затем в Гидрохимической лабораториях Московского санитарного института им. Ф.Ф. Эрисмана. С этого времени началось долголетнее плодотворное сотрудничество Бориса Александровича по исследованию пресных, а затем морских и океанических вод с основоположником российской химической океанологии С.В. Бруевичем. После окончания МГУ Б.А. Скопинцев свою работу в Санитарном институте стал совмещать с работой сначала в Плавучем Морском институте, в дальнейшем – во Всесоюзном научно-исследовательском институте морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО). Параллельная работа в двух учреждениях продолжалась вплоть до 1940 г., когда Борис Александрович полностью отдался работе во ВНИРО. В июле 1941 г. в связи с эвакуацией ВНИРО из Москвы в г. Астрахань был переведен в Морской отдел Московской группы Государственного гидрологического института. В октябре 1943 г. Морской отдел ГГИ был преобразован в Государственный океанографический институт (ГОИН), в котором Б.А. Скопинцев занял должность старшего научного сотрудника, а затем начальника лаборатории химии моря и проработал до декабря 1952 г. Последующие 14 лет жизни отданы работе в Морском гидрофизическом институте АН СССР сначала в Москве, а с 1964 г. – в Севастополе. В Гидрофизине он организовал гидрохимическую лабораторию, а также гидрохимические группы в отделениях института на Черном и Балтийском морях (в Кацивели и Калининграде). В 1966 г. принял приглашение И.Д. Папанина перейти на постоянную работу в Институт биологии внутренних вод АН СССР, где он, начиная с 1961 г., консультировал сотрудников гидрохимической лаборатории. Здесь, в пос. Борок Ярославской обл., Борис Александрович трудился около 20 лет вплоть до своего 84-летия. Скончался в Москве в январе 1989 г.

В 1935 г. без защиты диссертации Б.А. Скопинцеву была присуждена ученая степень кандидата химических наук, а в 1936 г. присвоено ученое звание старшего научного сотрудника. В мае 1950 г. защитил диссертацию на ученую степень доктора химических наук. В марте 1952 г. был утвержден в звании профессора. С 1975 г. – Заслуженный деятель науки РСФСР.

Награжден высшей наградой СССР – орденом Ленина (1951 г.) и медалями: «За победу над Германией» – 1945 г., «В память 800-летия Москвы» – 1948 г., «Двадцать лет победы в Великой Отечественной войне» – 1965 г.

Организатор и участник многочисленных экспедиций на реки, озера, водохранилища, моря и океаны. Участник многих крупных международных и всесоюзных форумов по проблемам исследований природных вод (пресных и морских).

Несмотря на напряженную научную деятельность, Борис Александрович много сил отдавал организационной работе. В разные годы он возглавлял или входил в состав авторитетнейших комиссий различных государственных и международных организаций и учреждений, таких как:

1. Комиссия АН СССР по разработке проблем охраны природных вод;
2. Аналитическая комиссия АН СССР. Секция «Химия природных вод»;
3. Аналитическая комиссия Госкомитета по науке и технике СССР;
4. Океанографическая комиссия АН СССР;
5. Научный совет АН СССР по проблемам биосферы;
6. Химическая секция Ассоциации Физической Океанографии Международного союза Геофизики и Геодезии;
7. Советско-Шведская группа по изучению и контролю за загрязнением Балтийского моря.

Работал в комиссиях по выборам в Верховный Совет СССР и РСФСР, Московский Совет народных депутатов.

В течение многих лет был членом редколлегии журнала «Океанология».

Где бы ни протекала научная деятельность Бориса Александровича, он большое внимание уделял подготовке научных кадров. Многие ведущие гидрохимики России – доктора и кандидаты наук являются его прямыми учениками.

Научная деятельность

С именем Б.А. Скопинцева неразрывно связано становление и развитие химической океанологии в нашей стране. Он автор 250 публикаций, на которых учились несколько поколений гидрохимиков нашей страны. Б.А. Скопинцев является крупнейшим ученым, внесшим неоценимый вклад в развитие всей гидрохимической науки. Об этом свидетельствуют опубликованные им в различных академических изданиях многочисленные статьи, монография по химии Черного моря [Скопинцев, 1975] и ряд глав монографий в отечественных и зарубежных изданиях [Алекин и др., 1973].

Помимо широко известных трудов по химии морей и океанов, Борис Александрович внес большой вклад в составление морских грунтовых карт и карт течений на Дальнем Востоке (1942–1944 гг.), которые сыграли важную роль в проводке судов на этом театре военных действий во время Великой Отечественной войны 1941–1945 гг. Именно за эти работы он получил высшую государственную награду – орден Ленина.

Все же магистральным направлением всей научной деятельности Бориса Александровича было исследование органического вещества всего многообразия природных вод (водного гумуса), и в этой области он, безусловно, крупнейший авторитет с мировым именем.

Природные органические соединения с древних времен привлекали внимание исследователей. По свидетельству С.А. Ваксмана [1937], «важное значение гумуса в сельском хозяйстве сознавалось еще греческими и римскими философами». По мнению того же автора, даже существенно позже, вплоть до XVIII–XIX вв., преобладающие взгляды на химическую природу гумуса и механизм его образования были очень смутными. Только в последние 150–200 лет были предприняты попытки раскрыть природу этой группы природных органических комплексов, процессов их образования и разложения и их роль в питании растений. Огромное значение гумуса для увеличения урожайности полей и обеспечения все возрастающей численности населения планеты продуктами питания растительного, а вслед за ними и животного происхождения во все времена обусловливало совершенно особое внимание к органической химии почв. Об этом свидетельствуют многочисленные обзоры и книги по углю, торфам, лесным почвам, компостам, агрохимии, почвоведению, геохимии, гидрохимии и другим отраслям знаний, в которых приводятся различные, зачастую противоречивые точки зрения по вопросам происхождения, химической природы, свойств и функций почвенного гумуса. Показательна в этом смысле большая монография И.В. Тюрина [1937], в которой он сознательно ограничил свою задачу рамками понятия о почвенном гумусе как органической части почв.

Существенно меньшее внимание уделялось гумусу природных вод. Опубликованные небольшие статьи и редкие обзоры вплоть до 50-х годов прошлого века не позволяли в достаточной мере представить сложность исследования водного комплекса органических веществ. Хотя сведения, которыми располагал Ваксман [1937] в отношении химического состава водного гумуса, носили лишь отрывочный характер, он смог сделать некоторые обобщения, особенно в отношении гумуса озерного и

морского дна. В своей фундаментальной работе, состоящей из 17 глав, изложенной на 472 страницах, только 16 страниц Ваксман посвятил краткой характеристике водного гумуса. В заключение соответствующей главы, на основании анализа небольшого числа ранних работ, он пишет, что «в водах рек, озер, морей и на полях орошения образуются разные формы гумуса. Эти типы гумуса обнаруживают химическое родство с типичным почвенным гумусом. Состав гумуса, образовавшегося в воде, не однороден: он сильно меняется в зависимости от свойств растительных и животных остатков, из которых он происходит, причем микроорганизмы способствуют процессу разложения; условия, при которых протекает разложение, также оказывают влияние на состав гумуса. Гумус, образующийся в водных бассейнах, может быть подразделен на несколько видов: речной гумус, озерный гумус, морской гумус и гумус сточных вод. Эти виды органического вещества можно рассматривать как отдельные формы одного класса органических веществ, обозначаемых общим термином „гумус“».

Изложенных сведений, причем зачастую противоречивых, явно недостаточно, чтобы широко охарактеризовать природу и генезис органического вещества природных вод. Гораздо более обширные исследования водного гумуса проведены Б.А. Скопинцевым [1950]. Результаты опубликованы им в монографии «Органическое вещество в природных водах (водный гумус)», до сих пор единственной книге, целиком посвященной исследованию водного гумуса. В ней сведены существующие к тому времени наиболее надежные литературные данные и результаты многолетних собственных исследований органического вещества в природных водах. Поскольку именно органическое вещество, растворенное и взвешенное, определяет в основном ту разницу в химических, физических и физико-химических свойствах, которая существует между природными водами и растворами тех же солей и газов в дистиллированной воде, то трудно недооценить выход в свет этого монументального труда.

Борис Александрович видел в органическом веществе важнейший компонент гидрохимической структуры любого бассейна – от реки до океана. Как всякий крупный ученый, Б.А. Скопинцев рассматривал вопрос об органическом веществе намного шире самого объекта исследований и вовлекал в круг решаемых проблем не только химию, но и биологию, физику и другие науки. Его подходы намного опережали свое время. Он разработал новый – балансовый способ оценки концентраций и «возраста» водного гумуса, провел экспериментальные работы по скорости трансформации органического вещества и регенерации биогенных элементов в аэробных и анаэробных условиях. Особый интерес представляют его оценки баланса органического вещества в Мировом океане и критические обзоры по достижениям в исследованиях состава органического вещества морских и океанских вод. Его монография не только суммировала все имеющиеся к тому времени сведения по составу, свойствам, генезису, пространственному и временному распределению различных фракций органического вещества, но и раскрывала новые пути в поиске закономерностей формирования и трансформации этого важнейшего компонента биосферы. Она на многие годы стала настольной книгой каждого гидрохимика-органика.

Монография состоит из трех частей. В первой части даны сопоставление и оценка количественных и косвенных методов определения органического вещества. Для суждения о количестве органического вещества в природных водах автором использованы результаты определения органического углерода, азота и фосфора, бихроматной, перманганатной, хлорной, иодатной и цериевой окисляемости, биохимического потребления кислорода, цветности. Приведены спектры поглощения воды в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, обсуждаются результаты измерения люминесцентных свойств воды. Целая группа химических методов в значительной степени разработана или модифицирована самим автором. Дан анализ бактериологических и гидробиологических методов исследования.

С самого начала научной деятельности Борис Александрович твердо считал, что достоверность результатов в гидрохимии существенно зависит от совершенства методов химического анализа вод. Методологическим и методическим вопросам химического анализа, в первую очередь биогенных элементов, созданию методов и их совершенствованию он постоянно уделял самое пристальное внимание, что нашло отражение в соответствующих разделах неоднократно опубликованных методических руководств [Алекин и др., 1973; Драчев и др., 1960; Скопинцев, Бикбулатов, 1977] и статьях. Борис Александрович был очень строгим и тщательным химиком-методистом.

Во второй части рассматривается органическое вещество вод суши – грунтовых, артезианских, болотных, речных, водохранилищных и озерных. Анализируются происхождение и источники орга-

нического вещества в водах суши, в том числе химические составы наземных растений, растений-торфообразователей, водных организмов, иловых отложений, почвенного гумуса. Отдельные главы этой части монографии посвящены изложению количественных и качественных характеристик органических веществ в различных представителях водоемов и водотоков (в том числе элементный состав, содержание известных органических соединений, гумусовых веществ). Кинетическим характеристикам органического вещества посвящена отдельная глава. В отдельных параграфах этой главы приводятся сведения о естественном самоочищении рек и заморных явлениях в них.

На основании изложенного материала во второй части монографии Б.А. Скопинцев приходит к выводу, что значительная часть органического вещества природных вод суши представляет собой стойкие в современных термодинамических условиях образования. Органические вещества находятся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях, образующих некоторую динамическую неравновесную систему, в которой под воздействием физических, химических и биологических факторов непрерывно осуществляются переходы из одного состояния в другое. В них он выделяет две основные группы соединений.

Соединения первой группы составляют основную часть водного гумуса почвенного, растительного и торфяного происхождения. Главными исходными продуктами органического вещества первой группы являются лигнин, дубильные и белковые вещества, а также гемицеллюлозы, пектиновые вещества и полиурониды.

Соединения второй группы составляют основную часть водного гумуса планктонного происхождения (фито- и зоопланктона, бактерий). Исходными соединениями для них являются те же соединения, что и для первой группы, за исключением лигнина и дубильных веществ.

Подчеркивается, что в состав природного гумуса входит как органическая часть (гуминовые и фульвокислоты), так и неорганическая составляющая – химические элементы неорганического происхождения.

Третья часть монографии посвящена исключительно органическому веществу морских вод. С позиций характеристики органических веществ вод суши произведен их детальный анализ. В частности, на основе учета условий происхождения и образования органического вещества в морях, а также в эвтрофных и олиготрофных озерах делается вывод, что в преобладающей части водный гумус морских вод имеет планктонное происхождение. В водах прибрежных районов, во внутренних и замкнутых морях вероятно наличие водного гумуса терригенного происхождения. Многие выдвинутые Б.А. Скопинцевым положения по исследованию органического вещества природных вод не потеряли своей актуальности и в настоящее время.

Все изложенные выше материалы дают основание считать Б.А. Скопинцева основоположником нового направления в науке – органической гидрохимии, хотя последний термин не употреблялся ни им самим, ни другими исследователями водного гумуса.

В заключение необходимо сказать, что вплоть до своей кончины Б.А. Скопинцев продолжал уделять особое внимание различным аспектам исследования органического вещества всего разнообразия природных вод. Он же был инициатором проведения первого симпозиума по ОВ и БЭ во внутренних водах, который проходил в 1968 г. в Борке.

Литература

Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 268 с.

Ваксман С.А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. М.: Сельхозгиз, 1937. 472 с.

Драчев С.М., Разумов А.С., Скопинцев Б.А., Кабанов Н.М. Приемы санитарного изучения водоемов. М.: Медгиз, 1960. 355 с.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л.: Гидрометеоиздат, 1950. 290 с.

Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 236 с.

Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С. Проблемы элементного анализа органических веществ природных вод. М., 1977. 81 с.

Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Л.: Сельхозгиз, 1937. 288 с.

БОЛЬШИЕ ОЗЕРА

ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОЗЕРЕ БАЙКАЛ

Е.Н. Тарасова, А.А. Мамонтов, Е.А. Мамонтова
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
e-mail: tarasova@igc.irk.ru

В водах Байкала, его притоках и атмосферных осадках систематическое исследование органического вещества по перманганатной и бихроматной окисляемостям, кремния, минеральных форм азота и фосфора проводилось с 1947 г. [Вотинцев, 1961; Вотинцев и др., 1965]. С 1964 г. исследования органического вещества и биогенных элементов были расширены и проведены под руководством Бориса Александровича Скопинцева во взвешенных и растворенных формах с одновременным определением суммарного взвешенного вещества, хлорофилла «а», органического углерода, азота и фосфора в атмосферных осадках, притоках озера, а также в водах Байкала [Тарасова, 1975; Тарасова, Мещерякова, 1992]. До этого времени были известны лишь единичные определения отдельных составляющих органического вещества в поверхностных водах озера. Так, органический углерод был определен Л.П. Крыловой и Б.А. Скопинцевым в 1959 г., в этом же году Т.В. Дышко и Б.А. Скопинцевым было определено содержание органического азота. После стажировки в лаборатории Бориса Александровича Скопинцева в Морском Гидрофизическом институте РАН Е.Н. Тарасовой были начаты исследования элементного состава органического вещества в Байкале. В 1975 г. вышла ее первая монография «Органическое вещество вод Южного Байкала», ответственным редактором которой был Б.А. Скопинцев. В книге впервые по таким показателям, как $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$, охарактеризованы изменения содержания органических веществ (ОВ) по сезонам года, глубине и акватории Южного Байкала. Эти исследования сопровождались определением обычных косвенных показателей ОВ – цветности, перманганатной и бихроматной окисляемости, а также минеральных форм азота и фосфора. Для пересчета данных по перманганатной окисляемости даны расчетные коэффициенты. Величины отношений C : N, C : P , а также соотношений окисляемостей позволяют ориентировочно судить о природе ОВ. По вертикали же указанные отношения служат показателями трансформации ОВ во времени. Приводятся данные по содержанию ОВ во взвеси (по углероду) и суммарному количеству взвешенного материала в водах Байкала и главного притока озера – р. Селенге. Оценена доля фитопланктона в «урожайные» и «неурожайные» годы во взвешенном ОВ. Вычислено процентное содержание взвешенного углерода в общем количестве ОВ и в общем количестве взвеси.

С 1975 по 1980 г. проводятся экспериментальные исследования по степени устойчивости органического вещества как аллохтонных (сточные воды, атмосферные осадки), так и автохтонных (доминирующие в Байкале водоросли – *Aulacoseira baicalensis, Synedra arcus, Gymnodinium*) источников водного гумуса.

С 1981 г. исследования по балансу органического вещества и биогенных элементов проводятся параллельно с изучением компонентов ионного состава совместно с К.К. Вотинцевым, что позволило показать на примере многолетних исследований гидрохимических компонентов не только тренд их изменений, но и возможность прогнозировать состояние водных экосистем с точки зрения как евтрофирования, так загрязнения их вод.

Для решения этих задач в водных экосистемах озеро Байкал является прекрасным модельным объектом. Этому способствует его уникальность (глубина, высокое содержание кислорода до дна, весеннее развитие почти чистых диатомовых водорослей в пелагиали озера, уникальное биоразнообразие и др.); население на берегах озера малочисленно; промышленность развита слабо: фактически только целлюлозно-бумажный комбинат, расположенный на берегу Байкала в г. Байкальске (БЦБК), на главном притоке Байкала – Селенге работает целлюлозно-картонный комбинат (СЦКК); и, наконец, хорошая комплексная изученность экосистемы с 1950-х гг.

Особое внимание было уделено правильному пробоотбору (время суток и месяца отбора, требования к посуде для хранения воды и др.). Именно отбор проб может внести значительно большую ошибку, чем сам анализ.

По сравнению с 1950-ми гг. в 1980–1990-х гг. увеличилось поступление в озеро с притоками и атмосферными осадками сульфатов, хлоридов и органического вещества (отметим, что периоды были близки по водному стоку).

Совместно с Гидрометом по заданию президента АН СССР А. Александрова в 1986 г. была проведена оценка влияния хозяйственной деятельности человека на озеро Байкал. В воды озера ежегодно в результате хозяйственной деятельности поступает 409 тыс. т минеральных веществ, в том числе 27,2 тыс. т хлоридов, 162 тыс. т сульфатов. Наибольшую нагрузку от результатов хозяйственной деятельности испытывает Южный Байкал, где поступление веществ антропогенного происхождения на единицу площади превышает аналогичную величину для Северного и Среднего Байкала: по сульфатам – в 5,2 раза, по хлоридам – в 3,9 раза [Галазий и др., 1987]. Сточные воды и атмосферные выбросы БЦБК вносят в южную часть 29,1 % минеральных веществ, в том числе 39 % сульфатов и 55 % хлоридов, от общего количества поступающих в озеро от антропогенных источников. При условии равномерного поступления веществ в озеро Байкал указанная антропогенная нагрузка увеличит среднегодовые величины минеральных веществ на 1,78 мг/л, сульфатов – на 0,75 мг/л, хлоридов – на 0,12 мг/л, что находится в пределах точности измеряемых компонентов. Казалось бы, можно сделать вывод, что изменение химического состава байкальских вод обнаружить в настоящий период не представляется возможным. На самом же деле своеобразие динамики водных масс (опускание верхней зоны вод в нижнюю и наоборот), впервые отмеченное В.А. Толмачевым [1957], приводит к тому, что химический состав Байкала неоднороден и непостоянен, вследствие чего в отдельные сезоны года на отдельных горизонтах (включая и глубинные) можно обнаружить загрязненные воды. Именно благодаря этому явлению на основе многолетних исследований компонентов ионного состава, в том числе сульфатов, в водах глубоководной станции Южного Байкала – 12 км от м. Половинного (20 км от Байкальска) – показано влияние сточных вод БЦБК. По содержанию сульфатов в водах данной станции Южного Байкала период многолетних исследований можно характеризовать как:

- период естественного состояния озера – до 1967–1968 гг. Среднегодовая концентрация сульфатов в глубоководной части Южного Байкала (3,9 ± 1,2 мг/л) определялась содержанием указанного компонента в самом многоводном в этом районе озера притоке Снежной (3,8 мг/л);
- период слабого антропогенного воздействия до 1986 г. Среднегодовая концентрация SO_4^{2-} – 4,6 ± 0,6 мг/л. Повышенные величины сульфатов обнаружены зимой на глубине 50–100 м. Напомним, что спуск сточных вод БЦБК в озеро производится на глубину 40 м;
- период сильного антропогенного воздействия – 1986–1987 гг. (6,5 ± 2,2 мг/л). Поступление вод с высоким содержанием сульфатов (свыше 10 мг/л) в глубоководную часть озера шло как с поверхности, так и непосредственно в глубинные горизонты.

Именно в 1986 г. наблюдались отложения волокон целлюлозы на берегах Байкала (у п. Максимиха и Катково), на полуострове Святой нос и Ушканьих островах [Агафонов и др., 1995]. В 1987 г. отмечена массовая гибель нерпы. В экосистеме озера произошли изменения: нарушена цикличность развития весеннего диатомового фитопланктона – *Aulacoseira baicalensis*; понизилась численность зоопланктона – рачка *Epishura baicalensis*, уменьшились темпы роста и ухудшились физиологические характеристики байкальских рыб. Так, средний вес омуля по сравнению с 1960-ми гг. уменьшился в 2 раза (Настоящее и будущее…, 1996); в водной толще глубоководной части озера найдены в огромной массе нехарактерные для глубоководной части озера бентосные формы диатомовых водорослей *Achnanthes minutissima* [Кожова, Кобанова, 1994].

Биологический мониторинг прибрежной части озера у п. Б. Коты показал, что в 1990-е гг. резко изменилась роль видов планктонных водорослей в круговороте вещества и энергии [Кожова и др., 2000]. Стали активно вегетировать виды, которые ранее не учитывались или биомасса их была крайне мала: пикоцианобактерии – *Synechocystis limnetica, Romeria* sp. и др. [Поповская, Белых, 2003]. Исследования азотфиксирующих цианобактерий, таких как *Anabena* и *Gloeotricbia*, проведенные японскими и российскими учеными в Байкале летом 1992–1995 гг., дали основание сделать вывод о том, что Байкал потенциально эвтрофируется [Watanabe, Drucker, 1999].

В этот же период в глубоководной части вод южной части озера было найдено:

– эпизодическое появление аммонийного и нитритного азота как в трофогенном слое, так и в

глубинных горизонтах (ранее даже в период максимального развития фитопланктона они не обнаруживались и в трофогенном слое);

– начиная с 1986 г. в водах открытого Байкала обнаружены органические агрегаты, образованные на основе коллоидных частиц, поступающих со сточными водами БЦБК, тогда как ранее вода озера представляла собой «истинный раствор» даже в периоды массового развития планктонных организмов;

– нарушены закономерности сезонных изменений содержания взвеси, хлорофилла «а», органических форм углерода, азота и фосфора (вместо двух четко выраженных максимумов и двух минимумов их концентраций наблюдаются повышенные их величины в течение всего периода открытой воды);

– значительно увеличились в 1986–1988 гг. по сравнению с 1968–1969 гг. среднегодовые величины концентрации взвешенного органического углерода как в общем количестве взвеси (в 5,75 раза), так и в общем количестве органического углерода (в 3 раза), а также азота (в 5 раз) и фосфора (в 3 раза);

– нарушена закономерность вертикального распределения содержания минеральных и органических форм азота и фосфора. Если до строительства БЦБК Байкал представлял из себя поистине природную лабораторию минерализации органического вещества планктонных организмов по вертикали, то в 1986–1989 гг. на горизонтах глубже 100 м наблюдалось синхронное изменение органических и минеральных форм азота и фосфора;

– и, наконец, обнаруженная обратная корреляция между зимним содержанием азота и весенней концентрацией хлорофилла «а» в 1986–1989 гг. свидетельствует о наличии токсикантов в озере, а увеличение содержания сульфатов в этот период – об их поступлении со сточными водами БЦБК. Это положило начало изучению стойких органических загрязнителей – полихлорированных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД), дибензофуранов (ПХДФ) и бифенилов (ПХБ) в биоте озера и почве бассейна озера [Мамонтов, 2001; Мамонтова, 2001], что отражено в другом сообщении.

В 2004 г. нами продолжены наблюдения компонентов трофического статуса в пелагиали Южного Байкала. Мы на основе анализа систематических данных компонентов трофического статуса, полученных с 1965 по 2005 г., попытались оценить современный трофический статус пелагиали озера, изучить тренд их многолетних изменений и понять причины нарушения цикличности весенних диатомовых водорослей, развитие которых является благоприятным для любого водоема. Анализ величин атомных отношений биогенных элементов в зимний период, который определяет развитие весенних водорослей, показал, что развитие *Aulacoseira baicalensis* лимитируется кремнием и фосфором (отношение больше 90) [Тарасова, Мещерякова, 1992]. Развитие *Synedra acus* возможно при Si : P меньше 70. При промежуточном отношении Si : P = 70–90 в зимнее время возможно совместное развитие указанных водорослей весной. Но, несмотря на оптимальные величины отношений биогенных элементов для развития *Aulacoseira baicalensis* зимой 1986 г., развитие этой водоросли весной 1987 г. не было отмечено. Обратная зависимость весенней концентрации хлорофилла «а» от зимних величин содержания азота в трофогенном слое Южного Байкала в 1986–1987 гг. (−0,78 при ошибке 10 %, числе пар 98) позволила высказать предположение о том, что нарушение цикличности развития *Aulacoseira baicalensis* связано с присутствием в водах токсичных веществ.

Содержание общего количества взвеси, кремния, нитратного азота и $C_{орг.}$ в нефильтрованной воде в 2004–2005 гг. уменьшилось, так как снизилась доля крупных диатомовых водорослей, а возросла численность мелких цианобактерий. Развитие последних в большей степени лимитируется азотом, нежели фосфором, в периоды их развития найдены низкие величины минеральных форм N : P = 9–10. Содержание $P_{мин.}$ в нефильтрованной воде практически не изменилось. Количество $P_{орг.}$ было на том же уровне, как и в 1986–1989 гг., но выше, чем в период развития крупных форм диатомовых водорослей. Заметно возросло содержание $N_{орг.}$ во взвеси, причина, по-видимому, в массовом развитии азотфиксирующих цианобактерий. Восстановление прежних закономерностей по сезонам в распределении углерода, азота и фосфора после 1986 г. не произошло: наблюдается одновершинный пик максимума (в июле) и минимума (в декабре) в содержании их органических форм. Восстановление прежних закономерностей вертикального распределения содержания минеральных

и органических форм азота и фосфора в 2004–2005 гг. также не произошло: на горизонтах глубже 100 м наблюдалось синхронное изменение органических и минеральных форм азота и фосфора. Наблюдаемые повышенные содержания органического вещества в глубинной области обусловлены согласно достоверной корреляции между взвешенным веществом и хлорофиллом «а» на горизонтах 0 (r = 0,67), 400 (r = 0,41), 900 (r = 0,64) и 1100 (r = 0,85) м тем, что поступление загрязняющих веществ происходит с поверхности. Повышенное содержание сульфатов (до 6,2–6,9 мг/л) на этих горизонтах дает основание предполагать, что это поступление идет со сточными водами БЦБК. Причина такого явления – своеобразие динамики водных масс.

О том, что в настоящее время в водах Южного Байкала находятся токсиканты, можно судить по обратной корреляции между зимней концентрацией азота в 2004 г. и весенним содержанием хлорофилла «а» в 2005 г. в районе м. Толстого (−0,96) и у Б. Котов (−1,00). Действительно, в настоящее время достаточно полно исследовано и найдено высокое содержание диоксинов и родственных соединений в биоте Байкала.

Каждое озеро имеет свое стехиометрическое атомное отношение C : N : P, которое может служить показателем трофности водоема. Экспериментально найдено, что сообщества зеленых мелких клеток водорослей имеют эти отношения 40 : 7 : 1, для больших диатомовых водорослей: 318 : 40 : 1. Действительно, в оз. Мичиган C : N : P = 780 : 54 : 1, а в эвтрофном оз. Эри оно было 76 : 11 : 1. В пелагиали оз. Байкал изменение стехиометрического атомного отношения C : N : P во взвеси от 200 : 16 : 1 в 1983–1984 гг., 107 : 31 : 1 в 1986–1988 гг. до 79 : 31 : 1 в 2004–2005 гг. свидетельствует о повышении уровня трофности озера. Судя по критериям, принятым исследователями [Forsberg, Ryding, 1980], по которым водоем можно отнести к эвтрофному: прозрачность по диску Секки – не более 2 м (в пелагиали Байкала она не понижается менее 5 м), содержание хлорофилла «а» – до 20 мкг/л (по нашим данным величины хлорофилла «а» достигали максимума 11,5 мкг/л только в июле на горизонте 5 м, в среднем за год – 0,40 мкг/л), общий фосфор – 20 мкг/л (в Байкале увеличение общего фосфора с 1967 по 2004–2005 гг. составляло от 15 до 19 мкг/л), азот общий – 600 мкг/л (в Байкале – 180 мкг/л), пелагиаль оз. Байкал не может быть отнесена к эвтрофному водоему. Вода озера остается пока достаточно чистой, но тенденция повышения трофности озера явно прослеживается.

Многолетние исследования хлорофилла «а», органического вещества и биогенных элементов в водах Байкала в разные периоды антропогенного воздействия и в годы массового развития эндемичных водорослей; анализ изменчивости атомных стехиометрических величин отношений C : N : P; зависимость содержания биогенных элементов зимой от весенней концентрации хлорофилла «а» позволили предсказать нахождение токсикантов в водах озера, развитие того или иного вида фитопланктона и, наконец, уровень трофического статуса озера. Те изменения, что произошли в экосистеме озера, можно представить так: токсиканты (диоксины и родственные им соединения) в озере, которые в подледный период, в основном, поступают в трофогенный слой (согласно разной температуре сточных вод и вод озера), способствуют угнетению развития эндемичных весенних диатомовых водорослей. После вскрытия ото льда с увеличением ветрового перемешивания содержание токсикантов в трофогенном слое уменьшается, величины отношений биогенных элементов достигают оптимальных величин для развития пикоцианобактерий, что и приводит к повышению уровня трофности озера.

Проведенные исследования показывают, что для приостановления процесса увеличения трофности пелагической части оз. Байкал необходимо прекращение сброса токсичных сточных вод БЦБК в воды озера, для чего необходим переход работы комбината на замкнутый цикл. Контроль за состоянием экосистемы озера должен быть постоянным согласно комплексному систематическому мониторингу как компонентов ионного состава и компонентов трофического статуса, так и диоксинов и родственных соединений в биоте озера, содержание которых уже сейчас является небезопасным как для самой экосистемы озера, так и для здоровья человека при потреблении байкальской рыбы [Мамонтова, 2001].

Учитывая достаточно большое влияние хозяйственной деятельности человека на экосистему оз. Байкал, для принятия мер для сохранения уникальной системы озера необходимо продолжить химический мониторинг, обратив особое внимание на отбор проб воды (не реже одного раза в месяц) и методы анализа. Среди макрокомпонентов химического состава следует обязательно определять сульфаты. Чтобы оценить тренд химических компонентов, следует определение производить в не-

фильтрованной воде. Объектом мониторинга диоксинов и родственных соединений в экосистеме озера может служить голомянка.

Огромное влияние, глубокая заинтересованность, ценные советы и предложения по исследованию Байкала Б.А. Скопинцева вдохновили авторов на проведение настоящих исследований. Серьезная поддержка в выполнении настоящей работы получена от Г.И. Галазия, которому в этом году 5 марта исполнилось бы 90 лет, и М.И. Кузьмина.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 04-05-64870, 07-05-00697, 10-05-00663, INTAS 2000-00140, фонда Макартуров.

Литература

Агафонов Б.П., Кузьмин В.А., Снытко В.А., Тарасова Е.Н. Одно из свидетельств техногенного давления на геосистемы Байкала // География и природ. ресурсы. 1995. № 2. С. 179–181.

Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал // Тр. Байкал. лимнол. ст. АН СССР. 1961. Т. 20. 311 с.

Вотинцев К.К., Глазунов И.В., Толмачева А.П. Гидрохимия рек бассейна озера Байкал // Тр. ЛИН СО АН СССР. 1965. Т. 8 (28). 495 с.

Галазий Г.И., Линевич А.А., Тарасова Е.Н. и др. Современное состояние экосистемы озера Байкал // Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши. Ростов-на-Дону, 1987. С. 115.

Дышко Т.В., Скопинцев Б.А. Содержание органического азота в водах рек и озер Подмосковья и крупных рек Советского Союза // Гидрохим. материалы. 1959. Т. 28.

Кожова О.М., Кобанова Г.И. Аномальное явление в структуре фитопланктона Байкала // Оценка состояния водных и наземных экологических систем. Новосибирск: Наука, 1994. С. 24–29.

Кожова О.М., Изместьева П.Р., Павлов Б.К. и др. Методология оценки состояния экосистем. Учебное пособие. Ростов-на-Дону: Изд-во ЦВВР, 2000. 128 с.

Крылова Л.П., Скопинцев Б.А. Содержание органического углерода в водах рек и озер Подмосковья и крупных рек Советского Союза // Гидрохим. материалы. 1959. Т. 28.

Мамонтов А.А. Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал. М.: Академия наук о Земле, 2001. 68 с.

Мамонтова Е.А. Гигиеническая оценка загрязнения диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. 141 с.

Настоящее и будущее Байкальского региона (возможности устойчивого развития). Часть 1: Природный комплекс. Новосибирск: Студия Дизайн ИНФОЛИО, 1996. 112 с.

Поповская Г.И., Белых О.И. Этапы изучения автотрофного текопланктона озера Байкал // Гидробиол. журн. 2003. Т. 39, № 6. С. 12–24.

Тарасова Е.Н. Органическое вещество вод Южного Байкала. Новосибирск: Наука, 1975. 148 с.

Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима озера Байкал. Новосибирск: Наука, 1992. 144 с.

Толмачев В.А. Некоторые гидрохимические показатели внутреннего водообмена в Байкале // Докл. АН СССР. 1957. Т. 113, № 3. С. 1011–1013.

Forsberg C., Ryding S.O. Eutrophication parameters and trophic state in 30 Swedish waste-receiving lakes // Archiv fur Hydrobiologie. 1980. Vol. 89. P. 180–207.

Kilham S.S. Relationship of Phytoplankton and Nutrients to Stoichiometric Measures // Large Lakes. Ecological Structure and Function / Eds. Max M. Tilzer, Colette Serruya. Springer-Verlag, 1990. P. 403–413.

Watanabe Y., Drucker V.V. Phytoplankton blooms in Lake Baikal, with reference to the Lake's present state of eutrophication // Ancient Lake: their Cultural and Biological Diversity / Eds. H. Kavanabe, G.W. Coulter and A.C. Roosevelt. 1999. P. 217–225.

ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ В ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ В СОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД

В.М. Домышева, М.Н. Шимараев, М.В. Сакирко, Н.А. Онищук
Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
e-mail: hydrochem@lin.irk.ru

Озеро Байкал, расположенное в Восточной Сибири, является самым древним (25 млн лет), глубоким (1637 м) и крупным (23 тыс. км^3) резервуаром чистой, пресной воды на планете. Озеро внесено в список Участков Мирового Наследия и имеет важное стратегическое значение как крупнейший источник питьевой воды. Тенденция увеличения концентрации углекислого газа в

атмосфере и повышения приземной температуры, наблюдающаяся в последние десятилетия, может привести к изменению динамики биогенных элементов, климатическим и прочим изменениям. Повышение антропогенной нагрузки в условиях активного развития туризма на Байкальской природной территории может отразиться на качестве воды озера. Отклик на эти изменения будет виден, в первую очередь, в литорали озера Байкал.

Байкал разделен поднятиями дна на три котловины с глубинами около 1400 м в южной, 1600 м в средней и 800 м в северной части озера. Литоральная зона занимает около 7 % площади водного зеркала [Фиалков, 1983], но оказывает значительное влияние на функционирование экосистемы озера. Сохранение чистоты вод Байкала весьма актуально в настоящее время, когда уже значительная часть населения мира испытывает недостаток питьевой воды.

В докладе обобщены результаты мониторинговых исследований химического состава воды пелагиали (1993–2011 гг.) и литорали (2003–2011 гг.) оз. Байкал. Отбор проб воды в пелагиали озера выполнялся с 10–14 горизонтов от поверхности до дна на 20 постоянных станциях (по 5–7 станций в каждой котловине). В литорали измерения проводились на западном побережье Южного Байкала в районе пос. Большие Коты. Содержание кислорода определяли титриметрическим методом, кремния и фосфатов, нитратов – фотометрическим методом. Для измерения величины pH применяли потенциометрический метод.

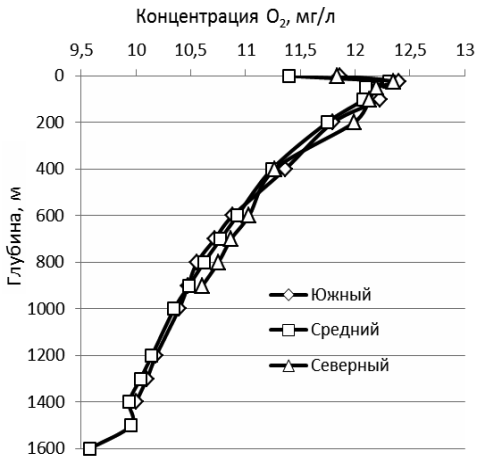


Рис. 1. Вертикальное распределение концентрации кислорода в разных частях Байкала в августе 2010 г.

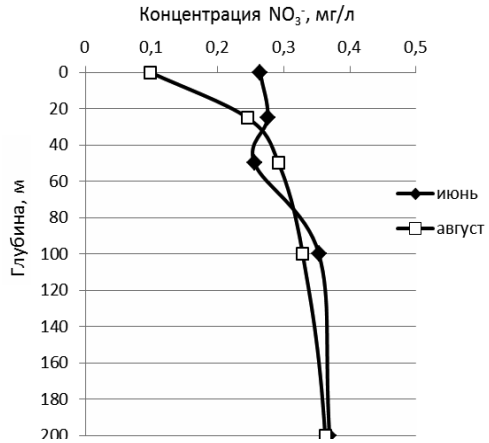


Рис. 2. Вертикальное распределение концентрации нитратов в южной части Байкала в июне и августе 2010 г.

Пространственная и сезонная изменчивость концентрации биогенных элементов и кислорода определяется биологическими процессами и динамикой водных масс озера.

Постоянное присутствие кислорода на всех глубинах обусловлено уникальными механизмами обновления глубинных вод весной и осенью (рис. 1).

Биогенные элементы, служащие одним из показателей качества воды, в пелагиали озера содержатся в небольшом количестве. Концентрация их возрастает от поверхностного к придонному слою и не превышает для кремния 1,9 мгSi/л, нитратов – 0,55 мгNO_3^-/л, фосфатов – 70 мкгP/л. Аммонийный и нитритный азот в верхнем слое воды пелагиали содержится в незначительных количествах в конце массового развития водорослей.

В верхнем слое озера (до 200–300 м) распределение биогенных элементов и кислорода значительно меняется в разные сезоны вследствие различной интенсивности развития водорослей и перемешивания вод (рис. 2). В центральном ядре водной толщи Байкала (с 300 м от поверхности и до 100–200 м от дна) градиент падения содержания кислорода и роста биогенных элементов в течение года практически постоянен.

По сравнению с основной частью глубинной зоны в придонном слое (100–200 м у дна) заметна изменчивость во времени концентрации кислорода и биогенных элементов. Это связано с сезонным обновлением вод слоя в результате глубинной вынужденной температурной конвекции и интрузий в придонную зону вод из верхней зоны Байкала [Weiss et al., 1991; Шимараев, Гранин, 1991].

Глубинная конвекция развивается при низких температурах верхнего слоя (T < 3,5−3,6 °C), что приводит к образованию у дна холодного слоя мощностью до 100–200 м. Количественным показателем интенсивности придонных холодных интрузий служит величина «дефицита» тепла в

придонном слое, заметно меняющаяся в отдельные годы [Шимараев и др., 2011]. С этой характеристикой связаны величины дополнительного поступления растворенного кислорода и образующегося «дефицита» содержания кремния, нитратного азота и фосфатного фосфора. Особенно заметно влияние интрузий на обогащение придонного слоя кислородом, величина которого достигает 50–75 г O_2/м^2 (рис. 3). На рис. 3 показано приращение содержания кислорода:

$$\Delta O_2 = 0{,}5 \times h \times (O_{2ф} - O_{2г}) = 54 \text{ г } O_2/\text{м}^2 ,$$

где h – толщина слоя, м; $O_{2ф}$ – фактическая и $O_{2г}$ – гипотетическая концентрация кислорода у дна, мг/л.

По параллельным данным о температуре по измерениям зондом СБЕ-25 и концентрации кислорода, полученной аналитическим путем, установлено уравнение связи между величиной «дефицита» тепла Q (МДж/м^2) и ΔO_2:

$$\Delta O_2 = -1{,}628\ Q + 5{,}116\ (R^2 = 0{,}6293,\ r = 0{,}79).$$

С использованием этого уравнения и многолетних данных о «дефиците» тепла в придонном слое отдельных котловин получены расчетные значения интрузионного поступления кислорода в придонную зону в 1993–2009 гг. (рис. 4). Результаты расчета указывают на регулярность интрузионной аэрации придонной зоны кислородом. Повторяемость этого процесса в мае–июле составляет 70–90 %. Средний интрузионный приток кислорода в Южном Байкале (16,8 г O_2/м^2 за год) несколько выше, чем в Среднем и Северном (13,5 г O_2/м^2 за год), что соответствует соотношению между активностью интрузионного обновления в этих частях озера.

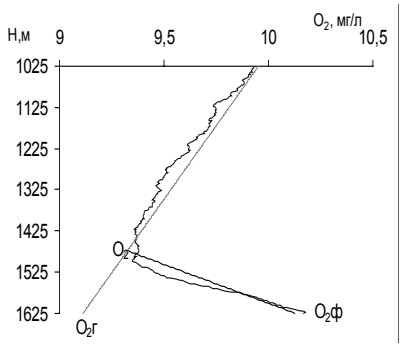


Рис. 3. Распределение концентрации кислорода в холодном придонном слое Среднего Байкала 20 июня 2006 г.

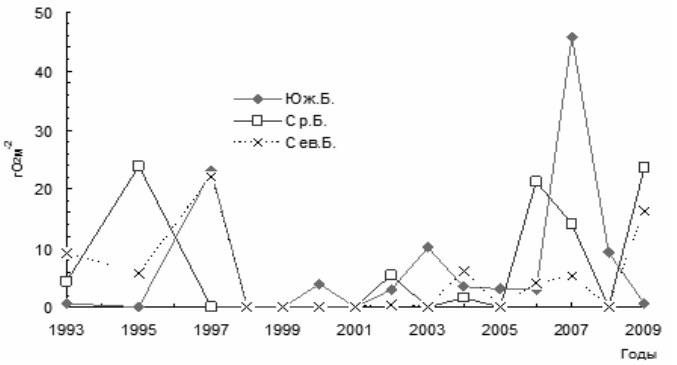


Рис. 4. Расчетные значения интрузионного поступления кислорода в придонную зону отдельных котловин Байкала

Количественные связи существуют также между величиной «дефицита» тепла и «дефицита» кремния:

$$\Delta Si = 0{,}772\ Q - 5{,}267\ (R^2 = 0{,}2785,\ r = 0{,}53)$$

и между величиной «дефицита» тепла и «дефицита» фосфора:

$$\Delta P_{мин} = 0{,}0273\ Q - 0{,}1706\ (R^2 = 0{,}1636,\ r = 0{,}40).$$

Отметим, что холодные интрузии обеспечивают регулярное сезонное обновление вод глубинной зоны, их охлаждение (компенсируемое потоком тепла из верхних слоев в теплую часть года), аэрацию кислородом, а также частичную «разгрузку» запаса биогенных элементов в верхние слои озера.

Как показывают результаты исследований, межгодовые вариации концентрации биогенных элементов и кислорода в поверхностном слое воды пелагиали озера невелики (рис. 5).

С 50-х гг. прошлого века не прослеживается изменений в содержании биогенных элементов в воде пелагиали озера, вариации концентрации фосфатов и нитратов на отдельных глубинах не превышают погрешностей методов определения (рис. 6).

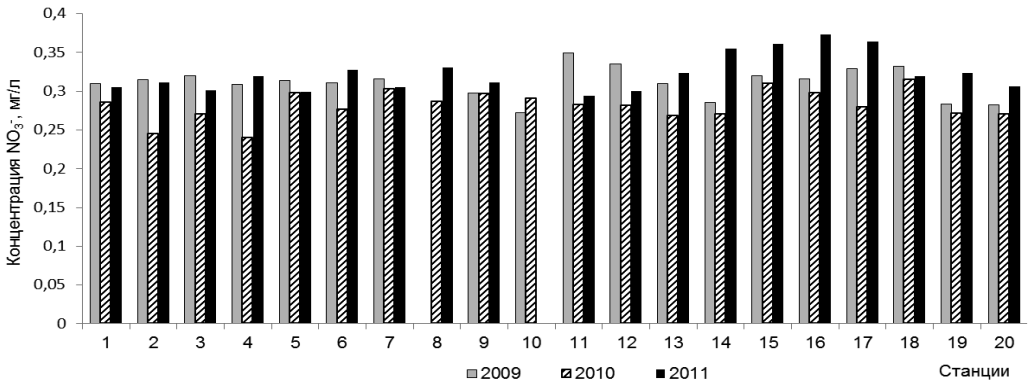


Рис. 5. Концентрация нитратов в поверхностном слое воды на станциях продольного разреза в июне 2009–2011 гг.

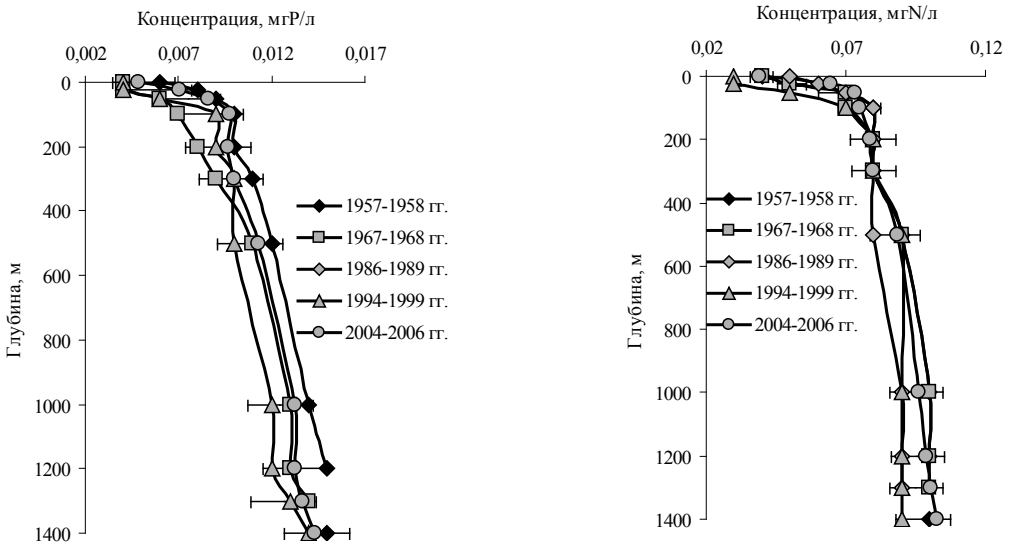


Рис. 6. Вертикальный профиль концентрации нитратного азота и минерального фосфора в воде Южного Байкала в разные годы (1957–1958 гг. – по данным [Вотинцев, 1965], 1967–1968 и 1986–1989 – по данным [Тарасова, Мещерякова, 1992])

В июле–августе 2011 г. впервые наблюдалось антропогенное воздействие на литоральную зону Байкала в самом популярном туристическом месте – в заливе Лиственничный, где отмечено значительное повышение концентраций биогенных элементов. В отдельных районах залива в воде придонного слоя на глубине 3 м концентрация фосфатов достигала 1,295 мг/л, ионов аммония – 2,44 мг/л и нитритов – 0,246 мг/л. Отметим, что в это же время в воде литорали озера в труднодоступных для туристов местах содержание этих биогенных элементов было на два порядка меньше.

Литература

Вотинцев К.К. Гидрохимические условия в глубинной области оз. Байкал // Лимнологические исследования Байкала и некоторых озер Монголии. М.: Наука, 1965. С. 71–114.

Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима озера Байкал. Новосибирск: Наука, 1992. 143 с.

Шимараев М.Н. и др. К вопросу об обновлении глубинных вод Байкала // ДАН. 2011. Т. 438, № 1. С. 121–124.

Шимараев М.Н., Гранин Н.Г. К вопросу о стратификации и механизме конвекции в Байкале // ДАН СССР. 1991. Т. 321, № 2. С. 381–385.

Weiss R.F., Carmack E.C., Koropalov V.M. Deep-water renewal and biological production in Lake Baikal // Nature. 1991. N 6311. P. 665–669.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ КРУГОВОРОТА АЗОТА В ЭКОСИСТЕМЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

В.А. Верхозина[1], Е.В. Верхозина[2],
[1] Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
e-mail: verhval@igc.irk.ru
[2] Институт Земной коры СО РАН, Иркутск
e-mail: verhel@crust.irk.ru

Биогеохимическая трансформация органических и минеральных веществ, различными путями поступающих в озера, тесно связана с проблемой чистой воды. Ведущая роль в круговоротах веществ и самоочищении водоемов принадлежит микроорганизмам. Ранними исследованиями установлено, что основным элементом, лимитирующим продуктивность органического вещества в пелагиали озера Байкал и влияющим на качество воды, является азот [Verkhozina et al., 1996, 2000]. Огромное влияние на формирование качества воды в Байкале имеют процессы азотфиксации и денитрификации в водной толще и донных осадках озера.

До недавнего времени изучение цикла круговорота азота в гидросфере считалось важной научной задачей, но не имеющей существенного практического значения. Недостаточное внимание к этому вопросу объяснялось тем, что время нахождения фиксированного азота в океане считается продолжительным – около 10 тыс. лет, и баланс азота подобен таковому у других элементов, так как находится в стабильном состоянии или очень близок к этому. Серьезные попытки квалифицировать баланс связанного азота – денитрификации и фиксации азота – начались в 1970-х гг., и, несмотря на различные оценки исследователей, понятие о равновесном состоянии круговорота азота стало возможным лишь в середине 1980-х гг. [Codispoti, Christensen, 1985]. Однако пределы, в которых изменения денитрификации или фиксации азота могут влиять на баланс этого элемента в гидросфере, остаются спорными. Интерес к балансу азота привел к обширному диапазону исследований, в которых особое внимание уделяется биологическим измерениям специфических процессов (например, азотфиксации и денитрификации), геохимическим измерениям в масштабах водоема и комплексному моделированию.

Круговорот азота представляет собой взаимосвязанную цепь реакций превращения различных форм азота, ведущая роль в осуществлении которых принадлежит микроорганизмам. Азотфиксация – процесс пополнения экосистемы азотом. Немаловажная роль в этом процессе принадлежит многим видам цианобактерий, образующим гетероцисты. Способностью к фиксации азота обладает широкий круг авто- и гетеротрофных микроорганизмов, как в аэробных, так и анаэробных условиях, обладающих ферментом нитрогеназой. Все они имеют похожий биохимический механизм фиксации молекулярного азота. Этот процесс называют биологической фиксацией азота.

Денитрификация представляет собой единственный биохимический процесс, ведущий к обеднению водоема азотом, что играет важную роль в процессах самоочищения водоемов. Только имея данные о количественном состоянии процессов, ведущих к накоплению или освобождению азота в водоемах, можно составить заключение о содержании этого элемента в экосистемах. Эти знания имеют существенное значение для развивающихся направлений по регулированию экосистем с целью контроля качества воды или увеличения первичной продуктивности водоема. Нужно отметить, что содержание отдельных форм азота в воде сильно меняется по сезонам года и зависит от развития фитопланктона, полноты и характера циркуляции воды в водоеме, а также от поступления азота из грунта, притока его с водосборного бассейна и т. д. Вместе с тем содержание общего азота, а часто и его отдельных соединений из года в год остается для одного и того же озера величиной постоянной.

Нередко основная масса органических и минеральных соединений азота поступает в озера с водосборной площади и осадками в виде дождя и снега. В сводке по вопросам научных основ евтрофирования сделана попытка статистического подхода к трофической классификации вод на основе показателей среднего содержания связанного азота и фосфора, где подчеркивается, что проблема евтрофирования связана не с содержанием питательных веществ в водоеме, а со скоростью поступления их извне. При этом роль биологических процессов никак не учитывалась.

В настоящее время выявлено, что азотный цикл в морях и океанах более динамичен, чем считали прежде. Время оборота фиксированного азота примерно равно 1500 годам [Gruber, Sarviento, 1997]. Однако, несмотря на впечатляющие и быстрые успехи в исследовании циклов азота гидросферы, остаются нерешенными многие спорные вопросы. Исследование биогеохимических процессов трансформации азотсодержащих соединений в континентальных водоемах еще более актуально, чем в океане, в связи с проблемой качества воды и интенсификацией антропогенного евтрофирования.

Задача выявления роли биогеохимических процессов в балансе азота экосистемы оз. Байкал является особенно актуальной для контроля качества воды. При развитии туризма, строительстве коттеджей, кемпингов, саун на побережье озера наблюдается почти полное отсутствие очистных сооружений и поступление в воду большого количества органического азота с неочищенными сточными водами, что может привести к антропогенному евтрофированию водоема. Гидрохимическими исследованиями установлено [Вотинцев, 1961], что в воде оз. Байкал существует довольно устойчивая сезонная цикличность динамики азота, который присутствует, в основном, в форме нитратов. Аммонийный и нитритный азот можно выявить лишь в зонах литорали (мелководье) или в отдельных точках пелагиали при отмирании фитопланктона, который имеет ярко выраженную пространственно-временную неоднородность. Поэтому проследить динамику азота проще по азоту, находящемуся в форме нитратов.

Изучение процессов азотфиксации и денитрификации в водной толще и донных осадках экосистемы оз. Байкал было начато в 1985 г. [Верхозина, 1985; Верхозина и др., 1987] и продолжено до 1991 г. Возможность продолжить исследования появилась в 2005 г. при получении гранта РФФИ.

Для измерения процессов азотфиксации и денитрификации использован ацетиленовый метод, который основан на идее искусственного субстрата. Азот был заменен газами, отсутствующими в атмосфере, но с той же энергией связи – ацетилен и этилен. Достаточно инкубировать заданный объем или массу пробы в замкнутом объеме с ацетиленом, через заданное время зафиксировать ее и измерить образующиеся количества этилена. Затем делается хроматографический анализ, который может проводиться через какое-то время после отбора проб в лабораторных условиях. Для расчета скорости азотфиксации по измеренным величинам использовали формулу, учитывающую растворимость этилена в воде путем введения коэффициента перераспределения Бунзена между фазами, равного для этилена, путем определения площади хроматографического пика этилена Сэ мкг/л за вычетом концентрации этилена в исходном ацетилене и содержания его в контрольной пробе:

$$Сэ = (V_г\ K/a\ N\ t\ M)\ (1 + 0{,}122\ V_ж/V_г),$$

K – продукция этилена единицей пробы, мкмоль,
$V_ж$ и $V_г$ – объем водной и газовой фаз в инкубационном сосуде, мл,
t – длительность инкубации (час),
N – количество анализируемой пробы (мл для воды и в г для донных осадков),
M – молекулярный вес этилена (28),
a – коэффициент пересчета скорости продуцирования этилена из ацетилена в скорость фиксации азота (теоретическое молярное соотношение, равное 3).

Таким образом, скорость азотфиксации будет рассчитана в мкмоль/(г·сутки) (для донных осадков) или в мкмоль/(мл·сутки) (для воды).

Метод привлекает своей принципиальной простотой и пригодностью его в длительных и дальних экспедициях. Впервые использован на Байкале в 1986 г. Методика и полученные результаты по исследованию этих процессов в экосистеме оз. Байкал описаны ранее [Верхозина и др., 1987]. При денитрификации ингибируется N_2O – редуктазы ацетиленом, который подавляет восстановление закиси азота. Измеряется закись азота, образующаяся при денитрификации, практически отсутствующая в атмосфере.

При анализе полученных результатов за все годы исследований выявлено слабое течение процессов азотфиксации и денитрификации в пелагиали озера и активное – в мелководных районах. Можно отметить высокую вариабельность активности азотфиксации в донных осадках Байкала. Активность азотфиксации изменялась в поверхностном слое донных осадков оз. Байкал от $0{,}025 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}58 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/(г·сутки). Среднее квадратичное отклонение (SD) = 0,075 ± 0,041 (55 %). Такой разброс рассматриваемых данных по всей площади озера обусловлен тем, что донные осадки Байкала

имеют различный литологический и, соответственно, химический состав. В колонках байкальских грунтов активность азотфиксации имеет место во всех исследуемых пробах. Также на всех горизонтах были выявлены азотфиксаторы, активность и численность которых значительно варьируют в вертикальном и горизонтальном распределениях.

Основные проблемы и трудности измерений исследуемых процессов связаны со спецификой экосистемы оз. Байкал, которую невозможно считать единой из-за разницы глубин – пелагиаль более 1000 м и литоральная зона – несколько метров. Соответственно, наблюдается очень большая разница температурного и гидрохимического режима [Codispoti et al., 2001]. Для рассматриваемых процессов в водной толще водоемов важно иметь в виду, что молекулярный кислород является ингибитором фермента нитрогеназы. Поэтому микроорганизмы, фиксирующие азот, либо действуют и растут в анаэробных условиях и являются облигатными, либо факультативными анаэробами. Возможно, что в столь насыщенных кислородом водах, как оз. Байкал до самых больших его глубин, микроорганизмы имеют специальную систему защиты нитрогеназы от кислорода, так как азотфиксирующие микроорганизмы были выявлены в зоне литорали, пелагиали и в донных осадках экосистемы озера.

Как известно, денитрификация еще более сильно ингибируется свободным кислородом, чем процесс азотфиксации, т. е. для ее протекания необходимы анаэробные условия. Поэтому в донных осадках денитрификация протекает значительно быстрее, чем в водной толще, хотя в оз. Байкал при отмирании водорослей после их массового цветения могут наблюдаться микрозоны с пониженным содержанием кислорода и повышенным содержанием органического вещества, где начинают работать денитрификаторы.

Скорости процессов азотфиксации и денитрификации обнаруживают столь же значительную пространственно-временную изменчивость, как и изменчивость бактериопланктона в экосистеме озера [Верхозина и др., 2000], что не наблюдается в мелководных озерах.

Бассейну оз. Байкал свойственно весьма сложное распределение речного стока, обусловливающее различную интенсивность его поступления в отдельные части котловины озера. Тем не менее на основе гидрохимических съемок был рассчитан годовой сток нитратного азота. Хотя содержание нитратного азота в экосистеме озера подвержено большим сезонным изменениям [Вотинцев, 1961], его многолетняя средняя концентрация составляет 40 мг $N/м^3$. Авторами оценены элементы баланса азота в экосистеме оз. Байкал и выявлена роль процессов азотфиксации и денитрификации [Верхозина и др., 2011]. Следует отметить, что баланс азота в озере является непостоянным, зависящим от времени. На рассматриваемые процессы существенное влияние оказывают климатические изменения, такие как «урожайные» и «неурожайные» по фитопланктону годы [Верхозина и др., 2000], так как фитопланктон является основным поставщиком органического вещества в экосистему озера. Вклад процессов фиксирования азота бактериопланктоном соизмерим с содержанием растворимых форм азота в озере.

Таким образом, вклад бактериальных процессов, рассчитанных по средним многолетним данным, значителен. Установлено, что процессы азотфиксации и денитрификации играют существенную роль в балансе азота экосистемы оз. Байкал, хотя ранее предполагалось, что они незначительны. Поскольку пелагиаль озера насыщена кислородом до дна, то процессы денитрификации (освобождение экосистемы от интенсивного поступления азота) слабые, и эту особенность экосистемы Байкала следует учитывать при развитии туризма, промышленности и другой хозяйственной деятельности.

Литература

Верхозина В.А. Влияние антропогенного фактора на микробиальные процессы круговорота азота // Совершенствование регионального мониторинга состояния оз. Байкал. Л.: Гидрометиздат, 1985. С. 66–70.

Верхозина В.А., Одинцов В.С., Илялетдинов А.Н. Фиксация азота и денитрификация в грунтах Южного Байкала // Изв. АН КазССР. 1987. № 5. С. 51–55.

Верхозина В.А., Куснер Ю.С., Павлова Т.В., Потемкин В.Л. Проявление климатической изменчивости в периодичности урожайности планктона озера Байкал // ДАН. 2000. Т. 374, № 2. С. 252–254.

Верхозина В.А., Верхозина Е.В., Чудненко К.В. Роль биогеохимических процессов в балансе азота экосистемы озера Байкал // Вода: химия и экология. 2011. № 12. С. 3–7.

Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал. М.: АН СССР, 1961. 311 с.

Codispoti L.A., Christensen J.P. Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean // Mar. Chem. 1985. Vol. 16. P. 277–300.

Codispoti L.A., Brandes J.A., Christensen J.P. et al. The ocean fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropogenic? // Sci. Var. 2001. Vol. 65. P. 85–105.

Folkner K.K., Measures C., Herbelin S.E. et al. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal // Limnology and Oceanog. 1991. Vol. 36, N 3. P. 413–423.

Gruber N., Sarviento J. L. Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification // Global Biogeochem. 1997. Vol. 11. P. 235–266.

Verkhozina V.A., Kusner Yu.S., Pastukhov V.D. et al. Stability principle and mathematical modeling Lake Baikal Ecosystem // Internation cartographic congress «InterCarto 2: GIS for Environmental studies and mapping». Irkutsk, Russia, Yune 6–29. 1996. P. 143–147.

Verkhozina V.A., Kozhova O.M., Kusner Yu.S. Hydrodynamics as a limiting factor in Lake Baikal ecosystem // Aquatic Ecosystem Health and Management Society. 2000. Vol. 3. P. 203–210.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИТОРАЛЬНОЙ ЗОНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

А.Н. Сутурин, Н.Н. Куликова, О.А. Тимошкин
Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
e-mail: san@lin.irk.ru

Традиционно комплекс биогенных элементов ограничивается изучением в водоемах биогеохимических циклов C, O, N, P, K, Ca и Si и определением их миграционных потоков с поверхностными водотоками и обменом в системе осадки дна – вода – поверхность водоема. Изучение биогеохимических процессов в литорали оз. Байкал показало, что биоразнообразие и биопродуктивность населяющих ее гидробионтов зависят от типа литорали, состава пород, ее слагающих, а также степени их катаклаза. Поступление необходимых биофильных макро- и микроэлементов в аквальные биоценозы может быть обусловлено взаимодействием воды с каменным материалом. Горные породы литоральной зоны подвергаются интенсивной деструкции в результате акватолиза и воздействия бентосных организмов (рис. 1). Устойчивость минералов горных пород в водных системах различна, поэтому породы бенча и клифа подвержены конгруэнтному и инконгруэнтному растворению и биодеструкции неодинаково. Интенсивность процессов деструкции пород и извлечения, необходимых для биоты макро- и микроэлементов, обеспечивается суточными концентрациями в воде углекислоты и кислорода и связанными с ними значениями pH. Большую роль играют в деструкции пород выделяемые гидробионтами органические кислоты. Особое влияние на биоразложение горных пород оказывают симбионтные организмы: губки и лишайники [Suturin et al., 2003; Куликова и др., 2009].

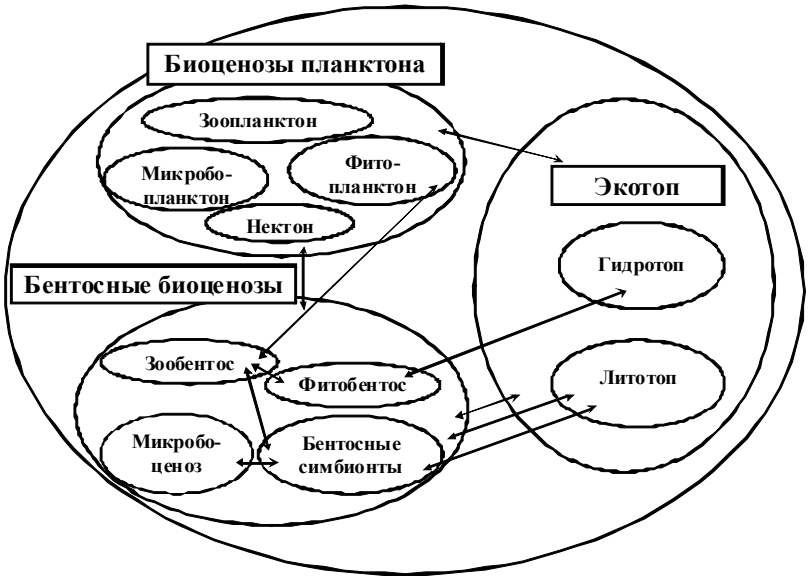


Рис. 1. Биогеоценозы литорали

Пробы гидробионтов (водорослей, лишайников, ручейников, гастропод, амфипод, губок), собранные аквалангистами с камней литоральной зоны оз. Байкал, в этот же день последовательно промывали в байкальской, дистиллированной и бидистиллированной воде. Отмытые пробы помещали в пластиковые стаканчики с деионизированной водой и подвергали ультразвуковому воздействию или обрабатывали на магнитной мешалке. Отмытые от примесей образцы ополаскивали бидистиллированной водой и доводили до воздушно-сухого состояния. Затем измельчали в агатовой ступке и составляли средние пробы. Из каждой пробы методом квартования отбирали аналитическую пробу, растирали до состояния пудры в агатовой ступке и доводили до постоянного веса при температуре 105 °С. Аналитические пробы разлагали в тиглях из фторопласта при ультразвуковом воздействии смесью кислот азотной, плавиковой и хлорной. Элементный состав проб определяли методом ICP-MS. Анализ выполняли на масс-спектрометре Agilent 7500 CE в центре коллективного пользования ЛИН СО РАН [Сайбаталова и др., 2010].

Изучение сообществ гидробионтов литоральной зоны озера Байкал показало, что формула химического состава гидробионтов специфична не только для отдельных групп: губок, моллюсков, амфипод, лишайников, ручейников и т. д., но и для различных стадий их развития (рис. 2).

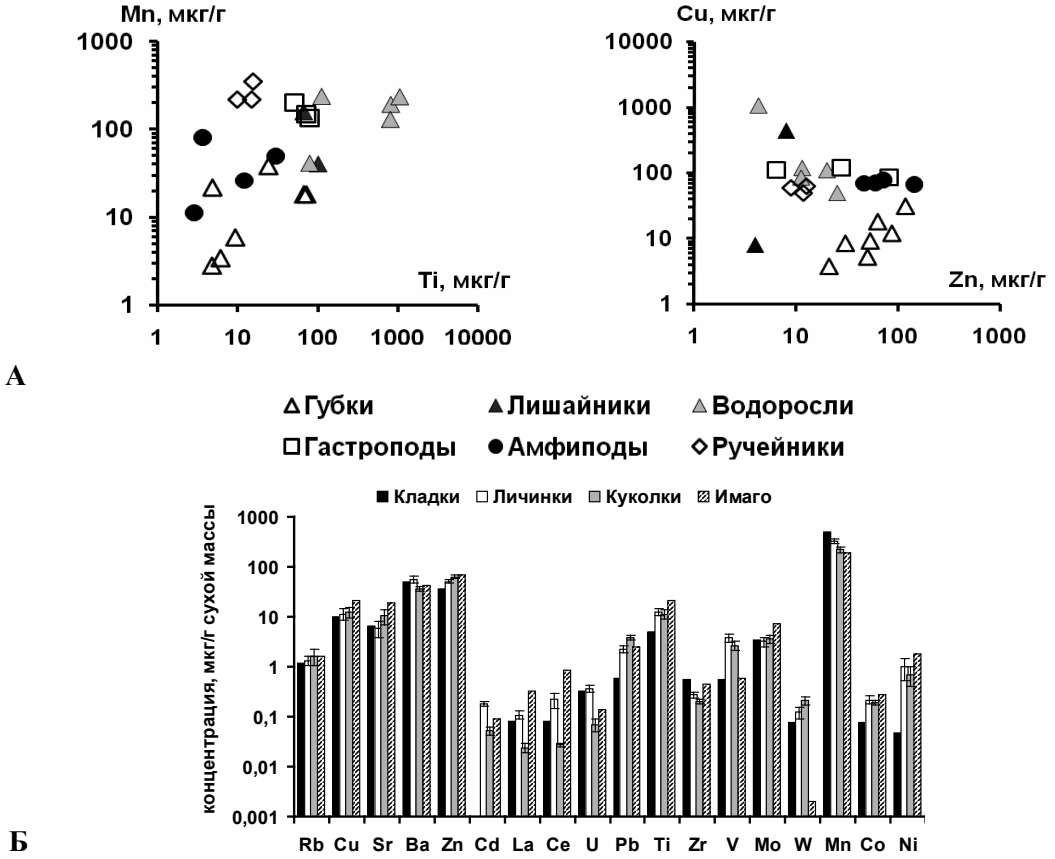


Рис. 2. Элементный состав различных групп гидробионтов литорали (А); различных стадий развития ручейников *Baicalina bellicosa* Mart. (Б)

Макро-, микроэлементный состав гидробионтов отражает условия их жизни и характер питания. Минеральный и геохимический состав береговой зоны влияет на биодоступность макро- и микроэлементов и соответственно на биоразнообразие и биопродуктивность литорали.

Биогеохимические процессы, ярко выраженные и доступные для изучения в береговой зоне оз. Байкал, являются общими для крупных озер тектонического генезиса, окраинных зон морей и океанов. Изучение этих процессов позволяет оценить процессы взаимодействия вода – горные породы в протобассейнах и прогнозировать сохранение биоразнообразия в современных озерах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-01135.

Литература

Куликова Н.Н., Сутурин А.Н., Бойко С.М. и др. Роль водных лишайников в биогеохимических процессах каменистой литорали озера Байкал // Биология внутренних вод. 2009. № 2. С. 41–46.

Сайбаталова Е.В., Куликова Н.Н., Сутурин А.Н. и др. Влияние способов пробоподготовки на результаты определения элементного состава пресноводных губок методом ИСП-МС // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 7. С. 691–698.

Suturin A.N., Timoshkin O.A., Paradina L.F. et al. Biogeochemical Processes on the Stony Litoral – Unlimited Element and Nutrient Source for Baikal Ecosystem // Berliner geowissenschaftliche abhandlungen. 2003. N 4. P. 129–139.

МИГРАЦИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗАПЛЕСКОВОЙ ЗОНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Н.Н. Куликова, А.Н. Сутурин, Е.В. Сайбаталова, О.А. Тимошкин
Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
e-mail: kulikova@lin.irk.ru

Протяженность береговой линии озера Байкал около 2000 км, из которых 80 % приходится на абразионные берега, развивающиеся в условиях сейсмической активности, глубокого промерзания и высокой энергии движения волн. Почти на всем протяжении западного побережья абразионные берега сложены магматическими и метаморфическими породами докембрия. К абразионным берегам приурочены валунные или чаще галечные пляжи шириной от 2 до 20 м. Нередко вдоль абразионных берегов за счет разрушения прибрежных склонов возникают обвалы, осыпи, оползни, материал которых скапливается у подножия склонов и частично на пляжах. Постепенно эти конусы обломочного материала вовлекаются в переработку волновыми процессами. Между урезом воды озера в спокойном состоянии и линией заплесков наибольших штормовых волн расположена заплесковая зона [Потемкина, 2006]. Ее длина сопоставима с длиной береговой линии. В период открытой воды из-за повышения уровня озера нижняя граница зоны заплеска, проходящая по урезу, смещается вверх по пляжу к береговым уступам [Карабанов и др., 1990].

Геологическая структура береговой зоны, химический состав горных пород, их устойчивость к выветриванию, почвенный и растительный покров оказывают заметное влияние на элементный состав прибрежных вод. Весь комплекс биогенных элементов поступает и при разложении органического вещества, скопление которого в заплесковой зоне обеспечивается ежегодным массовым вылетом имаго эндемичных ручейников, хирономид и последующим их отмиранием после откладки яиц в приурезовой зоне; массовой вегетацией и отмиранием водных и наземных макрофитов; массовыми линьками прибрежных беспозвоночных, а также растительным опадом лесов (листья, хвоя, шишки, пыльца и другие растительные остатки), покрывающих береговые склоны. Штормы периодически выносят на берег массу губок, макроводорослей (улотрикс, драпарнальдии, тетраспоры, кладофоры), высшей водной растительности (элодея, ряска, уруть и др.), иногда тела бычковых рыб и др. Заплесковая зона подвержена и наиболее активному влиянию антропогенной деятельности. Именно здесь вблизи поселков и в местах интенсивной рекреационной нагрузки наблюдаются максимальные скопления бытового мусора, поступление неочищенных бытовых сточных вод, проявления нефтезагрязнений, связанные с использованием маломерного флота и автомобильного транспорта, в большом количестве скапливающегося в прибрежной зоне в летние месяцы.

Определение элементного состава интерстициальных вод заплесковой зоны и воды приурезовой полосы проводили ежемесячно, с мая по ноябрь 2010 г., на базе стационара ЛИН СО РАН в Бол. Котах (Южный Байкал). Пробы отбирали на 4 стандартных разрезах: пляжи возле падей Сенная, Жилище и Черная, каждый из которых включал 3 станции: лунка в 1 м выше уреза (пробы грунтов и интерстициальных вод), вода озера в 1 м и в 100 м от уреза. Кроме этого, отбирали пробы интерстициальных вод под периодически скапливающимися на пляжах органическими остатками. После отбора пробы воды фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,2 мкм в полипропиленовые пробирки, консервировали HNO_3 марки ОСЧ. Грунт для лимоннокислых (pH 4,6) вытяжек подвижных форм соединений биогенных элементов отбирали со дна лунок. Элементный состав проб определяли методом ICP-MS. Анализ выполняли на масс-спектрометре Agilent 7500 CE в центре коллективного пользования ЛИН СО РАН.

В результате исследований установлено, что основной поток биогенных элементов (Ca, Mg, Na, K, P, S, Cl, Si, Fe и др.) в прибрежную зону связан с выветриванием горных пород береговой зоны, разрушением почвенного покрова и минерализацией периодически скапливающихся на пляжах органических остатков как наземных, так и водных организмов. Наибольший поток элементов отмечается в летние месяцы (вторая половина июня – июль), в период благоприятных климатических условий для развития растительного покрова, процессов разложения органических остатков, сопровождающихся понижением водородного показателя. Например, значения этого показателя в водных вытяжках растительного опада (сосновая и лиственничная хвоя, сосновые шишки, березовые листья), образующего лесную подстилку лесов и постоянно сносимого ветрами в прибрежную зону, колеблются от 4,25 до 5,26. Соответственно, растворяющая способность воды, стекающей с берегов, просачивающейся в вертикальном направлении через слой растительного опада, почвенный покров и горные породы, повышается. Выветриванию горных пород береговой зоны способствует и почти постоянно действующее ветровое волнение. Нагрузка от удара волн достигает нескольких тонн на квадратный метр [Карабанов и др., 1990]. Раздробление горных пород, образование трещин ведут к увеличению их дисперсности, просачиванию воды, насыщенной кислородом, углекислотой и органическими соединениями, ускорению химического разрушения горных пород и образованию обвалов.

В пробе интерстициальной воды, отобранной в заплесковой зоне во время шторма, заметно увеличивается содержани Si, Fe, Mn, Zn, Br; в воде, скопившейся после шторма и отстоявшейся в течение суток в выемке гранитной глыбы, – Ca, Mg, Na, K, Cl, Si, Cu, Co, Mn, Ni, B, I; под конусом почвенного обвала, протянувшегося почти до уреза воды и засыпавшего пляжный грунт на глубину 70–80 см, – Ca, Mg, Na, K, P, Si, Ni, B, Br и I (табл. 1).

Кроме выветривания горных пород и разрушения почвенного покрова, миграция химических элементов в заплесковой зоне определяется процессами разложения аккумулирующихся (от 20–170 до 1100 г/м^2 воздушно-сухой массы) на пляжах органических остатков, подкисляющих интерстициальные воды и воду озера в приурезовой полосе (pH воды при скоплении органических остатков снижается с 7,5–8,6 до 6,2–6,8). В результате их минерализации интерстициальные воды в заплесковой зоне и вода прибрежья, а также слой пляжных грунтов на глубине 20–30 см насыщаются биогенными элементами. При разложении скоплений стратоностока, выброшенных на берег, в интерстициальные воды в заметных количествах переходят и адсорбируются мелкими частицами грунтов K, P, S, Cu, Mn, Zn, Mo, Se, Br; при минерализации талломов тетраспоры – P, Cu, Mn, Zn, V; драпарнальдий – Ca, Mg, K, P, S, B. Разложение валов из органических остатков, образованных на 50 % улотриксом и на 40 % – остатками наземной растительности, обогащает интерстициальные воды, мелкодисперсный слой грунтов и приурезовую воду озера Ca, K, P, S, Cl, Cu, Mn, Br, I; с минерализацией ветвистых губок, периодически выбрасываемых на берег штормами, связано поступление Ca, P, Si, Fe, Mn, Zn, отмерших имаго ручейников – K, P, Cu, Mn, Ni, Mo, Br, I. Одновременно с этим под скоплениями органических остатков развивается огромное количество олигохет, накапливающих в

Таблица 1

Содержание химических элементов в интерстициальной воде, отобранной в безветренную погоду (1), во время шторма (2), скопившейся после шторма в выемке гранитной глыбы (3), под толщей почвенного обвала (4), мкг/л

Элемент	1	2	3	4
Ca	14700	12000	19000	22000
Mg	2800	2300	3700	3700
Na	3000	2400	3300	3500
K	900	700	1400	1200
P	35	< По	31	80
S	690	< По	790	690
Cl	380	290	900	300
Si	790	1100	2600	1800
Fe	180	520	210	190
Cu	0,81	0,36	2,20	0,78
Co	0,07	0,17	0,40	0,12
Mn	0,81	8,30	29,0	1,40
Zn	1,15	2,80	1,80	0,97
V	0,40	0,73	0,57	0,36
Ni	0,84	0,52	1,60	1,30
Mo	1,06	0,95	1,80	0,68
B	9,07	5,60	16,0	15,00
Se	0,07	< По	0,09	0,06
Br	< По	4,10	< По	13,00
I	1,30	1,70	2,30	3,80

Примечание. < По – ниже предела обнаружения.

своих телах K – 3000, P – 3600, S – 4200, Cl – 600, Si – 2200, Zn – 93,7, Br – 10,2, I – 3,57 мкг/г сухой массы.

Миграция химических элементов в периоды массового скопления органического вещества определяется процессами его разложения. В этот период вода уреза и лунок максимально насыщена химическими элементами, входящими в состав как разлагающейся массы органического вещества (Ca, P, S, K, Cl, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Se, I), так и минеральных грунтов (Ca, Mg, K, Si, Fe, Mn, B, Br) (табл. 2).

Таблица 2

Содержание макро- и микроэлементов в воде прибрежной зоны, мкг/л

Дата	25.06.10.						31.10–02.11.10.	
Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
Ca	13100	16000	16300	21000	18700	19000	13700	19000
Mg	2300	2800	3000	5100	3000	2900	2700	4700
Na	2420	3100	2600	2700	2570	3400	2470	2400
K	850	950	1110	1000	3000	3600	710	790
P	8,00	< По	140	65	890	610	< По	< По
S	440	820	1010	1600	1000	630	530	1500
Cl	300	850	580	2000	1270	440	370	420
Si	460	1600	2000	3800	660	950	950	4300
Fe	152	220	220	260	240	250	170	220
Cu	0,58	1,20	2,00	1,10	59,7	6,40	0,40	0,79
Co	< По	< По	< По	< По	< По	< По	0,07	0,11
Mn	1,06	0,73	11,13	1,40	110	35,00	0,80	0,93
Zn	0,89	1,30	2,07	3,10	6,13	3,00	1,60	1,90
V	0,19	0,38	0,41	0,42	0,39	1,10	0,31	0,38
Ni	0,23	0,34	0,59	0,38	1,13	1,40	0,23	0,36
Mo	0,95	1,30	0,98	1,10	0,89	2,00	0,90	0,61
B	3,33	6,70	5,20	2,60	8,13	5,20	5,17	4,60
Br	7,61	12,00	10,97	12,00	29,0	13,00	5,70	6,70
Se	0,46	0,48	0,53	0,66	1,02	0,90	0,09	< По
I	1,45	1,90	0,46	1,60	5,00	3,50	1,50	1,10

Примечание. 1, 2 – без скоплений органических остатков: 1 – вода озера в 1 м от уреза, 2 – интерстициальная вода выше уреза на 1 м (из лунки на пляже), 3 – вода озера в 1 м от уреза со скоплениями оторванных от субстрата улотрикса, тетраспоры, наземными растительными остатками, 4 – интерстициальная вода со скоплениями органических остатков, 5 – вода из массы органических остатков, 6 – интерстициальная вода из лунки на пляже под скоплениями отмерших имаго ручейников, 7 – интерстициальная вода из лунки на пляже без скоплений органических остатков, 8 – интерстициальная вода под скоплениями органических остатков.

Заметное влияние на миграцию элементов в заплесковой зоне оказывают растущие на пляжах одиночные деревья, подкисляющие интерстициальные воды корневыми выделениями. Вода из лунки, заложенной на пляже пади Сенная напротив ивы, с конца мая до сентября отличалась повышенным содержанием K, P, Si, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, I.

Наименьшие колебания в элементном составе воды залива отмечены на станциях всех разрезов в 100 м от уреза, где из всех определяемых элементов в конце июля наблюдалось лишь повышение содержания фосфора. Немного более высокие содержания Ca, Mg, Na, K, P и Fe установлены в конце мая и K, P, Cl, Cu – в июле в районе разреза падь Сенная (табл. 3), где крутой, обширный берег сложен рыхлыми песчано-глинистыми отложениями, с небольшими участками маломощных смытых почв. По береговому склону развит сосновый лес, в основании склона – заросли спиреи, на пляже – одиночные деревья ивы.

Таблица 3

Содержание химических элементов в пробах воды озера, отобранной в 100 м от уреза, мкг/л

Элемент	Дата отбора, 2010 г.					
	30.05	29.05	28.05	24.07	23.07	22.07
	Разрез					
	Жилище	Черная	Сенная	Жилище	Черная	Сенная
Ca	14000	13000	15000	14000	14000	14000
Mg	2500	2300	2700	2600	2600	2700
Na	2800	2600	3100	2900	2900	3100
K	860	800	970	800	800	1000
P	< По	< По	18,0	23,0	27,0	43,0
S	500	530	660	700	750	730
Cl	410	350	410	360	360	550
Si	600	530	610	680	670	650
Fe	170	170	190	150	160	160
Cu	1,20	0,92	1,53	0,52	0,73	1,50
Co	< По	< По	< По	0,06	0,06	0,07
Mn	0,64	1,61	0,54	0,36	0,39	0,59
Zn	2,90	8,80	3,33	1,40	0,86	2,30
V	0,24	0,22	0,27	0,36	0,35	0,37
Ni	0,32	0,32	0,35	0,73	0,77	0,94
Mo	1,10	0,99	1,20	1,10	1,10	1,10
B	4,80	4,45	5,33	8,90	9,10	9,30
Se	0,51	0,50	0,48	0,06	0,07	0,06
Br	8,40	7,65	8,30	< По	< По	< По
I	1,70	1,60	1,57	2,10	1,40	1,90

Во всех районах исследований максимальными содержаниями химических элементов отличаются интерстициальные воды заплесковой зоны, где происходит разложение скоплений органических остатков, разрушение пляжных грунтов, куда направлен сток поверхностных и грунтовых вод, насыщенных продуктами выветривания горных пород, разрушения почвенного покрова и минерализации растительного опада лесов. Накапливающиеся в этих водах химические элементы частично вымываются прибойными потоками в воду озера, частично адсорбируются мелкодисперсной фракцией пляжных грунтов, залегающей глубже 20–30 см.

Содержание определяемых элементов в воде озера в 1 м от уреза, как правило, ниже, чем в интерстициальных водах, но выше, чем в 100 м от уреза. Значительное количество химических элементов усваивается живыми организмами, которые в мелководной зоне Байкала отличаются высокими численностью и биоразнообразием. В апреле на свободных ото льда участках дна у уреза воды появляются первые нити улотрикса. В мае – августе на глубинах от 0 до 1,5 м *Ulothrix zonata* образует растительный пояс. Вдоль северо-западного прибрежья Южного Байкала максимальная фитомасса вида (от 100 до 400 г/м^2) отмечена в конце июля [Ижболдина, 2007]. Появление улотрикса привлекает в прибрежную зону массу макро- и мейобентических животных. Общая численность мейобентоса в этой зоне достигает 298 тыс. экз./м^2 [Окунева, 1989]. Во время вегетации улотрикс наиболее интенсивно поглощает S – 5500, Si – 2400, Fe – 320, Mn – 25,1, Zn – 30,9 мкг/г сухой массы, а, например, личинки хирономид, обитающие в большом количестве в его зарослях, – Na – 4200, K – 5500, P – 6100, S – 3900, Cl – 1200. Апрель – первая половина июня – начало развития других весенне-летних видов водорослей из родов Tetraspora (фитомасса в разные годы – от 200 до 600 г/м^2), Didymosphenia, Draparnaldioides (фитомасса разных видов колеблется от 50–250 до 700–1700 г/м^2 у *Draparnaldioides baicalensis* в середине сентября) и др. Развивающиеся в весенне-осенний период макрофиты продуцируют основную массу макроводорослей, включающихся ежегодно в круговорот веществ [Ижболдина, 2007].

Аккумулирующийся в береговой зоне природный органический и неорганический материал, разрушающийся под действием климатических, гидродинамических и биологических факторов,

является практически безграничным источником химических элементов, необходимых для жизнедеятельности всего многообразия гидробионтов прибрежной зоны.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы № 01201052121 «Междисциплинарное исследование заплесковой зоны как важной составляющей литорали озера Байкал», при поддержке гранта РФФИ 10-03-01135.

Литература

Ижболдина Л.А. Атлас и определитель водорослей бентоса и перифитона озера Байкал (мейо- и макрофиты) с краткими очерками по их экологии. Новосибирск: Наука-Центр, 2007. С. 86–89.

Карабанов Е.Б., Сиделева В.Г., Ижболдина Л.А. и др. Подводные ландшафты Байкала. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1990. 183 с.

Окунева Г.Л. Гарпактициды озера Байкал. Иркутск, 1989. 150 с.

Потемкина Т.Г. Закономерности формирования обломочного материала в приурезовой полосе озера Байкал // Геоморфология. 2006. № 2. С. 109–117.

СУТОЧНЫЕ РИТМЫ КОНЦЕНТРАЦИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ И ПОТОКОВ CO_2 В СИСТЕМЕ «АТМОСФЕРА – ВОДА» НА ОЗЕРЕ БАЙКАЛ

М.В. Панченко[1], В.М. Домышева[2], Д.А. Пестунов[1], М.В. Сакирко[2]

[1] Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск

e-mail: pmv@iao.ru

[2] Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

e-mail: hydrochem@lin.irk.ru

В рамках исследования проблемы наблюдающегося в современный период увеличения содержания в атмосфере одного из наиболее значимых парниковых газов – углекислого газа – важным представляется анализ механизмов, определяющих направление и интенсивность потоков CO_2 в системе «атмосфера – вода».

С 2002 г. нами ведутся планомерные комплексные исследования процессов газообмена в системе «вода – атмосфера» оз. Байкал. Основным пунктом для постановки регулярных многолетних измерений и создания специализированной Байкальской атмосферно-лимнологической обсерватории было выбрано западное побережье Южного Байкала. Наблюдения проводятся измерительными циклами продолжительностью 2–3 недели в разные гидрологические сезоны.

Для измерения потоков CO_2 применяется метод накопительных камер, расположенных на поверхности воды. Измерение парциального давления углекислого газа в воде осуществляется эквилибратором. Химический и флуоресцентный анализ воды проводится в полевой лаборатории, в которой измеряется pH, концентрации растворенного кислорода, гидрокарбонатов, нитратов и фосфатов, а также рассеивающих и флуоресцентных характеристик проб воды. Измерения метеорологических величин, концентрации CO_2 в атмосфере, в поверхностной воде и плавающих камерах в автоматическом режиме ведутся непрерывно в течение всего периода наблюдений. Каждые 3 часа осуществляется забор проб воды, анализ которой проводится в полевой лаборатории.

Понятно, что изменчивость содержания биогенных элементов, растворенных газов и процесс газообмена CO_2 в системе «вода – атмосфера» зависит как от физико-химического состояния поверхностной воды, так и от жизнедеятельности водной биоты. Гидрологические и биологические ритмы в определенной степени коррелированны между собой, но, с другой стороны, имеют свой собственный суточный, сезонный ход и межгодовую изменчивость. Поэтому для рассмотрения динамики суточного хода в течение года целесообразно разбиение массива наблюдаемых данных по сезонам. В то же время на Байкале мы все время имеем дело как с гидрологическими, так и с биологическими переходными процессами – после вскрытия льда идет прогрев воды, заканчивается вегетация подледного комплекса водорослей, затем при дальнейшем прогреве начинает развиваться их летнее сообщество и, наконец, следует осеннее охлаждение и завершение летней вегетации. Отсюда следует, что попытки поиска одного или нескольких простых параметров для однозначного выделения каких-либо устойчивых сезонов, например «гидробиологических», вряд ли возможны.

В нашем случае для удобства анализа при разбиении массива данных был выбран условный критерий, где в качестве границы между сезонами в период открытой воды использовано значение температуры поверхностной воды 10 °С.

В январе в Южном Байкале, как правило, устанавливается ледовый покров с толщиной льда в месте исследования от 60 до 110 см. За время наших исследований в зимний подледный период (февраль – начало апреля) концентрация кислорода варьировала в интервале 13–15 мг/л, насыщение воды кислородом составляло 97–110 %. Содержание углекислого газа изменялось в пределах 0,1–2,3 мг/л, нитратов – 0,24–0,41 мг/л, фосфатов – от 0,024 до 0,058 мг/л, кремния – от 0,47 до 0,85 мг/л. Амплитуда суточных изменений концентрации кислорода, углекислого газа, нитратов, фосфатов и кремния в поверхностной воде небольшая.

Весенний период, начинающийся со вскрытием льда в мае и продолжающийся до конца июня, совпадает со временем годового максимума солнечной радиации. Быстрый прогрев поверхностных вод, завершение вегетации оставшегося подледного комплекса диатомовых и развитие других видов водорослей, в том числе бентосных, определяет динамику концентраций растворенных газов и биогенных элементов внутри этого сезона. Среднесуточное содержание кислорода в поверхностной воде максимально в мае и снижается к июню (май – 12,6 мг/л, июнь – 12,3 мг/л), величина амплитуды суточных изменений O_2 возрастает от мая к июню в 4 раза. Среднесуточная концентрация углекислого газа также постепенно снижается от мая (1,2 мг/л) к июню (1,0 мг/л), нитратов – от 0,25 мг/л до 0,22 мг/л, а величина амплитуды их суточных изменений возрастает в 1,5 раза. Изменение концентрации фосфатов и величины их амплитуд в течение суток аналогично динамике содержания нитратов в этот период.

Летний период на Байкале длится с июля до середины сентября. Летом минимум абсолютных концентраций кислорода приходится на август, насыщение воды кислородом максимально в июле и снижается к сентябрю. Содержание углекислого газа уменьшается от июля к августу и возрастает в начале сентября. Суточный ход CO_2 и O_2 в поверхностном слое воды отчетливо выражен. Размах концентрации кислорода за сутки составляет 0,4–0,8 мг/л, концентрации углекислого газа 0,3–0,8 мг/л. Суточные колебания концентрации углекислого газа и кислорода обусловлены единым механизмом, главным образом, биологическим фактором. В свою очередь, низкие концентрации биогенных элементов ограничивают дальнейшее развитие водорослей. К середине сентября содержание нитратов и фосфатов возрастает за счет минерализации детрита. Суточная динамика концентраций фосфатов и нитратов в августе и начале сентября выражена слабо.

Осенний период начинается со второй половины сентября. В этот период происходит значительное снижение температуры, завершается вегетация летнего комплекса водорослей, но видовой состав их еще весьма разнообразен, ноябрь характеризуется слабым развитием диатомовых водорослей. Снижение активности процесса фотосинтеза осенью могло бы привести к уменьшению концентрации кислорода, но рост растворимости газов при охлаждении воды обусловливает увеличение содержания O_2 от месяца к месяцу. Деструкция органического вещества, продуцированного летом, приводит к тому, что насыщение воды кислородом падает, а содержание CO_2, NO_3^- и $P_{мин}$ растет. Количество осеннего диатомового фитопланктона невысокое, и потребление им кремния гораздо ниже, чем восстановление при разложении летних видов водорослей, что отражается на росте содержания Si в осенний период.

Суточный ход как растворенных газов, так и биогенных элементов прослеживается на протяжении всего осеннего периода, амплитуды суточных изменений уменьшаются от сентября к ноябрю. В декабре возрастает содержание всех исследуемых компонентов: среднесуточное содержание NO_3^- до 0,38 мг/л, $P_{мин}$ – до 0,038 мг/л, CO_2 – до 1,6 мг/л. Абсолютные концентрации O_2 возрастают в результате снижения температуры воды до 2,5–0,5 °С. Насыщение воды O_2 снижается (около 90 %), что обусловлено преобладанием процесса деструкции. Биомасса и численность фитопланктона в этот период минимальна. В то же время суточный ход концентрации растворенных газов и биогенных элементов прослеживается вполне отчетливо, несмотря на небольшие изменения их содержания в течение суток.

Очевидно, что комплекс взаимодействующих погодных, биологических и гидрологических факторов, определяющих внутригодовой ход содержания биогенных элементов и растворенных газов в воде литорали, должен испытывать и определенные межгодовые изменения.

Проведенный анализ амплитуд суточного хода свидетельствует о том, что межгодовая изменчивость не оказывает заметного влияния на особенности суточного хода, присущего данному периоду. Так, например, для максимальной амплитуды суточного хода CO_2 в июне среднемноголетнее значение – 1,4, среднеквадратичное отклонение – 0,39, в августе среднемноголетнее значение – 0,86 и среднеквадратичное отклонение – 0,28. Сделанные по критерию Стьюдента оценки показывают, что вероятность различия этих характеристик в сравнительно близкие по времени сезоны превышает 95 %.

Отсутствие значимых отличий в суточном ходе разных лет дает возможность заключить, что внутригодовой ход изменения концентраций биогенных элементов и растворенных газов в поверхностной воде превалирует над наблюдаемыми межгодовыми вариациями и служит подтверждением устойчивости и воспроизводимости исследуемых процессов.

В середине мая среднесуточный поток углекислого газа от года к году варьирует около нулевых значений, но уже в июне начинает наблюдаться отчетливый сток CO_2 на водную поверхность. Однако, поскольку в течение суток интенсивность и продолжительность выхода CO_2 из воды соизмеримы со стоком, суммарный поток за сутки невелик – средний сток в июне в период 2007–2009 гг. составил 22 мг CO_2/(м^2·сутки). Тенденция увеличения амплитуды суточного хода CO_2 в воде и усиления стока углекислого газа из атмосферы на водную поверхность продолжается, и к середине июля средний сток уже может достигать величины 70 мг CO_2/(м^2·сутки).

В летний период внутрисуточные амплитуды изменения концентрации углекислого газа в воде заметно превышает атмосферные. Но в отличие от весеннего сезона, в котором при сравнительно большом размахе амплитуд суммарный суточный поток (ночной выход и дневной сток) невелик, здесь уже четко превалирует стоковый режим газообмена. Такой режим обусловлен следующими процессами. С одной стороны, при увеличении температуры поверхностной воды по мере летнего прогрева при постоянном содержании углекислого газа в воде должно увеличиваться его парциальное давление, обусловленное уменьшением растворимости. При характерном снижении парциального давления CO_2 в атмосфере летом этот процесс мог бы привести к потоку углекислого газа из воды. Но продолжающееся развитие летнего сообщества планктона, максимум которого приходится на вторую половину августа, и его интенсивная фотосинтетическая деятельность обусловливают снижение концентрации CO_2 в воде. Падение концентрации углекислого газа в воде настолько существенно, что изменение растворимости не компенсирует снижение его парциального давления. Именно такое уменьшение концентрации CO_2 в поверхностной воде приводит к тому, что практически на протяжении всего периода суток атмосферное парциальное давление углекислого газа превышает давление CO_2 в воде и обусловливает сток углекислого газа из атмосферы.

Осенью в период охлаждения воды снижается вегетативная деятельность водорослей. В это время в воде Байкала протекают два встречных процесса, определяющих знак и интенсивность газообмена. С одной стороны, при снижении температуры поверхностной воды по мере охлаждения и постоянном содержании углекислого газа в воде должно уменьшаться его парциальное давление, обусловленное увеличением растворимости. С другой стороны, с начала осеннего периода и вплоть до ледостава распад органического вещества и внедрение воды с пелагиали озера, где происходит сезонный подъем глубинных вод, обогащенных углекислым газом, определяет рост концентрации CO_2 в воде. Прирост концентрации углекислого газа в воде настолько велик, что повышение растворимости не компенсирует увеличение его парциального давления. В начале октября в литорали Байкала еще наблюдается сток CO_2 из атмосферы на водную поверхность, суточный бюджет которого (около 100 мг/м^2) сравним по величине со среднесуточным стоком в период гидрологического лета. В ноябре процессы деструкции органического вещества и внедрение вод с пелагиали озера, обогащенных углекислым газом в результате сезонного подъема глубинных вод, уже настолько увеличивают концентрацию CO_2 и, соответственно, его парциальное давление, что среднесуточный бюджет потока CO_2 изменяет знак и поверхность озера начинает являться источником поступления углекислого газа в приводную атмосферу (среднесуточный выход около 20 мг/м^2), выход которого продолжает усиливаться и достигает своих максимальных значений в декабре (среднесуточный выход около 100 мг/м^2), вплоть до начала ледоставного периода.

Перед полным закрытием акватории ледяным покровом в литорали озера в холодные предрассветные часы наблюдается образование ледяных фрагментов у берега или иных объектов, располо-

женных на поверхности воды (в нашем случае измерительных камер), которые, обеспечивая сток излишней энергии при переходе воды из жидкого в твердое состояние, служат своеобразными центрами кристаллизации. Проведенная по экспериментальным данным оценка показывает, что после начала замерзания поверхности воды в камере происходит выброс углекислого газа в атмосферу, величина которого составляет около 40–90 мг/м^2. После восхода солнца происходит таяние льда. Исходя из полученных данных, можно ожидать, что некоторое дополнительное количество углекислого газа в предледоставный период спорадически будет поступать в атмосферу до момента полного закрытия водной поверхности. Предположим, что в идеализированном случае идет одновременное образование льда на всей акватории озера, тогда в атмосферу разово поступит порция углекислого газа, сравнимая со среднесуточным декабрьским бюджетом потока (около 40–100 мг/м^2).

Далее по мере роста ледяного покрова образующийся при кристаллизации воды CO_2 уже будет выделяться в воду и, создавая подо льдом избыточное парциальное давление, определит изменение направления потока от нижней кромки льда в глубь озера.

ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА АКВАТОРИИ АВАНДЕЛЬТЫ РЕКИ СЕЛЕНГИ

И.В. Томберг, Л.М. Сороковикова, Н.В. Башенхаева
Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
e-mail: kaktus@lin.irk.ru

Селенгинское мелководье характеризуется небольшими глубинами – 10 м изобата проходит на расстоянии 2–4 км, а 50-метровая – в 8 км от внешнего края дельты р. Селенги, которая полукружием вдается в озеро. Формирование структуры водных масс на акватории Селенгинского мелководья определяется сложным рельефом дна, особенностями гидрологического режима, который осложняется воздействием ветров и течений, а также поступлением вод р. Селенги, отличающихся по химическому составу от байкальских [Вотинцев и др., 1963]. Кроме того, располагаясь между южной и средней котловинами Байкала, авандельта находится под влиянием их водных масс.

На акватории авандельты большую часть года наблюдаются существенные контрасты между температурой речных и озерных вод (в апреле – июле речные воды теплее байкальских, в октябре – декабре – холоднее). Как следствие, разница температур водных масс приводит к формированию на мелководье термических барьеров, в значительной степени определяющих распределение речных вод и динамику гидрохимических структур на акватории авандельты в зависимости от сезона года [Шерстянкин и др., 2007].

Хорошая прогреваемость вод мелководья и постоянное пополнение их соединениями биогенных элементов и органических веществ, поступающих с водами р. Селенги, способствуют интенсивному развитию планктона. Придельтовое мелководье отличается наиболее высокой продуктивностью, к этому району приурочены основные скопления ихтиофауны, в том числе пелагического омуля, здесь нагуливается от 50 до 75 % (в среднем 53 %) от всей его популяции [Калягин, Майстренко, 1997].

С 2002 г. Лимнологическим институтом СО РАН проводятся регулярные комплексные (гидрофизические, гидрохимические и гидробиологические) исследования дельты р. Селенги и акватории Селенгинского мелководья с целью выявления закономерностей процессов трансформации веществ, приносимых с речными водами. В данной работе обсуждаются особенности пространственной и временной динамики концентраций биогенных элементов и органических веществ на акватории авандельты.

Пробы воды отбирались в различные гидрологические сезоны (зима, весна, лето, осень) в устьях основных проток дельты и на участке мелководья на 5 трансектах (рис. 1). В зимний период пробы отбирались на одном трансекте от устья прот. Харауз (основная протока). На каждом трансекте отбор проб воды проводился на 3–7 станциях на расстоянии 0, 1, 3, 5, 7, 10, 14 км от внешнего края дельты с горизонтов 0, 5, 10, 30 м с помощью глубоководного батометра системы Нансена.

На химический анализ пробы воды фильтровали через мембранный поликарбонатный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Анализ проводился в первые сутки после отбора проб по общепринятым

в гидрохимии поверхностных вод методам [Фомин, 2000; Wetzel, Gene, 1991]. Определение минерального фосфора $(P_{мин})_{раств.}$ выполнено фотометрическим методом с молибденовокислым аммонием, валового ($P_{общ}$) – сжиганием с персульфатом калия с последующим определением $P_{мин}$, аммонийного азота – с реактивом Несслера. Общее содержание органического вещества (ОВ) определяли по бихроматной окисляемости (БО), содержание легкогидролизуемого ОВ – по изменению концентрации кислорода за 5 и 20 суток ($БПК_5$ и $БПК_{20}$). Достоверность полученных результатов определялась регулярным подсчетом баланса анионов и катионов, погрешность не превышала ± 3 %, а также проведением контроля качества анализов в рамках международной программы (EANET) по тестированию стандартных образцов «поверхностных вод».

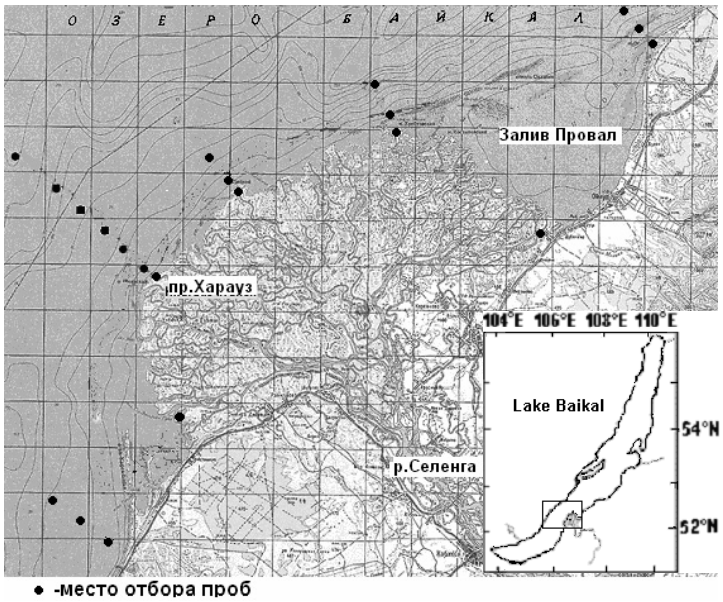


Рис. 1. Карта-схема отбора проб

Пространственная динамика концентраций БЭ и ОВ на мелководье зависит как от гидрофизических процессов, сезонных и межгодовых изменений водности р. Селенги, так и от интенсивности развития фитопланктона. Зимой при низком водном стоке более минерализованные речные воды, обогащенные биогенными элементами, опускаются и распространяются в придонном слое на расстоянии до 5 км, далее их концентрации по всей глубине характерны для вод открытого Байкала. Отмеченное незначительное повышение концентраций азота и фосфора в приустьевой области может быть вызвано поступлением их в процессе деструкции ОВ.

Особая ситуация на акватории авандельты наблюдается весной, когда в приустьевой области формируется термобар, препятствующий распространению речных вод. Концентрации биогенных элементов в водной толще от устья проток до фронта термобара практически не меняются и соответствуют в основном таковым в селенгинских водах. За фронтом термобара концентрации всех исследуемых компонентов снижаются, и далее их распределение в водной толще характерно для вод открытого Байкала. Максимально активно процессы трансформации биогенных элементов протекают летом на расстоянии 1–3 км от места впадения реки. Здесь в результате подпруживания реки водами озера происходит резкое снижение скорости стокового течения, выпадает основное количество взвешенных веществ: повышается прозрачность воды, регистрируются максимальные градиенты температуры, интенсивность продукционных процессов выше, чем в устье реки и в открытом Байкале [Сороковикова и др., 2004]. Поступающие с селенгинскими водами биогенные элементы активно вовлекаются в биологический круговорот, как следствие, в летний период концентрации минерального азота и фосфора в зоне смешения снижаются на 30 и 50 % соответственно. Установлено, что в условиях крайне низкой водности в весенне-летний период при массовом развитии фитопланктона в дельте реки, на мелководье поступают воды, обедненные $P_{мин}$. Так, в июле 2003 г. в устье протоки Харауз развитие фитопланктона лимитировалось низким содержанием в воде фосфора – отношение нитратного азота к фосфору (N/P) было равно 37. В это время в байкальской воде регистрировался дефицит

азота (N/P = 1,2), а в зоне смешения отношение азота и фосфора было наиболее благоприятным для развития фитопланктона и изменялось от 10 до 12. Концентрация кремния на участке 1–2 км от устья р. Селенги в большей степени связана с разбавлением, а не с его потреблением. Это обусловлено достаточно высокими его концентрациями в воде реки (до 2,5–3,2 мг/л), по сравнению с озером (0,4–0,7 мг/л в трофогенном слое).

Снижение концентраций биогенных элементов в зоне смешения сопровождается увеличением автохтонного легкогидролизуемого ОВ, доля которого, рассчитанная по $БПК_{20}$, может достигать 69–74 % (июль 2003 г.) от его общего содержания в водной толще (табл. 1). Общее содержание ОВ и его легкогидролизуемая фракция вглубь озера уменьшается. Повышенное содержание ОВ на станциях в 7–14 км может быть связано с развитием пикопланктона, преобладающего в это время в открытом Байкале (устное сообщение О.И. Белых).

Таблица 1

Органическое вещество в воде Селенгинского мелководья, июль 2003 г.

	Глубина	$БПК_5$	$БПК_{20}$	Бихроматная окисляемость	С
	м	мг O_2/л		мг О/л	%
Устье прот. Харауз	0	2,00	2,50	5,6	44,6
1 км от прот. Харауз	0 5	2,43 2,36	3,76 3,99	5,4 5,4	69,6 73,9
3 км от прот. Харауз	0 17	1,49 0,53	2,86 1,68	5,4 4,3	53,0 39,1
5 км от прот. Харауз	0 30	1,12 0,82	1,77 1,95	4,8 3,7	36,9 52,7
7 км от прот. Харауз	0 30	0,24 1,50	0,94 2,28	5,4 4,2	17,4 54,3
10 км от прот. Харауз	0 100	0,96 0,73	1,87 1,35	4,3 4,0	43,5 33,8
14 км от прот. Харауз	0 240	0,89 0,33	1,79 0,89	3,7 4,2	48,4 21,2

Примечание. С – легкогидролизуемое органическое вещество (отношение $БПК_{20}$/БО).

В летний период пространственное и вертикальное распределение биогенных элементов на акватории авандельты определяется формированием термоклина. Воды р. Селенги с повышенным содержанием кремния и обедненные азотом и фосфатным фосфором распространяются по поверхности, захватывая глубину трофогенного слоя (10–15 м). Установившаяся температурная стратификация препятствует вертикальному водообмену, что способствует увеличению концентраций биогенных элементов в придонных слоях. На рис. 2 представлены особенности пространственного распределения концентраций биогенных элементов на акватории авандельты в летний период.

Необходимо отметить, что в последние годы летом в водной толще на Селенгинском мелководье регистрируется нитритный азот (0,001–0,004 мг N/л), наличие которого свидетельствует о высоком содержании легкогидролизуемого органического вещества и активно протекающих деструкционных процессах. Максимальные концентрации (до 0,011 мг N/л) отмечались в августе 2002 г. на всей акватории мелководья в слое воды 20–50 м. Ранее нитритный азот в этом районе не регистрировался [Вотинцев и др., 1963] или наблюдался крайне редко.

До формирования осеннего термобара (вторая половина октября) на акватории авандельты в основном наблюдается летняя картина распределения концентраций биогенных элементов и органического вещества. В пределах первых километров концентрации нитратного азота и кремния в поверхностном слое снижаются, а далее в открытый Байкал изменяются в узких пределах. В осенний период доля автохтонного легкогидролизуемого ОВ в воде снижается в среднем в 1,5 раза. В октябре она составляла 13–17 % от общего содержания ОВ. В позднеосенний период распределение концентраций биогенных элементов и органических веществ на Селенгинском мелководье, как и весной, определяется фронтом термобара.

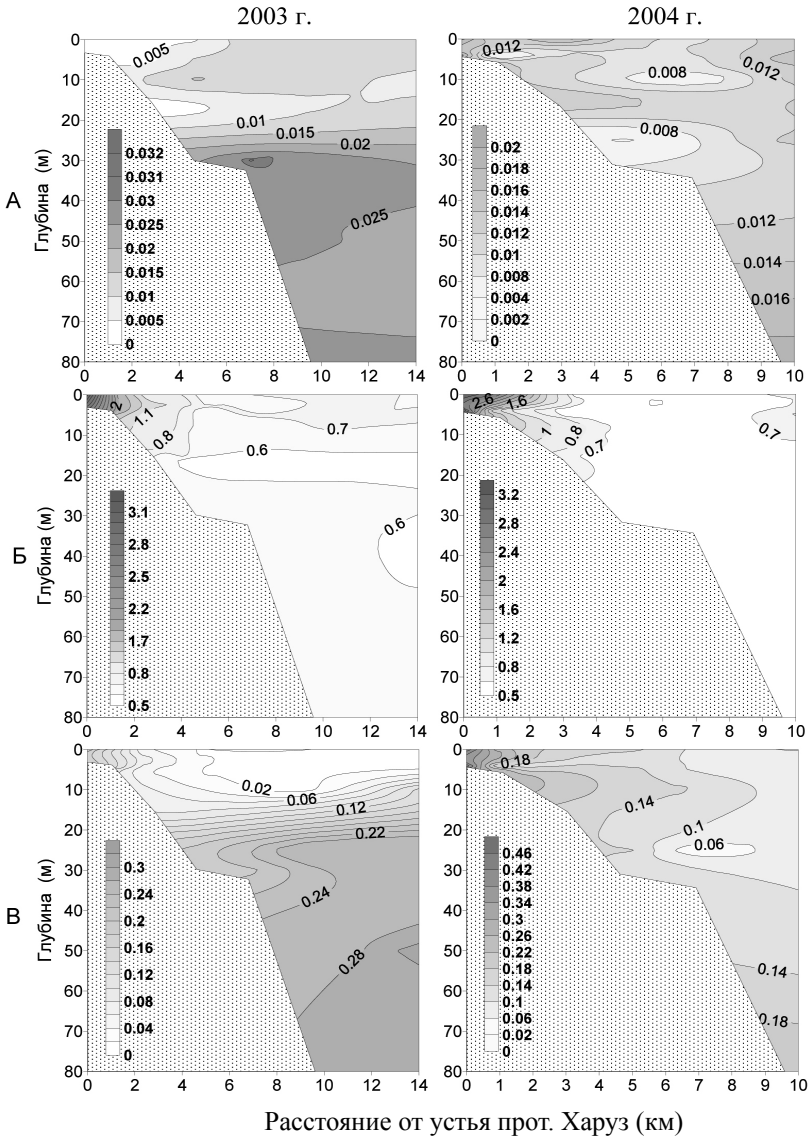


Рис. 2. Изменение концентраций минерального фосфора (мг/л) (А), кремния (мг/л) (Б) и нитратного азота (мг N/л)(В) на акватории авандельты р. Селенги в июле

Таким образом, выполненные исследования показали, что распределение концентраций биогенных элементов на акватории авандельты р. Селенги определяется изменениями водного стока, гидрофизическими процессами и интенсивностью развития фитопланктона.

Литература

Вотинцев К.К., Поповская Г.И., Мазепова Г.Ф. Физико-химический режим и жизнь планктона Селенгинского района оз. Байкал. М.: АН СССР, 1963. 320 с.

Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 154 с.

Калягин Л.Ф., Майстренко С.Г. Динамика распределения морфо-экологических групп байкальского омуля по акватории Байкала // Экологически эквивалентные виды гидробионтов в Великих озерах Мира: Международный симпозиум, Улан-Удэ, 2–4 сентября 1997. Улан-Удэ, 1997. С. 33–35.

Сороковикова Л.М., Грачев М.А., Поповская Г.И. и др. Биогеохимические процессы в барьерной зоне Селенгинского мелководья озера Байкал // Научные основы сохранения водосборных бассейнов: междисциплинарные подходы к управлению природными ресурсами. Улан-Удэ (Россия); Улан-Батор (Монголия), 2004. С. 129–130.

Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: ВНИИстандарт, 2000. 839 с.

Шерстянкин П.П., Иванов В.Г., Куимова Л.Н. и др. Формирование вод Селенгинского мелководья с учетом сезонного хода речного стока, термической конвекции и термобаров // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 4. С. 439–445.

Wetzel R.G., Likens G.E. Limnological Analyses. N.Y.: Springer Verlag, 1991. 391 p.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ МИГРАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ РЕЗЕРВУАРОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

О.Ю. Астраханцева, К.В. Чудненко, О.М. Глазунов
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
e-mail: astra@igc.irk.ru

Важнейшая теоретическая проблема геохимии состоит в исследовании миграции химических элементов в поверхностных природных водах. Изучение химической эволюции резервуаров озера Байкал, формирования их солевой массы, путей концентрации и рассеяния элементов в воде и донных отложениях является одной из теоретических основ решения проблем техногенеза.

Расчет химических балансов резервуаров и потоков мегасистемы «Оз. Байкал – потоки» позволил установить пространственную миграцию компонентов в водах Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского и Северного резервуаров (табл., рис. 1–3).

Выявлено среднее значение постоянной времени обмена вод для каждого резервуара: в Северном резервуаре – около 386 лет; в Ушканьеостровском – около 129 лет; в Среднем – около 287 лет; в Селенгинском – около 25 лет; в Южном – около 96 лет [Астраханцева, Глазунов, 2008].

I – слабоподвижные компоненты, вертикальная миграция, накапливаются в донных отложениях и в водах, участвуют в химических круговоротах; II – умеренно подвижные, частично выносятся со стоком озерных вод из резервуара (горизонтальная миграция), частично накапливаются: 1 – в донных отложениях и в водах, участвуют в химических круговоротах, вертикальная миграция, 2 – в донных отложениях, миграция на дно и захоронение; III – легкоподвижные, выносятся со стоком озерных вод из резервуара, горизонтальная миграция

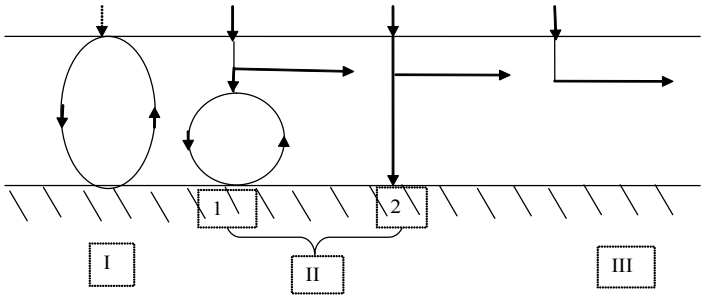


Рис. 1. Пространственная миграция компонентов в водах Южного, Среднего, Ушканьеостровского резервуаров

I – слабоподвижные компоненты, находящиеся в водах резервуара в основном в виде взвеси, накапливаются: 1 – в донных отложениях и в водах, часть вещества переходит из твердой фазы в раствор (находится в водах резервуара в виде взвеси и в виде растворенного вещества) и участвует в химических круговоротах; 2 – в донных отложениях; II – умеренно подвижные, находятся в твердой и растворенной формах, частично выносятся со стоком озерных вод из резервуара, частично накапливаются: 3 – в водах и донных отложениях, участвуют в химических круговоротах; 4 – в донных отложениях; III – легкоподвижные выносятся со стоком озерных вод из резервуара, в резервуаре находятся в растворенной форме

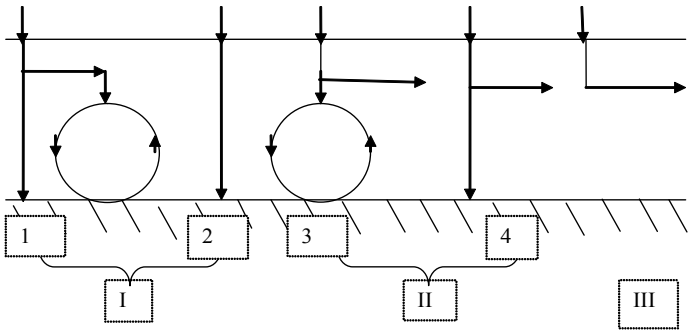


Рис. 2. Пространственная миграция компонентов в водах Селенгинского резервуара

I – слабоподвижные компоненты, находятся в твердой и растворенной формах, передвижение «вниз – вверх» в пределах резервуара, связываются и накапливаются в донных отложениях и в водах, участвуют в химических круговоротах; II – умеренно подвижные, находятся в твердой и растворенной формах, частично выносятся со стоком озерных вод из резервуара (частичная горизонтальная миграция), остальная часть связывается и накапливается в донных отложениях и в водах, участвует в химических круговоротах (передвижение «вниз – вверх»); III – легкоподвижные, в резервуаре находятся в растворенной форме, выносятся со стоком озерных вод из резервуара, горизонтальная миграция

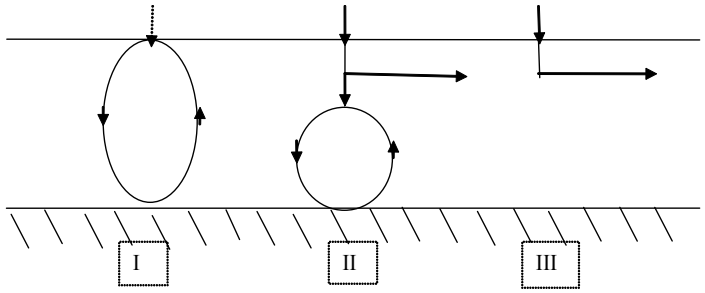


Рис. 3. Пространственная миграция компонентов в водах Северного резервуара

Группировка компонентов по скорости водной миграции в резервуарах оз. Байкал

Группа элементов		Южный резервуар	Селенгинский	Средний	Ушканьеостровский	Северный
I	Слабоподвижные связываются:					
	миграция вертикальная – «вниз-вверх», накапливаются в водах и донных отложениях резервуара	Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, NO_3^-, $P_{мин}$, As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, $P_{орг}$, Ti		Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, NO_3^-, $P_{мин}$, As, Cr, Cu, Cd, Co, U, V, Rb, $P_{орг}$, Ti	Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, NO_3^-, $P_{мин}$, As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, Ti	K^+, Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, NO_3^-, $P_{мин}$, As, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Co, U, V, Br, Rb, $P_{орг}$, Ti
	миграция в донные отложения резервуара и захоронение и вертикальная миграция внутри резервуара		Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, $P_{мин}$, As, Co, V, Rb, Ti			
	миграция в донные отложения резервуара и захоронение		NO_3^-, Al, Si, Cr			
II	Умеренноподвижные, частично выносятся из резервуара, частично связываются, локализация:					
	в водах и донных отложениях резервуара	Mg^{2+}, Cd, Br, Zn, U, $N_{орг}$	K^+, B, Cd, U, Mo, $P_{орг}$	K^+, Na^+, Mg^2, B, Br , $C_{орг}$, $N_{орг}$, $S_{орг}$	K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cd, Zn, U, Br, Mo, $N_{орг}$	Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cd, Mo, $C_{орг}$, $N_{орг}$, $S_{орг}$
	в донных отложениях резервуара	K^+, Na^+, $C_{орг}$, $S_{орг}$	Na^+, Mg^{2+}, Br, Pb, $C_{орг}$, $N_{орг}$, $S_{орг}$	Ca^{2+}, Mo	$C_{орг}$, $S_{орг}$	
III	Легкоподвижные, выносятся из резервуара со стоком озерных вод в другие резервуары	Ca^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, B, Hg, Sr, Mo	Ca^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Cu, Hg, Sr, Zn, B	HCO_3^-, SO_4^2, Cl^-, Hg, Sr, Zn	Ca^{2+}, HCO_3, SO_4^2, Cl^-, B, Hg, Sr	HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Hg, Sr

Литература

Астраханцева О.Ю., Глазунов О.М. Водный баланс мегасистемы «Озеро Байкал» // Вестник ИрГТУ. 2008. № 3 (35). С. 148–154.

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Выделение полуавтономных систем в озере Байкал // Вестник ИрГТУ. 2010. № 4 (44). С. 6–16.

ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЛОЖНОЙ СИСТЕМЫ «ОЗЕРО БАЙКАЛ – ПОТОКИ»

О.Ю. Астраханцева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

e-mail: astra@igc.irk.ru

Для прогноза изменений, вызванных антропогенными воздействиями на оз. Байкал, необходимо глубокое понимание механизма формирования его солевой массы, путей концентрации и рассеяния элементов в воде и донных отложениях, биогенного круговорота ключевых для функционирова-

ния экосистем элементов, что позволит предсказать отклик системы на любые внешние воздействия. Нужны надежные характеристики баланса химических веществ, которые служат основой для оценки экологического благополучия оз. Байкал и контроля его состояния в будущем.

Накопленный большой эмпирический материал по оз. Байкал, успехи компьютерных технологий последних 10–20 лет делают возможным разработку научно обоснованного подхода к исследованию геохимических процессов в системе «оз. Байкал – окружающая среда (потоки)» методами компьютерного физико-химического моделирования.

Объект нашего исследования – мегасистема «оз. Байкал – окружающая среда (потоки)», представляющая совокупность геохимических процессов взаимодействия вод озера и входящих и выходящих потоков (аэрозоль, дождь + снег, реки, речная взвесь, подземные воды, минеральные воды, р. Ангара) в открытых системах – участках (резервуарах) с локально-временным равновесием – Южном, Селенгинском, Среднем, Ушканьеостровском, Северном резервуарах. 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. обладающей временной стационарностью. Годичный цикл климатических характеристик окружающей среды, в которой находится объект нашего исследования (оз. Байкал), обусловливает выбор единицы меры времени – 1 год – время периодически повторяющихся процессов. Следовательно, системы «резервуар оз. Байкал – потоки» – взаимодействие вещества вод резервуара и вещества потоков, впадающих в резервуар, – сохраняют во времени свои физико-химические характеристики стабильными. Существует средство для исследования – алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз [Кулик и др., 1992; Чудненко, 2007], с положенной в его основу теорией стабильных стационарных мегасистем [Карпов, 1981]. Разработан универсальный инструмент для решения широкого круга задач физико-химического моделирования – программный комплекс «Селектор».

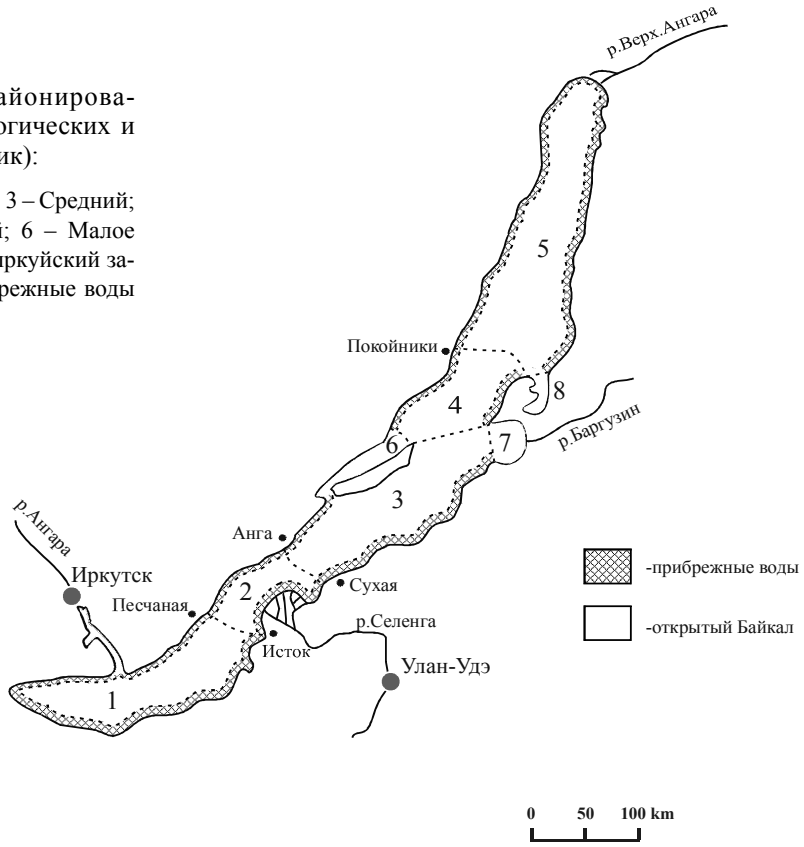
Цель наших исследований – создание имитационных моделей процессов формирования химического состава природных вод оз. Байкал методами компьютерного физико-химического моделирования термодинамических систем. В связи с этим была разработана и реализована методика формирования геолого-геохимической модели сложной системы «оз. Байкал – потоки» и решены следующие задачи:

1) проведено рациональное геохимическое районирование оз. Байкал. По взятой за основу многорезервуарной термодинамической модели оз. Байкал [Верболов и др., 1965], по методу термодинамического анализа водных минеральных систем Р. Гаррелза [Гаррелз, Крайст, 1968] проведена оценка геохимического состояния (pH, Eh, среднемноголетняя концентрация компонентов) поверхностных, прибрежных, глубинных, придонных вод оз. Байкал в пяти его термодинамических резервуарах. Установлено, что по физико-химическим условиям формирования новообразованного вторичного вещества и характеру геохимической среды озеро является многорезервуарной системой (рис. 1; 2) [Астраханцева и др., 2010].

Сложный рельеф дна является тем фактором, который определяет различие физических и химических процессов в водах и донных отложениях оз. Байкал по его акватории в участках – резервуарах. Морфология озера – сложный рельеф дна и, соответственно, перепады глубин – определяет своеобразие и особенности гидродинамических процессов, градиентов температуры, давления, интенсивности водообмена, количества вещества и характера геохимической среды (pH, Eh, среднемноголетняя концентрация компонентов) в пяти его резервуарах: Южном, Селенгинском, Среднем, Ушканьеостровском, Северном. Модель степени протекания процесса в глобальной мегасистеме «оз. Байкал – потоки» – модель динамической мегасистемы, т. е. химически взаимодействующих совокупностей систем (резервуаров), связанных между собой и окружающей средой потоками вещества и энергии (рис. 3; 4). Модельный образ динамики в пространстве задается соответствующей нумерацией сопряженных резервуаров в границах единой мегасистемы. Потоки движутся по номерам согласно принятому сценарию процесса;

Рис. 1. Схема геохимического районирования оз. Байкал (на основе гидрологических и климатических характеристик):

1 – Южный резервуар; 2 – Селенгинский; 3 – Средний; 4 – Ушканьеостровский; 5 – Северный; 6 – Малое Море; 7 – Баргузинский залив; 8 – Чивыркуйский залив. Резервуары 1–5 разделены на прибрежные воды и открытый Байкал



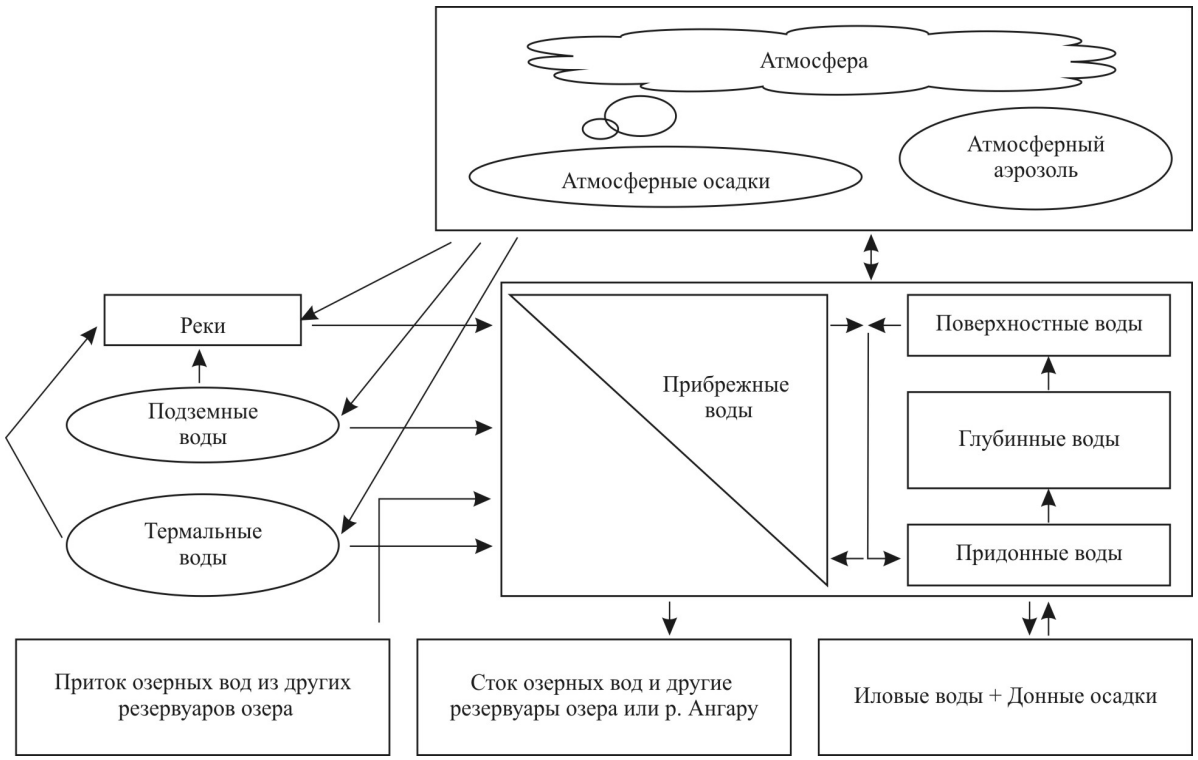


Рис. 2. Схема взаимодействий в системе «резервуар оз. Байкал – потоки»

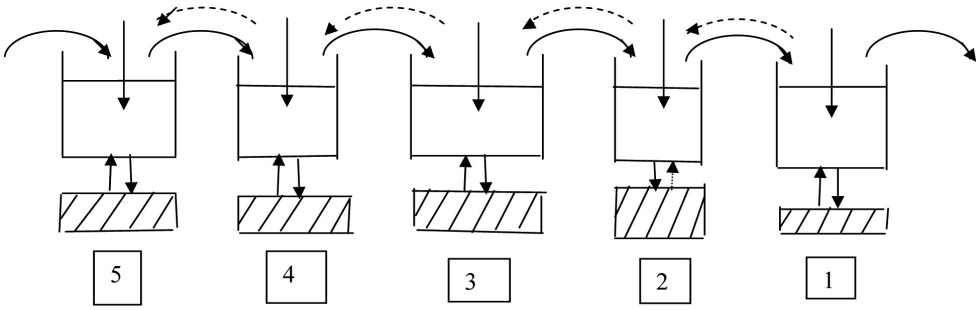


Рис. 3. Схема протекания процесса взаимодействия вещества оз. Байкал и вещества впадающих в резервуар и вытекающих из него потоков в мегасистеме «оз. Байкал – потоки» как совокупность последовательно связанных потоками водного раствора последовательных реакторов – резервуаров:

1 – Южный, 2 – Селенгинский, 3 – Средний, 4 – Ушканьеостровский, 5 – Северный резервуар

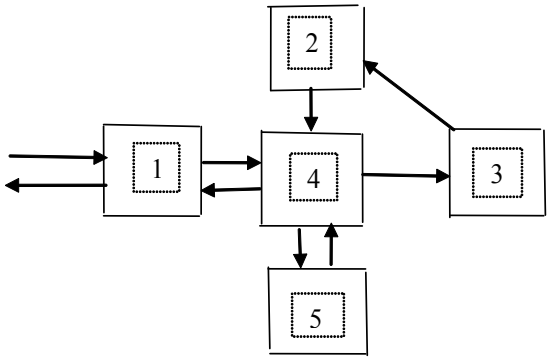


Рис. 4. Схема протекания процесса взаимодействия вещества систем и вещества потоков в мегасистеме «резервуар оз. Байкал – потоки» как последовательный реактор:

1 – прибрежные воды, 2 – поверхностные, 3 – глубинные, 4 – придонные воды, 5 – донные отложения

2) рассчитаны морфометрические характеристики резервуаров [Астраханцева, 2007б], оценена интенсивность водообмена в резервуарах и водные балансы потоков, впадающих и вытекающих из резервуаров [Астраханцева, Глазунов, 2008]; проведена количественная оценка масштабов движения подземных вод в земной коре водосборных бассейнов резервуаров озера, которая позволила оценить масштабы подземного химического выноса [Астраханцева, 2007а];

3) проведен расчет термодинамического фактора состояния вод оз. Байкал и потоков, впадающих в оз. Байкал и вытекающих из него – среднемноголетний химический состав. Существующий эмпирический материал по водам, донным отложениям и потокам оз. Байкал приведен в систему – на большом фактическом материале составлена информационная модель для объектов исследования: установлено состояние природного фона систем и потоков мегасистемы «Озеро Байкал» в отрезок времени, предшествующий активным антропогенным нагрузкам, – созданы среднемноголетние базы данных по содержанию в мг/л и моль/кг макро-, микро-, биогенных элементов и органического вещества (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, SO_4^{2-}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, NO_3^{-}, $P_{мин}$, 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) в системах и потоках многорезервуарной системы «Оз. Байкал» [Астраханцева, 2002, 2004];

4) на данном этапе исследования рассчитаны химические балансы резервуаров и потоков мегасистемы «Оз. Байкал», созданы базы данных количества вещества в системах и потоках в г/год и моль/год. Оценена внутренняя нагрузка – потоки из донных отложений и потоки в донные отложения в резервуарах [Астраханцева и др., 2009].

Установление количественных характеристик химических балансов резервуаров оз. Байкал позволило сделать следующие выводы.

Основные источники вещества – потоки – в резервуарах генетически разные: в Южном резервуаре: поток из донных отложений, приток озерных вод из Селенгинского резервуара, подземные воды; в Селенгинском: реки, речная взвесь, приток озерных вод из Среднего резервуара, минеральные воды (основной источник брома); в Среднем: поток из донных отложений, приток озерных вод из Ушканьеостровского резервуара; в Ушканьеостровском: поток из донных отложений, приток озерных вод из Северного резервуара.

Кроме внешних прихода и расхода вещества в резервуар и из резервуара в Южном, Селенгинском, Среднем, Ушканьеостровском, Северном резервуарах существуют внутренние нагрузки (большие в четырех резервуарах и ничтожная в Селенгинском) – потоки из донных отложений (приносят соответственно 17 %, 1,4 %, 27 %, 17,5 %, 64,3 % вещества в статье «Приход» резервуаров) и потоки в донные отложения (уносят соответственно 20 %, 12 %, 35 %, 18 %, 65 % вещества статьи «Расход»). Поток из донных отложений является основным поставщиком биогенных элементов, органического вещества, катионов, группы микроэлементов.

В каждом резервуаре определен круг компонентов, совершающих биогеохимические круговороты в водах резервуара.

Установлены активные с точки зрения химического взаимодействия компоненты: существуют в водах резервуара во взвешенных и растворенных формах, основное количество приходит в растворенных формах с потоком из донных отложений и полностью вступает в реакции комплексообразования; умеренно активные компоненты – существующие в водах резервуара во взвешенных и растворенных формах, поступающие в резервуар с внешними и внутренним потоками, в разной степени вступающие в реакции комплексообразования; инертные компоненты, не участвующие в реакциях комплексообразования, в водах резервуара находятся только в растворенных формах. Инертные компоненты в резервуарах мигрируют только одним способом – в растворенных формах и являются легко выносимыми из резервуара. Остальные компоненты перемещаются и в растворенной, и в виде твердой фазы, но с различным для каждого элемента соотношением растворенных и твердых фаз.

Установлены пути миграции компонентов в резервуарах оз. Байкал.

Установлено, что по скорости водной миграции компоненты в резервуарах (от минимальной к максимальной) образуют следующие ряды:

в Южном: (Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, NO_3^-, $P_{мин}$, As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, $P_{орг}$, Ti)⟶(K^+, Na^+, $C_{орг}$, $S_{орг}$) ⟶(Mg^{2+}, Cd, Br, Zn, U, $N_{орг}$)⟶(Ca^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, B, Hg, Sr, Mo);

в Селенгинском: (Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, Co, Ti, $P_{мин}$, Rb, As, V)⟶(Cr, NO_3^-, Al, Si)⟶(U, Mo, $P_{орг}$, Cd, K^+, B) →($N_{орг}$, Pb, Na^+, Br, Mg^{2+}, $S_{орг}$, $C_{орц}$)⟶(Ca^{2+}, Sr, Cu, Hg, Cl^-, SO_4^{2-}, Zn, HCO_3^-);

в Среднем: (Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, $P_{мин}$, Co, Rb, Ti, NO_3^-, As, Cr, Cu, Cd, Pb, V, $P_{орг}$, U)⟶(K^+, Br, $N_{орг}$, $C_{орг}$, $S_{орг}$, Na^+, Mg^{2+}, B)⟶(Mo, Ca^{2+})⟶(Sr, SO_4^{2-}, Hg, Zn, Cl^-, HCO_3^-);

в Ушканьеостровском: (Al, Si, Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, $P_{мин}$, Co, Ti, Cr, Pb, Cu, NO_3^-, As, V, Rb, $P_{орг}$)⟶(Zn, Br, Mo, K^+, Cd, U, $N_{орг}$, Na^+, Mg^{2+})⟶($S_{орг}$, $C_{орг}$)⟶(B, Ca^{2+}, Hg, Sr, SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-);

в Северном: (Mn^{2+}, $Fe_{общ}$, $P_{мин}$, Al, Si, Ti, Co, NO_3^-, As, Cr, Cu, V, Cd, Rb, Pb, Br, $P_{орг}$, K, Zn, U) ⟶(Cd, Na^+, $N_{орг}$, Mg^{2+}, $C_{орг}$, $S_{орг}$, Mo, Ca^{2+})⟶(Hg, SO_4^{2-}, Sr, Cl^-, HCO_3^-).

При попадании химических элементов и органического вещества в озеро Байкал с техногенным стоком экосистемы «резервуары оз. Байкал» обладают способностью восстанавливать исходный химический состав вод в отношении легкоподвижных выносящихся компонентов. Экосистемы геохимически неустойчивы (не способны восстановить исходный химический состав вод) при попадании с техногенным стоком слабоподвижных, участвующих в биогеохимических круговоротах, накапливающихся в водах и донных отложениях компонентов.

Литература

Астраханцева О.Ю. Принципы создания модели «Мегасистема «Оз. Байкал», база данных // Проблемы земной цивилизации. Сборник статей «Поиск решения проблем выживания и безопасности Земной цивилизации». Вып. 6, ч. 1. Иркутск: ASPrint, 2002. С. 72–121.

Астраханцева О.Ю. База данных химического состава вод и потоков оз. Байкал // Экосистемы и природ-

ные ресурсы горных стран. Материалы Первого Междунар. симпоз. «Байкал. Современное состояние поверхностной и подземной гидросферы горных стран». Новосибирск: Наука, 2004. С. 233–260.

Астраханцева О.Ю. Количественная оценка потока «Подземные воды», впадающего в озеро Байкал, для пяти резервуаров озера Байкал: Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного // Вестник ИрГТУ. 2007а. № 3 (31). С. 15–21.

Астраханцева О.Ю. Расчет морфометрических характеристик сложной системы «Озеро Байкал» // Вестник ИрГТУ. 2007б. № 4 (32). С. 42–49.

Астраханцева О.Ю., Глазунов О.М. Водный баланс мегасистемы «Озеро Байкал» // Вестник ИрГТУ. 2008. № 3 (35). С. 148–154.

Астраханцева О.Ю., Тимофеева С.С., Глазунов О.М. Химические балансы пяти резервуаров озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2009. № 1 (37). С. 11 – 23.

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Выделение полуавтономных систем в озере Байкал // Вестник ИрГТУ. 2010. № 4 (44). С. 6–16.

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2011. № 8 (55). С. 16–28.

Верболов В.И., Сокольников В.М., Шимараев М.Н. Гидрометеорологический режим и тепловой баланс оз. Байкал. М.; Л.: Наука, 1965. 373 с.

Гаррелз Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минеральные равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.

Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз // Геохимия. 1992. № 6. С. 858–879.

Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. Иркутск, 2007. 54 с.

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ЭКОСИСТЕМЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

А.М. Никаноров[1], А.А. Матвеев[1], С.А. Резников[1], В.С. Аракелян[1], И.С. Халиков[1]

[1] Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону

[1] НПО ИПМ «Тайфун», Обнинск

Контроль за содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в некоторых средах оз. Байкал ведется Росгидрометом с 1981 г. Характерным представителем ПАУ, обладающим наиболее токсичными свойствами, является бенз(а)пирен (БП). В частности, образование БП происходит в результате сульфат-целлюлозного производства бумаги при термической обработке древесины [Дикун и др., 1979] и вследствие этого попадание его в сточные воды.

В данном сообщении представлены результаты определения в 2011 г. уровня содержания БП в двух районах прибрежной части Байкала: в районе сброса сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) и на авандельте основного притока озера р. Селенги. Объектами изучения были донные отложения (ДО) и зообентос (ЗБ). Выбор в качестве контролируемой среды ДО обусловлен коэффициентом накопления БП в донных отложениях в сравнении с водой оз. Байкал 10^2–10^4 [Кирсо и др., 1988].

В отобранных пробах ДО и ЗБ идентифицированы 17 аренов: нафталин, 1-метилнафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(е)пирен, бенз(b)флуорантен, перилен, бенз(k)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен, инден[1,2,3-c,d]пирен. Соединение отдельных составляющих группу ПАУ в каждом контролируемом районе оказалось разным: в районе БЦБК в более высоких концентрациях (приведены средние величины) обнаружены флюорантен (12 %), пирен (8,6 %), хризен (8,4 %), содержание БП составило 4,6 %. На авандельте р. Селенги в составе ПАУ преобладали нафталин (13,6 %) и 1-метилнафталин (10,7 %), содержание БП составило в среднем 1,3 %.

Контроль содержания БП в ДО в районе г. Байкальска осуществляется с 1981 г. и входит в систему комплексного мониторинга озера. Уровень концентраций измеряется на 9–40 станциях отбора проб, расположенных на площади 20 км^2 в пределах глубин 20–500 м. На Селенгинском мелководье определение БП в ДО и ЗБ проведено впервые в августе 2011 г. Пробы отбирались из верхнего двухсантиметрового слоя с помощью дночерпателя «Океан». Химический анализ проб ДО и ЗБ проведен

в Институте проблем мониторинга НПО «Тайфун». Навеска на анализ донных отложений составляла 3 г сухого осадка (с.о.), а на зообентос – 2 г сухого веса. Анализ проб донных отложений и биоты проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [ГОСТ Р 52152-2008; ФР 1.31.2005.01725].

Определенные концентрации БП в ДО свидетельствуют о неоднородном содержании этого соединения. В районе БЦБК более высокий уровень содержания наблюдался в донных отложениях до глубин 100 м. Здесь ДО представлены в основном крупными алевритами и разнозернистыми песками. В отдельных пятнах распространения илистых отложениях концентрация БП чаще не превышала уровень содержания его в других литологических типах отложений. Указанная особенность совпадает с механизмом накопления углеводородов в области лавинной седиментации и в месте массированного поступления углеводородов в геохимических барьерных зонах [Лисицын, 2004]. Например, на так называемом маргинальном фильтре смешения речных и морских вод может осаждаться более 80 % углеводородов с наибольшим содержанием в песчаных отложениях, а не в илистых илах [Немировская, 2009]. Для рассматриваемого района озера такой фильтрующей зоной может быть область смешения сточных и озерных вод.

Данные о величинах содержании БП в ДО в районе БЦБК за весь период наблюдений на озере приведены в табл.

Концентрация БП в донных отложениях в районе сброса сточных вод БЦБК

Характеристики	1981 г.	Март 1984 г.	Март 1985 г.	Август 1985 г.	Март 1986 г.	Август 1986 г.	Сентябрь 1988 г.	Июль 2010 г.	Август 2011 г.
Площадь контролируемого участка, км^2		9,3	17,7	15	17,9	20,3	20,1	15,5	16
Количество проб	9	20	37	35	35	41	40	30	31
Интервал (средние значения) (мкг/кг с.о.)	4,1–43,1 (18,2)	0,2–65,2 (7,4)	0,3–48,5 (9,4)	0,2–95,9 (24,9)	0,5–34,6 (10,3)	0,5–40,5 (15,2)	2,1–59,7 (18,2)	1–16 (5,3)	0,3–17,1 (8,2)

На рис. 1 представлены средние концентрации БП в ДО, отобранных до глубин 100 м и более.

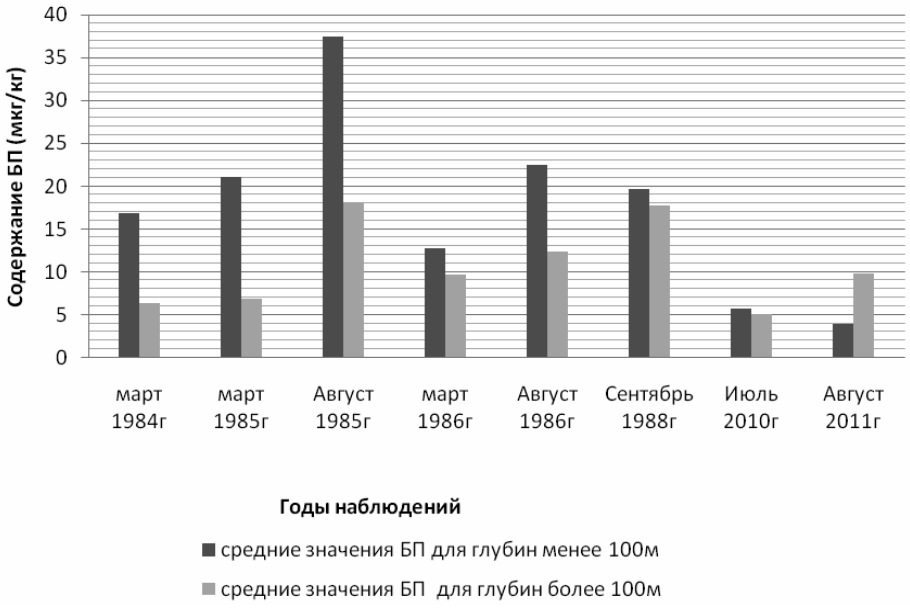


Рис. 1. Среднее содержание БП в донных отложениях для различных глубин на полигоне БЦБК

В отобранных в 2011 г. пробах ЗБ преобладающими группами по численности и биомассе были олигохеты и амфиподы. Единично там встречались личинки хирономид, моллюски, пиявки.

Имеется ряд сведений, что бентосные беспозвоночные могут накапливать углеводороды, содержание которых коррелирует с уровнем накопления этих соединений в ДО [Соленова, 1982; Никаноров, Страдомская, 2008]. Однако такой зависимости по результатам съемки 2011 г. не обнаружено (рис. 2).

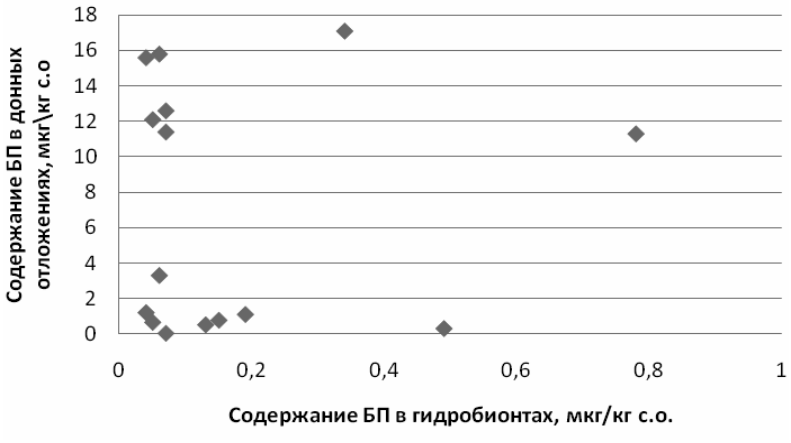


Рис. 2. Зависимость между содержанием БП в донных отложениях и зообентосе на полигоне БЦБК и на авандельте р. Селенги, отобранных в одних и тех же точках

Большое значение здесь имеют литогеохимические особенности донных отложений, гидродинамический фактор распространения сточных вод в придонном горизонте водной толщи и, конечно, количество отобранных проб.

Районом, подверженным постоянному влиянию загрязняющих веществ, является авандельта р. Селенги. С водами реки в озеро по среднемноголетним данным поступает нефтепродуктов − 0,50 тыс. т, трудноокисляемых смол и асфальтенов – 0,10 тыс. т. Среднемноголетние концентрации этих веществ в устьевой части реки достигают 3 ПДК. Отмечен также высокий уровень содержания БП в воде реки: в 2006 г. средние концентрации его на российском участке реки составили 2,8 нг/л при максимальной величине 3,5 нг/л.

Исследования 1989 и 2011 гг. накопления БП в ДО на авандельте реки (в пределах глубин 10–50 м) выявили повсеместное и неравномерное его присутствие. Уровень концентрации БП в отобранных 32 пробах составил 0,1–11,1 мкг/кг с.о. Средняя концентрация на авандельте была 2,6 мкг/кг с.о., а в донных отложениях, отобранных в русле реки, 1,8 мкг/кг с.о. (интервал значений 0,5–3,0 мкг/кг с.о.). Следует отметить, что уровень средних концентраций для района БЦБК и авандельты реки отличается почти на порядок.

В распределении уровня загрязненности БП в ДО в районе авандельты реки есть характерные особенности. Основной твердый сток реки аккумулируется между устьями проток Харауз, Средняя и Шаманка и 20-метровой изобате глубин. В траверсе основного выноса речной воды протоки Харауз уровень содержания БП в ДО составляет 7,5–11,1 мкг/кг с.о., что в 3–4 раза выше средней величины для исследованного участка авандельты. В 2011 г. отмечено также значительное повышение содержания БП в илистых отложениях на глубинах 10–25 м в сравнении с его содержанием в грубозернистых песках: средние содержания 7,8 и 3,3 мкг/кг с.о. соответственно.

Оценка уровня опасности содержания БП в ДО и ЗБ оз. Байкал требует дальнейшего тщательного изучения. Согласно шкале сравнительной оценки загрязненности ДО БП, разработанной в Институте химии Эстонии [Трапидо, 1985] для внутриконтинентальных водоемов, фоновые концентрации для песков не должны превышать 2 мкг/кг с.о. и для глинистых илов 5 мкг/кг с.о., т. е. умеренное загрязнение начинается с 2–5 мкг/кг с.о., а сильное, по расчету автора шкалы, более 5 мкг/кг с.о.

для песков и 30 мкг/кг с.о. для илистых отложений. По данной шкале 86 % контролируемой площади в районе БЦБК загрязнены выше нормы. Оценка площади загрязненного участка авандельты пока некорректна из-за малого числа отобранных проб и отсутствия подробной литогеохимической характеристики.

Необходимо продолжить исследования для разработки конкретной шкалы оценки экологической опасности накопления БП в ДО и ЗБ, как это приведено для морских вод [Соленова, 1982; Никаноров, Страдомская, 2008; Немировская, 2009].

Литература

ГОСТ Р 52152-2008. Продукты пищевые. Определение содержания ПАУ методом ВЭЖХ.

Дикун П.Л., Костенко Л.Д., Ливеровский А.А. и др. О механизме образования бенз(а)пирена при пиролизе древесины // Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979. С. 171–173.

Зобова Н.А. Содержание бенз(а)пирена в прибрежной зоне юго-восточной части Черного моря // Канцерогенные вещества во внутренних и внешних водоемах. М.: Инф. мат., 1982. С. 17–18.

Кирсо У.Э., Матвеев А.А., Паальме Л.П. и др. Канцерогенные полициклические углеводороды в экосистеме озера Байкал. Проблемы экологии Прибайкалья. Иркутск, 1988. 76 с.

Лисицын А.П. Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы живого океана // Геология и геофизика. 2004. Т. 45, № 1. С. 15–48.

Немировская И.А. Углеводороды в геохимических барьерных зонах // Материалы междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. Д.Г. Панова. Р/Д, 2009. С. 243–246.

Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных водоемов. Р/Д, 2008. 222 с.

Соленова Л.Г. Содержание бенз(а)пирена в организмах Баренцева моря // Канцерогенные вещества во внутренних и внешних водоемах. М., 1982. С. 15–17.

Трапидо М.А. Распределение канцерогенных ПАУ и мониторинг водной среды (на примере водоемов Прибалтийского региона): Автореф. дис. ...канд. биол. наук. Л., 1985. 20 с.

ФР 1.31.2005.01725. Свидетельство ВНИИМС № 27-08 об аттестации МВИ. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в почвах, грунтах и осадках сточных вод методом ВЭЖХ.

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В БАЙКАЛЕ И БАЙКАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ

А.А. Мамонтов, Е.Н. Тарасова, Е.А. Мамонтова
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
e-mail: mamontov@igc.irk.ru

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – это группа особо опасных соединений, включающая полихлорированные дибензопарадиоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлорорганические пестициды (ДДТ, ГХЦГ, хлорданы, ГХБ, алдрин и др.), полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) и др. Для соединений этой группы характерны высокая устойчивость в окружающей среде, накопление по пищевой цепи, токсичность для человека и других живых организмов. СОЗ способны переноситься на большие расстояния от места их образования или применения. СОЗ подпадают под действие нескольких международных соглашений, подписанных Россией, таких как Стокгольмская конвенция по СОЗ, Базельская конвенция, Орхузский протокол по дальнему трансграничному воздушному переносу.

Первые данные о содержании диоксинов и родственных соединений (ПХДД/Ф и ПХБ) в биоте оз. Байкал получены в 1988–1990 гг. в результате российско-американского сотрудничества (A. Schecter, академики РАН В.А. Коптюг и М.А. Грачев). С 1989 г. исследования СОЗ в оз. Байкал проводятся под руководством академиков РАН Г.И. Галазия и М.И. Кузьмина в составе Байкальского экологического музея, Отдела экологических исследований Прибайкалья, а затем Института геохимии СО РАН совместно с НПО «Тайфун», а с 1995 г. – с учеными из Германии, Финляндии, Швеции [Тарасова и др., 1995; Полихлорированные бифенилы…, 2005; Mamontov et al., 1997, 1998, 2000; Mamontova et al., 1997, 1998, 2007, 2009, 2010; Tarasova et al., 1997 и др.].

Известно, что в результате работы целлюлозно-бумажных предприятий с хлорным отбеливанием образуются, как побочные продукты, диоксины и фураны (ПХДД, ПХДФ). Конгенерный состав

ПХДД/Ф в сточных водах БЦБК показал значительное сходство с конгенерным составом ПХДД/Ф в донных отложениях, зоопланктоне, отловленном вблизи от БЦБК. Весомый вклад вносят и инсенираторные установки комбината. По данным ИГМУ, со сточными водами БЦБК за 30 лет работы в Байкал поступило 2597 г TEQ ПХДД/Ф [Государственный доклад…, 1997], что сравнимо с выбросом в окружающую среду в Севезо (Италия) в 1976 г., приведшим к эвакуации людей с загрязненной территории, проведению дорогостоящих мероприятий по ликвидации последствий и мониторингу, которые ведутся до сих пор.

Уровни эквивалентов токсичности (TEQ) ПХДД/Ф в донных отложениях, отобранных с глубоководных обитаемых аппаратов МИР в южной котловине оз. Байкал около БЦБК в 2010 г. [Кузьмин и др., 2011], находились в тех же пределах, что и в 1997 г. [Грошева, Сурнина, 1998], что говорит о высокой стабильности данных соединений и сохранении прежней ситуации с загрязнением диоксинами и родственными соединениями экосистемы Байкала, что и в 1990-х гг.

TEQ диоксинов в донных отложениях около БЦБК выше, чем в дельте р. Селенги и в донных отложениях Северного Байкала [Мамонтов, 2001]. Наибольшие концентрации ПХДД/Ф и ПХБ, превышающие ПДК, в рыбах (голомянках) оз. Байкал также обнаружены в южной котловине. При этом концентрации ПХДД/Ф в рыбах возле БЦБК в конце 1990-х и 2000-х гг. [Мамонтов, 2001; Mamontov et al., 1997; Mamontova et al., 2009] сравнимы с уровнями в рыбах в конце 1980-х [Schecter et al., 1990]. Концентрации ПХДД/Ф и ПХБ выше ПДК для пищевых продуктов, используемых для питания детей, также обнаружены в ценных промысловых видах рыб, например, в сигах [Mamontova et al., 2009].

С 2008 г. начаты исследования СОЗ в атмосферном воздухе населенных пунктов Прибайкалья, включая г. Байкальск [Mamontova et al., 2009, 2010]. Получено, что хотя концентрации большинства СОЗ в атмосферном воздухе существенно снизались по сравнению с величинами, найденными во второй половине 1980-х гг. [Сурнина и др., 1991], они остаются на уровне значений начала 1991 г. [McConnel et al., 1996] и современных уровней в промышленно развитых странах [Pozo et al., 2006].

Байкальская нерпа является вершиной пищевой цепи в оз. Байкал, поэтому концентрации ПХДД/Ф и ПХБ в тканях нерпы могут служить показателем загрязнения экосистемы Байкала. Получены высокие величины концентраций ПХДД/Ф в организме взрослых нерп, сравнимые с уровнями в кольчатых тюленях Балтийского моря [Тарасова и др., 1997; Mamontov et al., 1997]. Сравнение концентраций ПХБ в жире нерпы с действующими и недействующими концентрациями [AMAP, 1998], позволяет предположить наличие проявлений неблагоприятных эффектов у детенышей нерпы, нарушение иммунной и репродуктивной систем организма. По мнению исследователей из Японии [Nakata et al., 1995], повышенные концентрации хлорорганических соединений в организме нерп стали причиной снижения иммунитета, что вызвало эпидемию среди нерп и массовую гибель нерп от чумки плотоядных в 1987–1988 гг.

Кроме того, местное население традиционно использует в пищу рыбу и особенно мясо и жир нерпы. Топленый жир нерпы используется в качестве добавки в пищу в течение всего года. Известно, что потребление мяса и жира водных млекопитающих при высоких концентрациях диоксинов и родственных соединений в них может приводить к повышенному воздействию на здоровье населения (например, население Фарерских островов, которое использует в пищу мясо и жир обыкновенных гринд, морских птиц и рыбу, в которых обнаруживаются высокие концентрации СОЗ и ртути) [Fängström et al., 2004].

Уровни ПХБ и ПХДД/Ф в грудном молоке жительниц п. Онгурен, расположенного в труднодоступной местности на западном берегу Байкала, сравнимы с подобной когортой на Фарерских островах, где также используют в пищу морских млекопитающих [Fängström et al., 2004], и также с концентрациями, найденными у жительниц г. Серпухова, работавших на трансформаторном заводе, где в производстве использовался Совол (техническая смесь ПХБ) в начале 90-х гг. прошлого столетия [Плескачевская и др., 1992]. Эта группа характеризуется высокими концентрациями ПХБ и TEQ ПХДД/Ф. Больший вклад в суммарный эквивалент токсичности диоксинов и родственных соединений вносят 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,3,7,8-ПнХДД, по сравнению с другими группами, что характерно также для конгенерного состава, найденного в байкальских нерпах [Mamontov et al., 1997].

Индекс опасности возникновения неканцерогенных заболеваний у человека при потреблении только 10 г в неделю жира детенышей байкальской нерпы превышает 1 для всех органов и систем мишеней (ЦНС, эндокринной, иммунной, репродуктивной систем, печени и др.), т. е. возможны нарушения со стороны данных органов и систем организма. Канцерогенный риск при данных условиях будет достигать $5{,}4 \cdot 10^{-5}$, что соответствует 54 дополнительным случаям рака среди 1 млн населения и превышает приемлемый уровень риска ($1 \cdot 10^{-6}$).

Таким образом, полученные уровни СОЗ в оз. Байкал могут оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье как его обитателей, так и людей, проживающих на его берегах и использующих в пищу рыбу и жир нерпы.

Исследования проведены при финансовой поддержке грантов РФФИ 04-05-64870, 07-05-00697, 10-05-00663, INTAS 2000-00140, фонда Макартуров.

Литература

Государственный доклад «Экологическая обстановка в Иркутской области в 1996 году» Иркутского областного комитета по охране окружающей среды и природных ресурсов Минприроды РФ. Иркутск, 1997. 225 с.

Грошева Е.И., Сурнина Н.Н. Полихлорированные углеводороды в экосистеме озера Байкал // Экология. 1998. № 4. С. 324–326.

Кузьмин М.И., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А. и др. Диоксины в донных отложениях Южного Байкала, отобранных на подводных аппаратах «Мир 2» // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011». Архангельск: Северный федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2011. С. 156.

Мамонтов А.А. Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал. М.: Академия наук о Земле, 2001. 68 с.

Плескачевская Г.А., Бобовникова Ц.И. Гигиеническая оценка загрязнения хлорированными бифенилами окружающей среды в Серпухове // Гигиена и санитария. 1992. № 7–8. С. 16–19.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) в Байкальском регионе: источники, дальний перенос и оценка риска (результаты гранта INTAS 2000-00140) / Отв. ред. М.И. Кузьмин. Иркутск: Ин-т географии СО РАН, 2005. 52 с.

Сурнина Н.Н., Анохин Ю.А., Кирюхин В.П., Митрошков А.В. Загрязнение воздушного бассейна Приангарья и Прибайкалья полихлорированными бифенилами // Мониторинг состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. С. 54–59.

Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Пастухов М.В. Уровень содержания диоксинов и фуранов в Байкальской нерпе // ДАН. 1997. Т. 354, № 5. С. 713–718.

AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. 1998. 859 p.

Fängström B., Strid A., Athanassiadis I. et al. A retrospective time trend study of PBDEs and PCBs in human milk from the Faroe Islands // Organohalogen Compound. 2004. Vol. 66. P. 2829–2833.

Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N. et al. PCBs and OCPs in fish from Lake Baikal, delta of the Lena River and Baunt lakes, Russia // Organohalogen Compounds. 2009. Vol. 71. P. 1766–1771.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N. et al. Dynamics of PCDDs and PCDFs in the pelagic food web of Lake Baikal // Organohalogen compounds. 1997. Vol. 32. P. 272–277.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. Levels PCDD/Fs in omul from Lake Baikal // Organohalogen Compounds. 1998. Vol. 39. P. 323–326.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal // Environ. Sci. & Technol. 2000. Vol. 34, N 5. P. 741–747.

Mamontova E.A., Mamontov A.A., Matorova N.I. et al. PCB in snow of the Baikal region // Organohalogen compounds. 1997. Vol. 32. P. 72–75.

Mamontova E.A., Mamontov A.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. PCDDs, PCDFs and PCBs in food from Irkutsk Oblast, Russia // Organohalogen Compounds. 1998. Vol. 38. P. 135–139.

Mamontova E.A., Tarasova E.N., Mamontov A.A. et al. The Influence of Soil Contamination on the Concentrations of PCBs in Milk in Siberia // Chemosphere. 2007. Vol. 67. P. S71–S78.

Mamontova E.A., Kuzmin M.I., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu. Distribution of PCBs and OCPs in air in the Irkutsk region, Russia // Organohalogen Compounds. 2009. Vol. 71. P. 2869–2873.

Mamontova E.A., Kuzmin M.I., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu. The investigation of PCBs and OCPs in air in the Irkutsk Region (Russia) using passive air sampling // Вестник КазНУ. Серия химическая. 2010. № 4 (60). P. 209–213.

McConnell L.L., Kucklick J.R., Bidleman T.F. et al. Air-water gas exchange of organochlorine compounds in Lake Baikal, Russia // Environ. Sci. Technol. 1996. Vol. 30, N 10. P. 2975–2983.

Nakata H., Tanabe S., Tatsukawa R. et al. Persistent organochlorine residues and their accumulation kinetics in Baikal seal (Phoca sibirbca) from Lake Baikal, Russia // Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29, N 11. P. 2877–2885.

Pozo K., Harner T., Wania F. et al. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40. P. 4867–4873.

Schecter A., Furst P., Furst C. et al. Levels of chlorinated dioxins, dibenzofurans and other chlorinated xenobiotics in food from the Soviet Union and the South of Vietnam // Chemosphere. 1990. Vol. 20, N 7–9. P. 799–806.

Schecter A., Furst P., Furst C. et al. Levels of dioxins, dibenzofurans and selected other chlorinated organic compounds in food from Russia // Chemosphere. 1992. Vol. 25, N 12. P. 2009–2015.

Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A. et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in Baikal seal // Chemosphere. 1997. Vol. 34, N 11. P. 2419–2427.

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОГО БАЙКАЛА

М.И. Кузьмин, А.А. Мамонтов, Е.А. Мамонтова, Е.Н. Тарасова
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
e-mail: mamontov@igc.irk.ru

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – устойчивые в природных средах хлорорганические токсичные соединения. Согласно проведенным исследованиям [Бобовникова и др., 1985; Мамонтов и др., 2001; Kucklick et al., 1994, 1996] в экосистемах Байкальского региона присутствуют: полихлорированные дибензопарадиоксины и дибензофураны (ПХДД/Ф), полихлорированные бифенилы (ПХБ), ДДТ, ГХЦГ, ГХБ, токсафен, хлордан. Остальные же СОЗ найдены в крайне незначительном количестве.

Важность этих соединений состоит в том, что эти соединения при следовых концентрациях способны вызывать в живом веществе изменения, приводящие к нарушению нормального функционирования отдельных особей, популяций и экосистем в целом. Воздействуя на живое вещество планеты, СОЗ опосредованно нарушают естественный процесс перераспределения и других химических элементов биосферы. Появление этих веществ есть естественный процесс формирования ноосферы, на который указывал В.И. Вернадский, говоря о формах биогенной миграции («Эволюция видов и живое вещество»).

Настоящая публикация посвящена новым данным, полученным в результате работы подводных аппаратов Мир 1 и Мир 2 на Байкале в 2011 г., и пробам шельфовой зоны оз. Хубсугул, Южного Байкала и пролива Малое море в 2005, 2004 и 2007 гг. соответственно.

Самым подробным исследованием СОЗ донных отложений Байкала были работы, проведенные японскими исследователями в мае 1992 г. [Iwata et al., 1995]. Ими было отобрано 6 проб донных отложений шельфовой зоны восточного берега. Найденные концентрации охарактеризованы авторами как имеющие местные источники поступления и, тем не менее, значительно более низкие, чем для других районов мира на этой широте Земли. В 2005 г. нашей группой также были отобраны пробы донных отложений шельфовой зоны Южного Байкала, результаты подтвердили выводы японских исследователей, несмотря на то что для Хубсугула, к примеру, найденные концентрации оказались ниже в 3 раза, а источник ПХБ один и тот же – советский аналог арохлора 1254 – совол.

Глубоководным обитаемым подводным аппаратом Мир 2 были отобраны пробы донных отложений с глубин 75, 100, 205 и 295 м (рис.). Район пробоотбора пришелся на район выбросов сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината в Байкальске. Концентрации СОЗ (табл.) увеличивались с глубиной, достигая в некоторых случаях десятикратной величины.

Очевидным становится факт увеличения концентраций СОЗ с глубиной пробоотбора, несмотря на удаление от источника. Сравнивая с данными 1992 г., видно, что процесс накопления СОЗ в донных отложениях продолжается, а значит, проведение более подробных работ, касающихся глубоководной части Байкала, средней и северной котловин, необходимо продолжить и расширить для получения более ясной картины загрязнения СОЗами донных отложений Байкала.

Концентрации СОЗ в донных отложениях озер Байкал и Хубсугул, нг/г

Соединение	Хубсу-гул 213 м	Ю. Бай-кал 210 м	Мир 2–75 м	Мир 2–100 м	Мир 2–205 м	Мир 2–295 м	Малое Море-1	Малое Море-2	Iwata et al., 1992 (мин)	Iwata et al., 1992 (макс)
a-ГХЦГ	0,041	0,072	0,041	0,027	0,082	0,18	0,019	0,75	0,006	0,054
g-ГХЦГ	0,018	0,038	0,026	0,026	н.д.	0,08	0,039	1,08	0,003	0,009
п.п.ДДЭ	0,012	0,65	0,36	0,064	2,51	2,21	0,079	2,99	0,007	1,30
п.п.ДДД	0,002	0,49	0,14	0,012	0,86	1,03	н.д.	0,38	0,009	0,06
о.п.ДДТ	Н.д.	0,030	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	0,025	1,11	н. д.	н.д.
п.п.ДДТ	0,003	0,096	0,044	0,054	0,082	0,091	0,053	2,72	0,007	0,83
Сумма ПХБ	0,34	0,84	13,5	10,9	39,3	43,3	0,26	10,9	0,08	6,1

Не исключено, что на глубинах более 1000 м концентрации токсикантов будут в 10 раз выше, чем в шельфовой зоне. Единственным положительным процессом в экосистеме следует упомянуть уменьшение в целом концентрации ДДТ, что может говорить о прекращении массового использования этого соединения. К сожалению, в одной пробе содержание ДДТ оказалось сравнительно высоким. Причины пока не ясны.

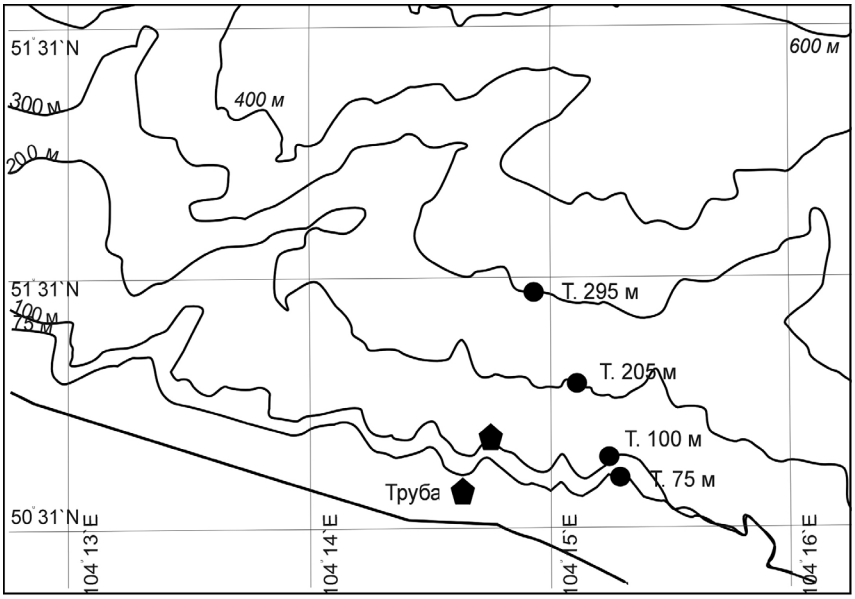


Схема отбора проб донных отложений с аппарата «Мир 2»

Авторы выражают благодарность командиру глубоководного аппарата Мир 2 Е. Черняеву за помощь в отборе проб донных отложений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 10-05-00663.

Литература

Бобовникова Ц.И., Вирченко Е.П., Дибцева А.В. и др. Морские млекопитающие как индикаторы загрязнения фоновых районов хлорорганическими пестицидами и полихлорбифенилами // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С. 49–54.

Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н. Источники, уровни, распределение и оценка риска полихлорированных дибензо-пара-диоксинов, дибензофуранов и бифенилов в Байкальском регионе // Диоксины – супертоксиканты XXI века. Озеро Байкал. Регионы России. 2001. № 6. С. 54–165.

Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tatsukawa R. Persistent Organochlorine residues in air, water, sediments, and soil from the Lake Baikal Region, Russia // Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29, N 3. P. 792–801.

Kucklick J.R., Bidleman T.F., McConnell L.L. et al. Organochlorines in the water and biota of Lake Baikal, Siberia // Environ. Sci. Technol. 1994. Vol. 28. P. 31–37.

Kucklick J.R., Harvey H.R., Ostrom P.H. et al. Organochlorine dinamics in the pelagic food web of Lake Baikal // Environ. Toxicol. Chem. 1996. Vol. 15, N 8. P. 1388–1400.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНООБРАЗИЯ УГЛЕРОДФИКСИРУЮЩИХ ОРГАНИЗМОВ В ГУБКАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА *rbcL* ГЕНА

Н.В. Кулакова, С.И. Беликов
Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
e-mail: kulakova@lin.irk.ru

Губки являются важным компонентом байкальской экосистемы, представляя собой сложный комплекс симбиотических организмов. На небольших глубинах, до 30 м, обитают губки, ассоциированные с фотосинтезирующими симбионтами, которые фиксируют CO_2 на свету, предоставляя клеткам губки первичные продукты фотосинтеза. Задачей исследования стало изучение разнообразия организмов, осуществляющих светозависимую фиксацию углерода в губках озера Байкал, с помощью детекции и анализа фрагмента гена рибулозо-1,5-бифосфаткарбоксилазы/оксигеназы (РБФК), ключевого фермента цикла Кребса.

Большинство губок содержат высокий уровень фотосинтезирующих симбионтов, которые обеспечивают, по меньшей мере, 50 % пищевых ресурсов губок [Wilkinson, 1983]. Фотосинтезирующие симбионты морских губок разнообразны и многочисленны, но большинство губок содержат цианобактериальных симбионтов из трех больших клад: *Oscillatoria spongeliae*, Candidatus *Synechococcus sporangium* и виды *Synechocystis* [Lemloh et al., 2009]. Ранее при изучении спектра жирных кислот байкальских губок, обитающих в зоне фотосинтеза, также была показана существенная роль автотрофных симбионтов в их питании [Глызина, 2002]. При исследовании хлорофиллов байкальских губок был обнаружен «зеленый» тип хлорофилла IA и IB, максимальная концентрация которого наблюдалась на глубине 20 м, однако видовой состав симбиотических организмов, осуществляющих фотосинтез, до настоящего времени не изучен.

Для исследования фотосинтезирующих симбионтов байкальских губок анализировали образцы трех видов семейства Lubomirskiidae: *Baikalospongia martinsoni*, *Baikalospongia bacillifera* и *Lubomirskia baicalensis* – из лабораторной коллекции, которые были собраны в южной котловине Байкала с глубины 5–25 м с апреля по август. Суммарную ДНК выделяли с помощью набора РибоСорб (Амплисенс, Москва) и амплификацировали с праймерами, фланкирующими участок гена большой субъединицы РБФК I типа (*rbcL*). Фрагменты длиной 800 н.о. выявляли с помощью электрофореза в геле 0,8 % агарозы и клонировали в векторе pAL-TA (Евроген, Москва). Клоны, содержащие вставки, анализировали для определения первичной последовательности ДНК на приборе CEQ 8800 (Beckman Coulter, USA). Поиск гомологичных нуклеотидных последовательностей осуществляли с помощью программы BLAST (http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/). Выровненные последовательности анализировали в программе BioEdit 7.0.9.0. [Hall, 1999]. Идентичные последовательности исключали из дальнейшего анализа. Для каждого вида губок проанализировано 35–45 клонов и получено 49 нуклеотидных последовательностей, по которым проведен анализ нуклеотидных, транслированных аминокислотных последовательностей и филогенетический анализ с помощью программ MEGA 5.0 [Tamura, Peterson, Stecher, Nei, Kumar, 2011]. Филогенетическую реконструкцию проводили с помощью методов Nejgbour Joining и Maximum Likelihood.

В результате филогенетического анализа обнаружено, что среди фотосинтезирующих симбионтов губок преобладают α-цианобактерии, принадлежащие к кладе *Cyanobium*. Кроме того, обнаружена одна последовательность из группы β-цианобактерий, имеющая наибольшее сходство с последовательностями, полученными из некультивируемых организмов ледникового озера в Антарктике, а также из сообщества организмов, изолированных из снежного покрова в Японии, «reddish-brown iron-rich snow» [Kojima et al., 2009]. Топология филогенетического дерева позволила выявить, что в кладе *Cyanobium* последовательности разделились на две основные группы, одна из которых объединяет цианобактерии, близкие к *Synechococcus rubescens*, представители которой, по результатам анализа 16S rDNA, также встречаются среди свободноживущих организмов байкальского пикопланктона, а также в альпийских и субальпийских озерах Европы [Тихонова, 2006]. Другая, наиболее многочисленная группа включает только цианобактерии из озера Байкал, для которых, по результатам,

представленным на сегодняшний день в базе данных GenBank, близкородственных последовательностей не выявлено. Последовательности, вошедшие в эту группу, являются гомогенными, в сравнении с более генетически гетерогенными последовательностями из группы *S. rubescens* – подобных организмов, и преимущественно получены из губки *L. baikalensis*. Неравномерное распределение последовательностей в двух основных выявленных группах может объясняться наличием видоспецифичных фотосинтезирующих симбионтов, но, возможно, связано с различиями во времени сбора материала. Губка *L. baikalensis* была собрана в период подледного цветения, когда доминирующими видами являются обильно развивающиеся виды пикопланктона, которые, возможно, влияют на состав ассоциированных с губкой цианобактерий.

Основными фотосинтезирующими симбионтами байкальских губок, осуществляющими фиксацию углерода, являются цианобактерии рода *Synechococcus*, также широко представленные в пикопланктоне Байкала. Доминирующая группа α-цианобактерии содержит IA вариант РБФК, а вариант IB отмечен в единичном случае. Полученные результаты исследования указывают на важную роль цианобактериального компонента в процессе фиксации неорганического углерода фотосинтезирующими симбионтами губок. Результаты анализа выявили доминирующие группы организмов, участвующих в фиксации углерода, и должны быть дополнены в ходе дальнейших исследований.

Литература

Глызина О.Ю. Жирные кислоты и хлорофиллы симбиотического сообщества байкальских губок и их изменения под влиянием среды обитания: Дис. ... канд. биол. наук. Иркутск, 2002. 138 с.

Тихонова И.В. Морфологические и генетические особенности пикопланктонных цианобактерий озера Байкал: Дис. ... канд. биол. наук. Иркутск, 2006. 113 с.

Hall T.A. BioEdit: a user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/NT // Nucl. Acids. Symp. 1999. Vol. 41. P. 95–98.

Kojima H., Fukuhara H., Fukui M. Community structure of microorganisms associated with reddish-brown iron-rich snow // Syst. Appl. Microbiol. 2009. Vol. 6. P. 429–437.

Lemloh M-L., Fromont J., Brümmer F., Usher K.M. Diversity and abundance of photosynthetic sponges in temperate Western Australia // BMC Ecology. 2009. Vol. 9. P. 1–13.

Wilkinson C.R. Net primary productivity in coral reef sponges // Science. 1983. Vol. 219 (4583). P. 295–347.

ПРОДУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ФИТОПЛАНКТОНА В БОЛЬШИХ ОЗЕРАХ ЕВРАЗИИ

Н.А. Бондаренко[1], Л.Г. Корнева[2], Н.М. Минеева[2], Т.А. Чекрыжева[3], Л.А. Щур[4]

[1] Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
e-mail: nina@lin.irk.ru
[2] Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок
e-mail: korneva@ibiw.yaroslavl.ru, mineeva@ibiw.yaroslavl.ru
[3] Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: tchekryzheva@mail.ru
[4] Институт вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск

Основной фонд автохтонного органического вещества в крупных пресноводных водоемах создается при фотосинтезе фитопланктона, развитие и функционирование которого определяет продукционный потенциал и трофический статус экосистемы, обеспеченность пищей консументов первого порядка. Формирование первичной продукции планктона зависит от множества факторов, в первую очередь, от температурных и световых условий, динамики вод, биотических взаимоотношений, наличия доступных ресурсов, к наиболее значимым из которых относится обеспеченность биогенными элементами.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ структуры и продукционных характеристик фитопланктона озер Байкал (Восточная Сибирь), Ханка (Дальний Восток), Белое и Онежское (северо-запад европейской территории РФ), которые различаются по морфометрическим параметрам (табл. 1), ресурсной обеспеченности и степени антропогенной нагрузки. В основу работы положены собственные [Антропогенное…, 1981б; Щур, 2006; Чекрыжева, 2008, 2012; Бонда-

ренко, 2009; Минеева, 2009] и литературные [Онежское озеро, 1999, 2010] данные по структуре и продуктивности фитопланктона. Биомассу фитопланктона определяли счетно-объемным методом, содержание хлорофилла – стандартным спектрофотометрическим методом, первичную продукцию (P) – скляночным методом в радиоуглеродной (Байкал, Онежское) или кислородной (Белое, Ханка) модификации [Романенко, Кузнецов, 1974; Методика..., 1975; SCOR-UNESCO, 1966].

Таблица 1

Основные абиотические характеристики исследованных озер (по: [Антропогенное…, 1981а; История…, 1990; Атлас…, 1995; Онежское…, 2010])

Показатель	Онежское	Белое	Байкал	Ханка
Высота над уровнем моря, м	33	113	455–456	68–70
Площадь, км^2	9720	1290	31500	4070
Объем, км^3	285	6,2	3615	18,3
Глубина максимальная/средняя, м	120/30	6,3/4,1	1631/744	10,5/4,5
Прозрачность, м	4–5	1–2	~40	0,2
Эвфотная зона, м	9–12	0,5–5,0	25–50	<1

Оз. Байкал – самое крупное и глубокое среди исследованных водоемов, Онежское – второе по величине пресноводное озеро Европы. В обоих озерах прозрачность воды зависит от степени развития фитопланктона. Белое озеро в настоящее время входит в состав Шекснинского водохранилища, созданного в 1964 г. Как и оз. Ханка, оно характеризуется невысокой прозрачностью, что обусловлено взмучиванием мелкодисперсных терригенных частиц. При значительной удаленности водоемов друг от друга для территорий прослеживаются зональные климатические различия, связанные с особенностями радиационного режима и преобладающими типами атмосферной циркуляции. Максимальное количество световой энергии поступает на акваторию Байкала, однако среднегодовая температура воздуха в регионе характеризуется отрицательными значениями, и летний прогрев озера незначителен. Количество осадков увеличивается с юга на север, но оз. Ханка расположено в зоне повышенной увлажненности. Биогенная нагрузка минимальна в олиготрофном оз. Байкал [Грачев, 2002], глубоководные пелагические районы Онежского озера до настоящего времени также проявляют черты олиготрофии [Онежское…, 2010]. Озера Белое и Ханка характеризуются как мезотрофные [Антропогенное…, 1981б; Щур и др., 1995].

Фитопланктон исследованных водоемов различен по видовому богатству. Максимальное количество видов зарегистрировано в Онежском озере, минимальное – в Белом (табл. 2).

Основу флористического списка (54 % общего состава) в Онежском озере составляют диатомовые водоросли, которые преобладают в планктоне во все сезоны года. Массовыми являются холодолюбивые виды весеннего-осеннего комплекса *Aulacoseira islandica* (O. Müll.) Sim., *A. italica* (Kütz.) Sim. var. *italica* и *A. alpigena* (Grun.) Kram., а также летние теплолюбивые виды *Tabellaria fenestrata* (Lyngb.) Kütz., *Asterionella formosa* Hass. В мелководном оз. Ханка максимальным количеством видов также характеризуются диатомовые, в состав которых входят и бентосные формы, а в глубоководном оз. Байкал – зеленые, затем диатомовые. По биомассе в оз. Ханка зимой и весной преобладают диатомовые (подо льдом – представители рода *Aulacoseira* Thw., в мае – *Stephanodiscus* Ehr.), летом развиваются мелкоклеточные диатомовые и зеленые. Отличительной особенностью оз. Байкал являются резкие межгодовые колебания обилия фитопланктона. Раз в 3–4 года в подледный период интенсивно развивается крупноклеточный диатомово-динофитовый комплекс с доминированием видов родов *Aulacoseira* и *Gymnodinium* Stein. Такие годы называют «урожайными». В летних альгоценозах Байкала преобладают пикопланктонные синезеленые и хлорококковые. Фитопланктон Белого озера имеет черты сходства с альгоценозами и глубоководных озер (Байкал, Онежское), и мелководного оз. Ханка. Основу списка здесь составляют диатомовые и зеленые, доминантами по биомассе являются диатомовые, субдоминантами – колониальные синезеленые. Состав массовых видов сходен с таковым в Онежском озере.

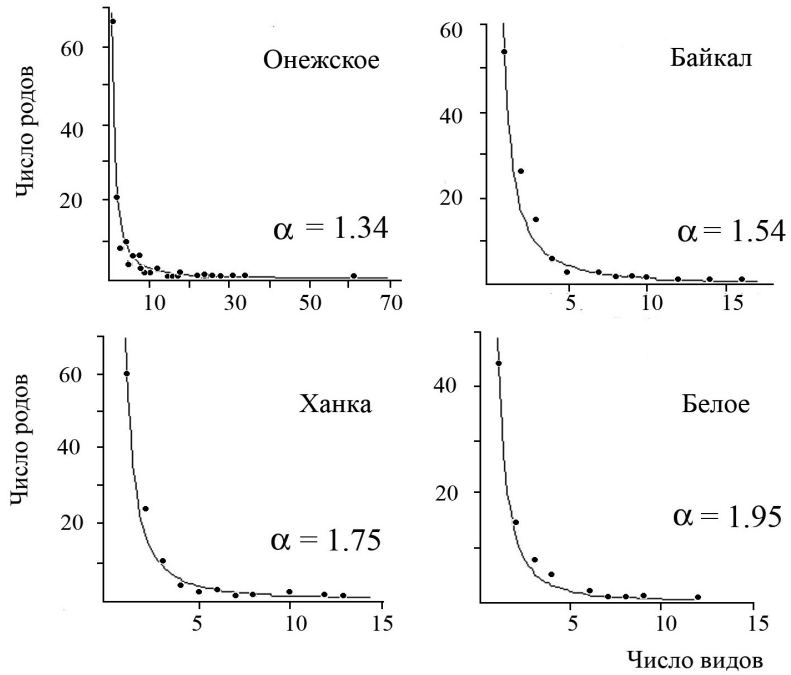
Таблица 2

Осредненные показатели продуктивности фитопланктона исследованных озер

Показатель	Онежское	Белое	Байкал	Ханка
Число видов	775	147	313	287
Доминирующая группа	Диатомовые	Диатомовые	Диатомовые, синезеленые	Диатомовые, зеленые
Количество и период пиков	1 (весна)	2 (весна, осень)	2 (весна, лето)	1 (весна)
Средний объем клеток, мкм^3	2560 ± 87 / 1657 ± 53	1235 ± 182	3021 ± 870 / 693 ± 170	466 ± 93 / 143 ± 9
Коэффициент Виллиса	1,34	1,95	1,54	1,75
Биомасса, г/м^3	0,79 ± 0,10	3,32 ± 0,46	0,84 ± 0,37	0,69 ± 0,28
Хлорофилл, мкг/л	1 – 3	6,6 ± 0,7	1,1 ± 0,1	3,6 ± 0,3
P_{max}, мг С/(л·сут)	0,01– 0,04	0,21 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,01
∑P, г С/(м^2·сут)	0,10 ± 0,02	0,23 ± 0,05	0,48 ± 0,09	0,36 ± 0,05
П/Б, сут$^{-1}$	0,20	0,99 ± 0,24	1,30 ± 0,33	15 ± 2

Примечание. Средний объем клеток: над чертой – весна, под чертой – лето.

Распределение числа видов по числу родов в альгофлорах обследованных озер имеет вид гиперболы и подчиняется зависимости Виллиса [Willis, 1949]. Порядок гиперболы (α), отражающий количество политипических и монотипических родов, можно рассматривать как индекс стадии развития альгофлор [Бондаренко, 2009]. В четырех разнохарактерных по абиотическим параметрам и возрасту озерах коэффициент α меняется от 1,34 до 1,95 (рис.). Судя по его значениям, в Онежском озере планктонная флора достигла зрелости, а в оз. Байкал близка к этому состоянию. Альгофлора Белого озера самая молодая и находится в стадии развития, как и само Шекснинское водохранилище. Оз. Ханка по состоянию альгофлоры занимает промежуточное положение между озерами Байкал и Белое.



Зависимость Виллиса для планктонных альгофлор исследованных озер

В течение года в озерах Байкал, Белое и Онежское наблюдаются резкие колебания биомассы, максимальные величины которой отмечаются при доминировании одной и той же группы водорослей – диатомовых или в единичных случаях (оз. Белое) – синезеленых. В оз. Ханка колебания биомассы сгла-

жены, а ее величины наименьшие, что обусловлено доминированием нанопланктонных форм. Осредненная биомасса близка в трех озерах. Минимальные содержания хлорофилла и фотосинтеза (Р) получены в Онежском и Байкале, максимальные показатели, включая биомассу, – в Белом озере. Интегральная первичная продукция (Σ Р) максимальна в оз. Байкал, где эвфотная зона охватывает слой до 50 м, и лишь незначительно ниже в оз. Ханка, несмотря на малую глубину трофогенного слоя. Экстремально высокие Р/В-коэффициенты получены в оз. Ханка, что соответствует высокой удельной продукции преобладающих здесь мелкоклеточных нанопланктонных форм, которые характеризуются высокими продукционными показателями. В оз. Байкал летом при низких концентрациях фосфора в сочетании с низким уровнем освещенности конкурентное преимущество получает автотрофный пикопланктон (АПП). Фотосинтетическая эффективность АПП выше, чем у весенних крупноклеточных форм (Р/В-коэффициенты 2,7 против 0,3–1,6 сут$^{-1}$), за счет высоких скоростей деления, усвоения питательных веществ, а также минимальных потерь в результате погружения и ухода из фотической зоны [Бондаренко, Гусельникова, 1989]. Более высокие, чем в трех других водоемах, продукционные характеристики фитопланктона, несмотря на неблагоприятный световой режим, получены для Белого озера, где в альгоценозах доминируют крупноклеточные водоросли, а флора молода. Одной из причин может быть достаточная обеспеченность фитопланктона биогенными элементами, поступающими в воду при ресуспензии донных отложений, а также поддержание клеток во взвешенном состоянии и их вынос в освещенные слои за счет повышенной гидродинамической активности. В целом минимальные показатели продуктивности зарегистрированы для зрелой флоры Онежского озера, а максимальные – для молодой флоры Белого озера и не достигшей зрелости флоры оз. Ханка.

Таким образом, формирование первичной продукции экосистемы зависит не только от особенностей среды обитания организмов-продуцентов. Продукционный потенциал тесно связан с размерным составом продуцентов, уровнем их развития и, наконец, со стадией зрелости сообщества.

Литература

Антропогенное влияние на крупные озера Северо-Запада СССР. Ч. I. Гидрология и гидрохимия озера Белого. Л.: Наука, 1981а. 252 с.

Антропогенное влияние на крупные озера Северо-Запада СССР. Ч. II. Гидробиология и донные отложения озера Белого. Л.: Наука, 1981б. 254 с.

Атлас и определитель пелагобионтов Байкала с краткими очерками по их экологии / Ред. О.А. Тимошкин. Новосибирск: Наука, 1995. 693 с.

Бондаренко Н.А. Экология и таксономическое разнообразие планктонных водорослей в озерах горных областей Восточной Сибири. Автореф. дис. … докт. биол. наук. Борок, 2009. 46 с.

Бондаренко Н.А., Гусельникова Н.Е. Продукция фитопланктона Южного Байкала // Известия Сибирского отд. АН СССР. 1989. Вып. 1. С. 77–80.

Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 154 с.

История Ладожского, Онежского, Псковско-Чудского озер, Байкала и Ханки // История озер СССР / Ред. А.Ф. Трешников. Л.: Наука, 1990. 280 с.

Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов / Ред. Ф.Д. Мордухай-Болтовской. М.: Наука, 1975. 240 с.

Минеева Н.М. Первичная продукция планктона в водохранилищах Волги. Ярославль: Принтхаус, 2009. 279 с.

Онежское озеро. Экологические проблемы. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1999. 293 с.

Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2010. 151 с.

Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных вод. Л.: Наука, 1974. 194 с.

Чекрыжева Т.А. Фитопланктон как компонент биоресурсной базы озера // Биоресурсы Онежского озера. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2008. С. 24–36.

Чекрыжева Т.А. Таксономическая и экологическая характеристика фитопланктона Онежского озера // Тр. Карельского НЦ РАН. 2012. № 1. С. 56–69.

Щур Л.А. Структура и функциональные характеристики бактерио- и фитопланктона в экосистемах водоемов разного типа: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Красноярск, 2006. 31 с.

Щур Л.А., Апонасенко А.Д., Лопатин В.Н. и др. К характеристике фитопланктона оз. Ханка // Альгология. 1995. Т. 5, № 2. С. 166–174.

SCOR-UNESCO Working Group 17. Determination of photosynthetic pigments in sea water // Monographs on Oceanographic Methodology. Paris: UNESCO, 1966. P. 9–18.

Willis J. C. The birth and spread of plants. Geneva: Conservatoire et Jardin botanique de la Ville. 1949. 561 p.

МНОГОЛЕТНИЙ МОНИТОРИНГ ДИНАМИКИ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ЛАДОЖСКОМ ОЗЕРЕ

О.М. Сусарева, Т.Н. Петрова
Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург
e-mail: susareva_o@mail.ru

Регулярные гидрохимические наблюдения на Ладожском озере, в том числе и за режимом биогенных элементов, проводились Институтом озероведения РАН в 1956–1962 гг. и с 1976 г. по настоящее время. В данной работе рассматривается режим общего и неорганического фосфора за многолетний период, приводятся количественные показатели поступления фосфора с речным стоком и его содержания в воде озера за последние годы.

В статье использованы результаты исследований, полученные с конца 1970-х гг. по настоящее время. Пробы воды в притоках озера и в истоке Невы до 1991 г. отбирались 6–10 раз в год, с 1992 г. – 2–4 раза. На озере наблюдения проводились в период открытой воды по стандартной сетке станций, охватывающих всю акваторию. Концентрации форм фосфора определялись в соответствии с методиками, разработанными Союзом стандартизации Финляндии (SFS): минеральный фосфор – спектрофотометрическим модифицированным молибдатным методом Морфи и Райли с использованием аскорбиновой кислоты в качестве окислителя (SFS 3025); общий фосфор – окислением органических соединений фосфора персульфатом калия в присутствии серной кислоты с последующим определением фосфатов (SFS 3026). Особенности режима соединений фосфора рассматриваются по лимническим зонам озера [Гусаков, Тержевик, 1992; Науменко, 1995], средние концентрации рассчитывались с учетом объемов этих зон.

Внешняя фосфорная нагрузка (Lp) на Ладожское озеро складывается из поступления фосфора с речным стоком, атмосферных осадков и сточных вод предприятий, сбрасываемых непосредственно в озеро. Доля речного стока в общем выносе фосфора в озеро составляет 85–95 % и определяет величину внешней фосфорной нагрузки. В 60-х гг. прошлого века Lp составляла 0,14 г/м^{2}год [Расплетина и др., 1967], в конце 70-х – начале 80-х гг. она выросла до 0,38–0,45 г/м^{2}год, что приближалось к «критической» (0,42 г/м^{2}год) для Ладожского озера [Расплетина и др., 1982]. В дальнейшем фосфорная нагрузка на озеро снижалась. В 1996–2003 гг. она составляла 0,16–0,23 г/м^{2}год, что соответствует допустимому уровню нагрузки, свойственному мезотрофным водоемам. В многоводных 2004–2005 гг. величина фосфорной нагрузки опять выросла до значения 0,29–0,25 г/м^{2}год. К настоящему времени Lp приблизилась к уровню 60-х гг. (рис. 1).

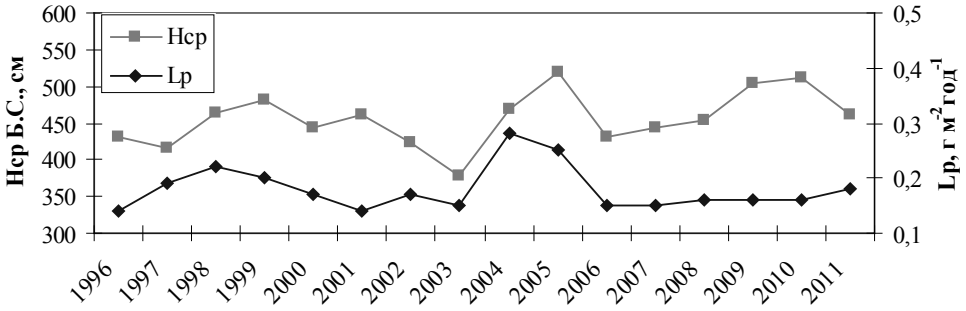


Рис. 1. Внешняя фосфорная нагрузка (Lp) на Ладожское озеро и среднегодовой уровень воды (Hср) в озере

Анализ многолетнего ряда наблюдений на притоках Ладожского озера показал, что в содержании фосфора в воде рек, а следовательно, поступлении его в озеро произошли существенные изменения, связанные с антропогенным воздействием на его водосбор.

В начале 60-х гг., когда антропогенное воздействие на водосбор было небольшим, вынос фосфора в озеро с водой притоков был близок 1800 т/год. Интенсификация хозяйственной деятельности на водосборе привела к резкому увеличению поступления фосфора в озеро с водой

рек. В результате в конце 70-х – начале 80-х гг. оно составляло 6000–7000 т/год и приблизилось к расчетному «критическому» уровню для Ладожского озера [Расплетина и др., 1982]. Начиная с 1992 г. происходило снижение поступления фосфора, и в 1996–2003 гг. оно составило 2400–3900 т/год. В 2004–2005 гг. поступление снова выросло почти до 5000 т/год и приблизилось к значениям начала 90-х гг. С 2006 по 2010 г. поступление фосфора вновь снижается приблизительно до 3000 т/год (рис. 2).

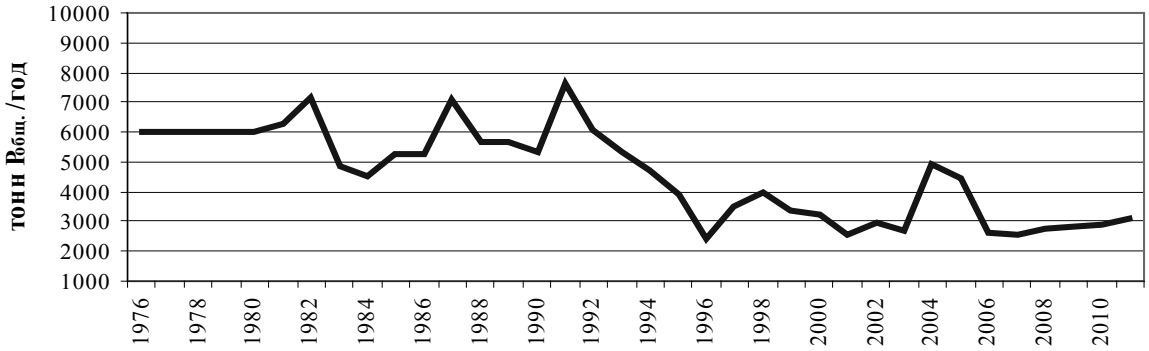


Рис. 2. Поступление общего фосфора с речным стоком

Основной вклад в бюджет фосфора Ладоги вносят реки Волхов (40–64 %), Свирь (10–26 %) и Бурная (7–23 %), чему способствует их значительная роль в объеме речного притока. Остальные реки водосбора дают около 13–19 % фосфора [Расплетина и др., 1987]. С водами р. Невы из озера выносится около 40 % фосфора, поступающего с речным стоком. На поступление общего фосфора в озеро с речным притоком оказывает влияние водность года (рис. 1).

Вода реки Волхов всегда отличалась повышенным содержанием фосфора и была главным источником его поступления в озеро с водосбора. Это обусловлено как особенностями природных условий бассейна, так и наиболее развитым хозяйством в южной части Ладожского водосбора. Наиболее высокие концентрации общего фосфора наблюдались в воде Волхова в конце 70-х – середине 80-х гг. прошлого века. Со второй половины 80-х гг. содержание его в реке снизилось и в 2000–2004 гг. составляло 45–160 мкг/л. В 2005 г. активизировалась деятельность ОАО «Волховский алюминий», что привело к повышению содержания общего фосфора осенью 2005 г. и летом 2006 г. до 334–380 мкг/л. В дальнейшем содержание фосфора в сточных водах снова сократилось и содержание общего фосфора в воде Волхова уменьшилось до значений 2000–2004 гг., составляя в 2007 г. около 75 мкг/л, в 2008 г. – 58–75 мкг/л, в 2011 г. – 57–83 мкг/л.

По содержанию фосфора в воде озера можно выделить несколько этапов в его эволюции. В начале 60-х гг. прошлого века Ладожское озеро было олиготрофным водоемом, низкое содержание фосфора лимитировало развитие фитопланктона. Концентрация минерального фосфора ($P_{мин}$) в воде озера изменялась от 1 до 25 мкг/л при среднегодовом содержании 3 мкг/л, среднее содержание общего фосфора ($P_{общ}$) составляло 10 мкг/л [Расплетина и др., 1967; Расплетина, Гусаков, 1982]. С конца 60-х гг. избыточное поступление фосфора в озеро от антропогенных источников привело к резкому увеличению его содержания в воде и развитию процесса антропогенного евтрофирования. Максимальные концентрации общего фосфора в воде наблюдались в 70-х гг. прошлого века. В 1976 г. средняя концентрация общего фосфора составляла 30 мкг/л. В дальнейшем в результате снижения поступления фосфора уменьшилась и концентрация его в воде водоема. Если в среднем за 1976–1980 гг. содержание общего фосфора в воде озера было равно 26 мкг/л, то уже с начала 80-х гг. отчетливо был выражен тренд снижения его концентраций. В первой половине 80-х гг. средняя концентрация общего фосфора была на уровне 23–24 мкг/л, в 1988–1992 гг. – 20–21 мкг/л, затем произошло дальнейшее снижение до 16–18 мкг/л. Исключением стали 1999–2000 гг., когда повышенные концентрации фосфора наблюдались практически по всей акватории в летний период [Расплетина, Сусарева, 2002].

В 2001–2006 гг. средняя концентрация общего фосфора в воде озера составляла 14 мкг/л. Наибольшее среднегодовое значение (17 мкг/л) отмечено в 2001 г., далее средняя концентрация $P_{общ}$ в весенне-летний период составляла 13–14 мкг/л. С начала 2005 г. резко возросла $P_{общ}$ в воде реки Волхов (до 350 мкг/л). Следствием этого явилось небольшое повышение его концентрации в воде озера в 2005–2006 гг. К осени 2006 г. концентрация $P_{общ}$ в воде Волхова снизилась до значений 2003 г., отражением чего явилось и снижение среднего содержания $P_{общ}$ в воде озера. В 2007 и 2009 гг. она опустилась до 11 мкг/л и была минимальной за весь период наблюдений (рис. 3). Межгодовые изменения средних концентраций $P_{общ}$ не зависят от изменения объема озера, и график связи между среднегодовой концентрацией фосфора в воде и объемом озера указывает на отсутствие достоверной связи между этими характеристиками (R^2 = 0,0146). Этот факт является еще одним свидетельством того, что одной из основных причин изменения концентраций общего фосфора является антропогенный фактор. Одновременно с общей тенденцией снижения содержания фосфора в воде озера сузились и пределы изменения его концентраций. Если в 1976–1980 гг. минимальные концентрации отличались от максимальных почти в 20 раз [Расплетина, Сусарева, 2002], то в 2001–2005 гг. разница между ними сократилась до 2–4 раз, а в 2007–2010 гг. в воде глубоководных зон составляла часто 5–8 мкг/л и менее.

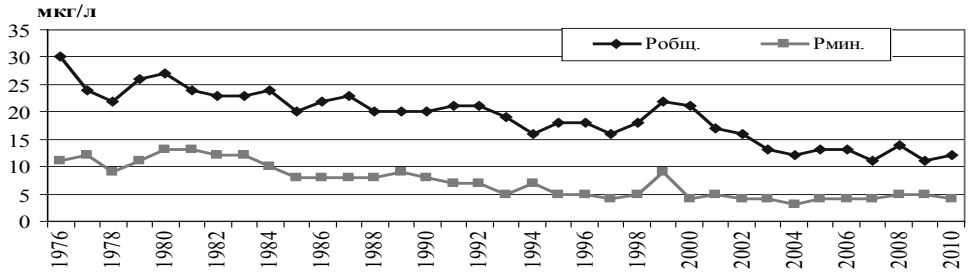


Рис. 3. Средние за период открытой воды концентрации общего и неорганического фосфора в воде Ладожского озера

Изменение концентрации общего фосфора по акватории определяется как неоднородностью его поступления с водосбора, так и гидротермодинамическими условиями в озере. Одним из основных факторов, определяющих неоднородность лимнических характеристик озера, является морфометрическая неоднородность озерной котловины. В связи с этим морфометрическое районирование представляет собой основу лимнического районирования, т. е. выделение зон, имеющих характерные особенности по целому комплексу озерных характеристик, в том числе гидрохимических.

Наибольшие величины и диапазон изменения концентраций фосфора отмечаются в воде прибрежной зоны, находящейся под прямым влиянием притоков. В последнее десятилетие (с 2001 по 2010 г.) они изменялись в пределах 10–137 мкг/л весной, 8–55 мкг/л летом и 8–62 мкг/л осенью и средние величины составляли весной 14–28 мкг/л, летом 15–21 мкг/л и осенью 11–20 мкг/л.

Максимальные значения свойственны Волховской губе, куда поступают обогащенные фосфором воды рек Волхов и Сясь, и отдельным участкам деклинальной зоны. В 70-х гг. прошлого века максимальные концентрации в Волховской губе достигали 180–260 мкг/л, затем они снизились до 100–150 мкг/л. В последнее десятилетие максимальная концентрация фосфора в Волховской губе (137 мкг/л) наблюдалась в начале июля 2005 г. в связи со значительным повышением содержания фосфора в воде реки Волхов, в 2006–2010 гг. содержание фосфора здесь не превышало 60–80 мкг/л. Величина концентрации фосфора в Волховской губе определяется сезонными факторами: весной – положением термического бара и во все сезоны – гидросиноптической обстановкой в озере. При ветрах северного направления Волховская губа заполняется водами глубоководной части озера, и концентрации фосфора мало отличаются от среднеозерных, при ветрах южных направлений концентрации зависят от влияния вод притоков, в первую очередь Волхова. В 2007 г. в период ранней гидрологической весны, когда термический бар находился в непосредственной близости от устья реки Волхов, здесь наблюдалась максимальная для последних лет концентрация фосфора, равная 80 мкг/л.

Среднее содержание общего фосфора в деклинальной зоне ниже, чем в прибрежной, но в 1,1–1,3 раза превышает его концентрации в глубоководных зонах. В 2001–2010 гг. средние концентрации составляли весной – 12–16 мкг/л, летом – 11–18 мкг/л, осенью – 11–14 мкг/л, при диапазоне изменений 8–49 мкг/л весной и 9–36 мкг/л летом и осенью. Иногда наблюдается распространение вод реки Волхов с повышенным содержанием фосфора в поверхностном слое воды деклинальной и частично профундальной зон на обширных участках южной и центральной частей озера.

Профундальная и ультрапрофундальная зоны составляют около 80 % объема озера, поэтому, естественно, средняя концентрация фосфора в воде этих зон определяет среднее содержание в воде озера в целом. Диапазон колебаний $P_{общ}$ здесь отличается наименьшей изменчивостью и в 2001–2010 гг. составлял 7–28 мкг/л, средние за период открытой воды концентрации находились в пределах 10–15 мкг/л.

Содержание общего фосфора по сезонам меняется мало, в последние годы можно отметить незначительное снижение средних концентраций в воде глубоководных зон в осенний период. Осенью благодаря интенсивному горизонтальному перемешиванию водных масс и активной вертикальной конвекции распределение общего фосфора по акватории выравнивается, сужаются пределы колебаний, концентрации фосфора в воде прибрежной зоны приближаются к таковым для основной водной массы. Распределение общего фосфора по вертикали во все сезоны также достаточно однородно.

Средняя концентрация минерального фосфора ($P_{мин}$) в воде озера в 1976–1989 гг. составляла 11 мкг/л, что в 3,7 раза больше, чем в 1959–1962 гг., к 1998 г. происходит плавное снижение концентрации неорганического фосфора с 9 до 5 мкг/л [Расплетина, Сусарева, 2002]. В дальнейшем с 2000 по 2009 г. средние за период открытой воды концентрации $P_{мин}$ не превышали 5 мкг/л. Средняя концентрация минерального фосфора за период с 1976 по 2005 г. составляет 8 мкг/л.

Основные черты сезонной и вертикальной изменчивости в режиме $P_{мин}$ сохраняются на протяжении всех лет исследования. В озере выражен как сезонный, так и вертикальный ход содержания $P_{мин}$. Весной в области теплых вод в прибрежной зоне его содержание за счет потребления часто снижается до аналитического нуля, при этом на станциях Волховской губы могут сохраняться высокие концентрации. В конце 90-х гг. они доходили до 50 мкг/л, после 2006 г. – до 40 мкг/л. Потребление $P_{мин}$ в процессе фотосинтеза приводит к вертикальной неоднородности в период летней стагнации. Концентрация его в трофогенном слое по всей акватории озера снижается до крайне малых величин при сохранении более высоких значений в слое гиполимниона.

В то же время в режиме неорганического фосфора можно выделить некоторые особенности, характерные для отдельных периодов. В конце 70-х гг. в летний период в трофогенном слое глубоководных зон содержание неорганического фосфора снижалось до 1 мкг/л и менее, затем до конца 80-х гг. концентрации в слое эпилимниона этих зон не опускались ниже 4–8 мкг/л, что свидетельствовало об уменьшении интенсивности вовлечения его в биотический круговорот. С конца 80-х гг. содержание фосфатов в эпилимнионе глубоководных зон снова снижается до 1–2 мкг/л. В слое гиполимниона концентрации $P_{мин}$ постепенно снижаются от 10–15 мкг/л в начале 80-х гг. до 6–7 мкг/л в конце [Расплетина, Сусарева, 2002].

В последние годы (начиная с конца 90-х гг.) содержание минерального фосфора почти по всей акватории озера (кроме прибрежной зоны) периодически снижалось не только в эпилимнионе (до 0,5 мкг/л), но в и гиполимнионе глубоководных зон, что может свидетельствовать о предельно интенсивном круговороте биологических процессов. Особенно сильно этот процесс был выражен летом 2010 г., когда минеральный фосфор оказался потребленным практически по всему столбу воды на нескольких глубоководных станциях в северной и центральной частях озера.

Выводы. Анализ многолетнего ряда наблюдений за поступлением фосфора в Ладожское озеро показал, что в последние годы оно не превышало 3000 т/год. Основная роль в поступлении фосфора в озеро по-прежнему принадлежит р. Волхов.

Основные особенности режима общего и минерального фосфора сохраняются в озере в течение всего 35-летнего периода наблюдений, хотя в количественных характеристиках произошли существенные изменения. Продолжается общая тенденция снижения содержания фосфора в воде озера, и сузились пределы его концентраций.

Межгодовые изменения средних концентраций $P_{общ}$ не зависят от изменения объема озера, и график связи между среднегодовой концентрацией фосфора в воде и объемом озера указывает на отсутствие достоверной связи между этими характеристиками. Этот факт является еще одним свидетельством того, что одной из основной причин изменения концентраций общего фосфора является антропогенный фактор.

Содержание общего фосфора по сезонам меняется мало, распределение его по вертикали во все сезоны также достаточно однородно.

В озере выражен как сезонный, так и вертикальный ход содержания минерального фосфора. С конца 90-х гг. концентрации его почти по всей акватории озера (кроме прибрежной зоны) периодически значительно снижались не только в эпилимнионе, но и в гиполимнионе глубоководных зон, что может свидетельствовать о предельной интенсивности биологических процессов.

Литература

Гусаков Б.Л., Тержевик А.Ю. Лимническое районирование и особенности озерных процессов в лимнических зонах // Ладожское озеро – критерии состояния экосистемы. СПб.: Наука, 1992. С. 21–26.

Науменко М.А. Новое определение морфометрических характеристик Ладожского озера // Докл. РАН. 1995. Т. 345, № 4. С. 514–517.

Расплетина Г.Ф., Гусаков Б.Л. Применение прямого и косвенного методов для расчета биогенной нагрузки и концентрации веществ в воде Ладожского озера // Антропогенное эвтрофирование Ладожского озера. Л., 1982. С. 222–242.

Расплетина Г.Ф., Сусарева О.М. Биогенные элементы // Ладожское озеро – прошлое, настоящее, будущее. СПб.: Наука, 2002. С. 77–86.

Расплетина Г.Ф., Ульянова Д.З., Шерман Э.Э. Гидрохимия Ладожского озера // Гидрохимия и гидрооптика Ладожского озера. Л.: Наука, 1967. С. 60–122.

Расплетина Г.Ф., Мурашева Т.М., Трегубова Т.М. и др. Гидрохимическая характеристика притоков // Современное состояние экосистемы Ладожского озера. Л.: Наука, 1987. С. 27–41.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО, БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ФИТОПЛАНКТОН В ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ РЕК БАССЕЙНА ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА

И.С. Трифонова, Г.Ф. Расплетина, О.А. Павлова
Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург
itrifonova@mail.ru

Гидрохимические исследования притоков Ладожского озера проводились Институтом озероведения в 1959–1961 гг. [Соловьева, 1967] и регулярно проводятся с 1976 г. по настоящее время [Расплетина,1982; Расплетина и др., 2002]. С 1995 г. параллельно изучается и фитопланктон этих рек [Трифонова, Павлова, 2004; Оценка экологического состояния…, 2006]. Наиболее подробные сезонные исследования 21 притока Ладожского оз. и р. Невы проводили в 2000–2005 гг. Исследованные притоки можно разделить на 4 группы: крупные реки, обеспечивающие около 80 % суммарного притока воды в озеро – Волхов, Свирь и Бурная; северные притоки – Вуокса (старое русло), Хиитоланйоки, Иййоки, Мийнолайоки, Тохмайоки, Янисйоки, Уксунйоки; северо-восточные – Тулема, Видлица, Тулокса, Олонка; юго-восточные – Паша, Оять, Сясь и малые реки южного и юго-западного побережья – Назия, Лава, Морье, Авлога.

Общими чертами химического состава воды рек бассейна Ладожского оз., обусловленными природными факторами, являются низкая минерализация воды ($\Sigma_и$), гидрокарбонатно-кальциевого типа, превышение сульфатных ионов над хлоридными. Минимальной $\Sigma_и$ характеризуются реки северного и северо-восточного побережья, водосборы которых сложены кристаллическими породами Балтийского щита – два главных притока – Свирь и Вуокса и малые реки этих побережий. В большинстве рек $\Sigma_и$ не превышает 50–60 мг/л. Повышенная $\Sigma_и$ свойственна воде юго-восточных и южных рек, водосборы которых сложены осадочными породами. Наиболее высокой $\Sigma_и$ выделяются реки Сясь и Назия, где средняя $\Sigma_и$ около 100 мг/л, а максимальная –

200–300 мг/л. Для большинства рек, водосборы которых располагаются в пределах Балтийского щита, в половодье и дождевые паводки характерна слабокислая реакция среды, в межень – преимущественно близкая к нейтральной (pH 6,5–7,4). Значение pH воды юго-восточных и южных рек в межень достигает 8,0–8,5, во время паводков снижается до 6,5–7,0.

Цветность воды рек изменяется от 25–45 град. в межень и до 350–380 град. во время дождевых паводков (табл.). Минимальными значениями цветности и содержания органического углерода ($C_{орг}$) характеризуются воды рек с высокой озерностью водосборов – Свирь, Бурная, Вуокса (цветность – 30–50 град.). Отдельные повышенные значения цветности в указанных реках крайне редки. К этой же группе можно отнести реки Янисйоки и Хиитоланйоки (34–120 град.). В слабозарегулированных реках северной части бассейна цветность воды изменяется от 80 до 240 град., в малых реках южной части водосбора – от 130 до 380 град.

Содержание органического углерода в притоках северного и северо-восточного побережья составляет 7–13 мг/л, в остальных – 10–45 мг/л. В р. Волхов оно достигает 10–30 мг/л, а в малых реках южного побережья (Назия, Морье) в некоторые периоды – 43–45 мг/л. Последнее, помимо природных факторов, по-видимому, связано и с поступлением в реки сточных вод. Крайне высокое содержание $C_{орг}$ (44 мг/л) в воде Волхова в июле 2001 г. также связано с попаданием в реку сточных вод, поскольку столь высокое значение $C_{орг}$ не сопровождалось заметным повышением цветности воды.

Природные особенности ладожского водосбора обусловливают низкую естественную концентрацию соединений фосфора в воде большинства рек. В то же время, хозяйственное освоение территорий привело к росту содержания фосфора в реках, водосборы которых испытывают интенсивное антропогенное воздействие [Расплетина, 1982; Лозовик, 1998; Расплетина и др., 2002]. При концентрации общего фосфора ($P_{общ}$) в воде северных рек 8–60 мкг/л и минерального ($P_{мин}$) 1–40 мкг/л, в сильно загрязненной р. Иййоки концентрация достигает 350 и 300 мкг/л соответственно (см. табл.).

Притоки Ладожского оз. по содержанию фосфора в воде можно разделить на три группы. К первой группе относятся реки, концентрация общего фосфора в воде которых не превышает 50–60 мкг/л, а чаще бывает ниже 50 мкг/л. Это Свирь, Бурная, Вуокса, Янисйоки, Хиитоланйоки, Уксунйоки, Тулемайоки, Видлица. Вторая группа включает реки, содержание общего фосфора в воде которых находится в диапазоне 80–140 мкг/л: Мийнолайоки, Тохмайоки, Иййоки, Тулокса и Олонка, притоки юго-восточного побережья – Паша, Оять и Сясь, а также р. Лава (южное побережье). Повышенные концентрации общего фосфора в воде рек второй группы обусловлены значительной сельскохозяйственной освоенностью территории и поступлением в реки фосфора от рассеянных источников. Наибольший антропогенный пресс испытывают малые реки южного и юго-западного побережья – Назия, Морье и особенно Авлога. Содержание общего фосфора в воде первых двух рек изменяется от 45 до 275 мкг/л, а в воде р. Авлог – от 335 мкг/л до крайне высокого значения – 3,2 мг/л. В воде Авлоги следствием сброса сточных вод явилось также увеличение содержания сульфатов в 2 раза и хлоридов – в 6 раз. Содержание общего фосфора в воде Волхова в 2000–2004 гг. составляло 45–160 мкг/л. Доля минерального фосфора от его общего содержания изменяется в широких пределах – от 5–10 % до 70–80 % и более. Минимальные концентрации минерального фосфора чаще отмечаются в реках озерного питания. Из рек северо-восточного побережья наименее подвержена антропогенному воздействию р. Тулемайоки ($P_{общ}$ – 10–30, $P_{мин}$ – 1–15 мкг/л).

Концентрации общего азота в воде рек находятся в пределах 0,50–0,85 мкг N/л. Повышенное содержание свойственно водам р. Волхов (0,98–1,64 мкг/л), малым рекам северного побережья (0,89–1,10 мкг/л) и малым южным и юго-западным притокам, особенно р. Авлоге (3,1–7,3 мг/л), что еще раз подтверждает высокую степень загрязненности этой реки. Азот в воде рек содержится преимущественно в органической форме – доля его составляет 70–80 % от общего содержания.

Если содержание фосфора и азота выросло под влиянием антропогенного воздействия, то содержание минерального растворенного кремния в большинстве рек сохранилось на уровне 1959–1961 гг. и изменяется от 0,5 до 7 мг/л, а в воде малых рек южного побережья – от 1 до 13 мг/л.

Пределы значений цветности, содержания общего органического углерода и биогенных элементов, средние величины биомассы фитопланктона и индексов сапробности по фитопланктону притоков Ладожского оз. и р. Невы в 2003–2005 гг.

Река	Цветность, град.	$C_{орг}$, мг/л	$P_{общ}$, мкг Р/л	$P_{мин}$, мкг Р/л	$N_{общ}$, мг/л	$B_{фито}$, мг/л	S
Авлога	120–180	15,6–38,5	400–3250	300–1530	4,92–7,30	0,40	2,01
Морье	220–360	22,6–43,3	8–210	40–150	0,78–1,40	5,20	2,18
Бурная	26–40	6,1–15,0	14–31	1–20	0,67–0,75	3,71	1,78
Вуокса	30–80	8,5–17,0	22–44	4–20	0,76–0,86	3,37	1,77
Хиитоланйоки	35–76	7,5–15,0	20–44	5–30	0,60–0,76	0,74	1,94
Иййоки	115–180	14,9–21,9	44–335	22–300	0,64–0,70	0,18	1,96
Мийнолайоки	84–230	12,5–21,9	16–130	11–38	1,10	0,57	1,87
Тохмайоки	82–240	11,2–17,2	20–144	< 1–66	0,70–0,92	0,43	1,95
Янисйоки	43–120	6,1–14,9	6–31	1–15	0,64–0,82	0,48	1,82
Уксунйоки	82–240	8,5–20,0	8–23	< 1–8	0,62–0,76	0,34	1,79
Тулемайоки	90–320	6,6–27,7	9–30	< 1–13	0,57–0,60	0,42	1,89
Видлица	45–190	7,4–17,4	28–72	1–37	0,67–0,72	2,30	1,91
Тулокса	95–320	12,4–34,0	38–140	20–92	0,64–0,68	1,22	1,88
Олонка	60–320	12,0–25,6	54–140	30–80	0,63–0,68	1,73	2,05
Свирь	27–50	6,3–10,8	13–32	2–15	0,56–0,84	2,19	1,78
Оять	25–270	7,4–20,4	21–82	1–50	0,63–0,66	0,63	1,84
Паша	39–330	7,4–29,5	16–79	3–30	0,67–0,70	1,62	2,04
Сясь	25–240	7,4–32,2	22–100	8–61	0,74–0,79	1,47	2,07
Волхов	43–240	15,8–44,2	44–125	17–100	0,98–1,64	4,97	1,89
Лава*	40–149	12,5–21,1	84–102	60–80	–	0,29	2,06
Назия	130–360	22,6–45,7	44–270	28–100	1,18–2,10	0,80	2,15
Нева	20–46	6,7–15,6	7–22	< 1–12	0,58–0,73	1,94	1,73

Примечание. * – данные 2001 г.

В фитопланктоне изученных рек обнаружено 658 видов (748 таксонов). Разнообразие речного фитопланктона определяется размером самих рек и размером озер, из которых они вытекают. Максимальное число видов (176–183) отмечено в Олонке и Видлице, а минимальное (54–46) – в малых реках. Наиболее разнообразны во всех реках *Bacillariophyta* – 356 таксонов (48 %), *Chlorophyta* – 211 (28 %), *Euglenophyta* – 49 (7 %), *Chrysophyta* – 45 (6 %), *Cyanophyta* – 42 (6 %) и *Dinophyta* – 22 (3 %). По числу видов во всех реках преобладают зеленые водоросли. Среди них наиболее многочисленны виды хлорококковых. Только в малых северных реках преобладают десмидиевые, в основном виды рода *Closterium*. Диатомовые, особенно центрические, и синезеленые более разнообразны в крупных реках. Среди диатомовых по числу видов преобладают водоросли из класса пеннатных, из синезеленых – представители рода *Anabaena*. Наименее разнообразны синезеленые в северных реках (Уксунйоки, Тулемайоки). Максимальное число таксонов золотистых, среди которых наиболее представлен род *Dinobryon*, характерно для северных и северо-восточных притоков (Тулемайоки, Уксунйоки, Олонка). Криптофитовые, преимущественно виды рода *Cryptomonas*, наиболее разнообразны в фитопланктоне рек восточного побережья. На долю *Euglenophyta* в планктоне изученных рек приходится около 7 % общего таксономического состава водорослей. Наибольшее число видов эвгленовых водорослей отмечено в загрязняемых малых реках южного и юго-западного побережья: Назии, Лаве, Морье и Авлоге, где они составляют до 18 % состава водорослей. Преобладают виды из родов *Trachelomonas*, *Euglena* и *Phacus*. Единственный вид рафидофитовых найден в реках восточного побережья (Уксунйоки, Тулемайоки, Тулокса, Видлица, Олонка,), а также в р. Морье.

Средняя за сезон биомасса фитопланктона исследованных рек колебалась от 0,2 до 4,3 мг/л. Наиболее продуктивен фитопланктон р. Морье, которую по биомассе планктона можно считать евтрофной. Значительно ниже биомасса в Олонке, Тулоксе и Видлице – 1,2–2,3 мг/л. Здесь она соответствует мезотрофному типу вод. Наиболее низкие величины характерны для рек Уксунйоки, Тулемайоки и большинства малых рек (0,2–0,6 мг/л), которые можно отнести к олиготрофным. В боль-

шинстве притоков по биомассе в течение сезона доминировали центрические диатомеи, криптофитовые и зеленые водоросли. Зеленые водоросли более обильны в летнем и осеннем планктоне, синезеленые – в осеннем, а биомасса диатомовых и криптофитовых, хотя и была наибольшей весной, оставалась достаточно высокой в течение всего сезона. В летне-осеннем планктоне рек восточного побережья значительную роль играли рафидофитовые, которые ранее в бассейне Ладоги не отмечались. Эти реки отличаются высокой цветностью вод и связаны с болотными массивами.

Четкой прямой зависимости между биомассой речного фитопланктона и содержанием биогенных элементов, прежде всего фосфора, как это имеет место в озерах, нет, так как она перекрывается влиянием других факторов, прежде всего гидрологических [Trifonova et al., 2007]. Тем не менее максимальные величины биомассы водорослей планктона отмечались летом в реках с высоким содержанием фосфора – Морье (до 9,0 мг/л), Тулоксе (6,9 мг/л), Волхове (5,9 мг/л). Известно, что развитие фитопланктона в реках лимитируется прежде всего гидрофизическими факторами. Оценка зависимости биомассы фитопланктона от абиотических факторов с использованием линейного регрессионного анализа показала, что биомасса фитопланктона положительно коррелировала с площадью водосбора и озерностью рек и отрицательно – с цветностью воды. Связь биомассы водорослей с концентрацией фосфора была слабой и статистически недостоверной [Trifonova et al., 2007].

Более четко связь между средней за сезон биомассой фитопланктона и содержанием фосфора прослеживается при сравнении рек одинакового размера.

Данные об отношении к загрязнению органическим веществом имеются для 445 таксонов водорослей [Унифицированные методы…, 1975; Водоросли…, 1989 и др.]. Виды-индикаторы составляют 68–84 % видового состава фитопланктона исследованных рек и в целом 59 % общего списка таксонов. Анализ видового состава на сапробность показал, что около половины (42 %) обнаруженных видов-индикаторов относятся к β-мезосапробам, характеризующим условия средней степени загрязнения. Олигосапробы и промежуточная группа – β-олиго- и олиго-β-мезосапробы составляют по 18 %. Роль ксеносапробов (включая χ-о-, о-χ- и χ-β-мезосапробов), показателей чистых вод, достигает 8 %. К ним относятся в основном диатомовые – виды рода *Eunotia, Achnanthes linearis, Meridion circulare, Fragilaria virescens, Tabellaria flocculosa, Cymbella gracilis, Frustulia rhomboides, Hannea arcus* и др. Наибольшее количество ксеносапробов встречено в реках Уксунйоки, Тулемайоки и некоторых малых реках. В фитопланктоне крупных рек их доля не превышала 6 %. Количество обитателей зон высокого загрязнения – β-мезо-, β-мезо-полисапробов не превышает 7 %. Наибольшее количество α-сапробных организмов обнаружено в Волхове и малых загрязняемых притоках Авлоге, Лаве, Назии, Морье (9–14 % индикаторов). Они представлены диатомовыми: *Stephanodiscus hantzschii, Achnanthes lanceolata, Navicula cryptocephala, Nitzschia acicularis, N. palea,* эвгленовыми: *Euglena polymorpha, Lepocinclis ovum,* криптомонадами: *Cryptomonas erosa, C. ovata,* десмидиевыми: *Closterium acerosum, C. leibleinii*. Полисапробные виды были встречены в р. Морье (*Euglena spathyrhyncha*) и Вуоксе (*E. caudata*).

Рассчитанные индексы сапробности по Пантле-Букку [Sladecek, 1973] изменялись от 1,6 до 2,4, а средние за сезон – в менее широких пределах 1,7–2,2 (табл.). Исходя из средних за сезон величин, степень сапробности исследованных рек колеблется от олигосапробной до β-мезосапробной. Наиболее низкие индексы сапробности, характерные для олигосапробной зоны, получены для северо-восточных притоков – Уксунйоки и Тулемайоки. Большинство же притоков соответствует олиго-β- и β-олигосапробной степени. В южных притоках Сяси, Паше, Волхове, Лаве, Назии, западных Авлоге и Морье, а также в северных Иййоки и Тохмайоки индексы сапробности были, как правило, выше 2, что соответствует β-мезосапробной степени. Эти реки можно считать умеренно загрязненными. Этому соответствует и повышенное содержание в них органического вещества. Как правило, во всех реках наблюдается увеличение индекса сапробности весной и в начале осени за счет массового развития α-сапробных криптомонад.

Кластерный анализ исследованных рек по совокупности гидрохимических данных и данных по структуре и биомассе фитопланктона выявил наибольшее сходство между собой трех крупных рек: Свири, Волхова и Бурной, двух наиболее чистых рек северо-восточного побережья: Тулемайоки и Уксунйоки. В отдельные кластеры выделились загрязненные реки Олонка и Морье и реки южного побережья Сясь и Назия, а южные реки Паша и Оять оказались близки с р. Янисйоки. При этом отме-

чена достаточно стабильная картина распределения рек по кластерам в течение сезона. Сравнение с фитопланктоном других европейских рек показывает, что по составу индикаторной альгофлоры исследованные реки можно считать умеренно загрязненными. Как показывают наши исследования, при евтрофировании и загрязнении малых северных рек в их планктоне существенно увеличивается разнообразие эвгленовых водорослей. Количество таксонов эвгленовых в загрязняемых малых притоках Авлоге и Морье вполне сопоставимо с таковым в более южных реках.

Литература

Водоросли. Справочник / Под ред. С.П. Вассера, Н.В. Кондратьевой, Н.П. Масюк и др. Киев: Наукова думка, 1989. 608 с.

Лозовик П.А. Химический состав воды притоков. Северный район Ладожского озера и его притоки // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1998. С. 71–76.

Оценка экологического состояния рек бассейна Ладожского озера по гидрохимическим показателям и структуре биоценозов / Под ред. И.С. Трифоновой. СПб.: Лемма, 2006. 129 с.

Расплетина Г.Ф. Изменение гидрохимического режима притоков в результате хозяйственной деятельности на водосборе // Антропогенное эвтрофирование Ладожского озера. Л.: Наука, 1982. С. 42–50.

Расплетина Г.Ф., Кулиш Т.П., Черных О.А. и др. Поступление вещества в озеро с речным стоком и вынос водами Невы // Ладожское озеро – прошлое, настоящее, будущее. СПб.: Наука, 2002. С. 56–72.

Соловьева Н.Ф. Гидрохимия притоков Ладожского озера // Гидрохимия и гидрооптика Ладожского озера. Л.: Наука, 1967. С. 5–59.

Трифонова И.С., Павлова О.А. Оценка трофического состояния притоков Ладожского озера и р. Невы по фитопланктону // Водные ресурсы. 2004. Т. 31, № 6. С. 679–688.

Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. III. Методы биологического анализа вод. М.: Изд-во СЭВ, 1975. 176 с.

Sladecek V. System of water quality from the biological point of view // Archiv Hydrobiol. Ergebnisse der Limnologie. 1973. Ht. 7. P. 1–218.

Trifonova I., Pavlova O., Rusanov A. Phytoplankton as an indicator of water quality in the rivers of the Lake Ladoga basin and its relation to environmental factors // Arch. Hydrobiol. Suppl. 2007. Bd. 167, N 3–4. P. 527–549.

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ НЕКОТОРЫХ РЕК БАССЕЙНА БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

А.М. Никаноров[1], Л.И. Минина[1], Е.Е. Лобченко[1], И.П. Ничипорова[1], А.В. Гончаров[2], В.А. Исаев[2]

[1] Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону

e-mail: ghi@aaanet.ru

[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

e-mail: gonch2@rambler.ru

Во многих водных объектах России высок уровень содержания органических и биогенных веществ. Известно, что наличие фосфора в значительных концентрациях, превышающих ПДК, в сочетании с различными формами минерального азота приводит многие водоемы и медленно текущие водотоки к гипертрофированно неблагополучному состоянию.

В геохимическом отношении органическое вещество воды – это активная ее часть, определяющая кислотно-основные свойства воды, с которыми связаны процессы концентрирования или рассеяния химических элементов в ландшафтах. Органическое вещество превращает гидросферу в звено единого глобального экологического процесса, происходящего на Земле, являясь главным связующим звеном между различными составными частями геосистем, так как биологические процессы, происходящие в гидросфере, почве, атмосфере и других средах, во всех компонентах окружающей среды едины.

При анализе динамики концентраций легкоокисляемых органических веществ (по $БПК_5$), трудноокисляемых органических веществ (по ХПК), различных форм минерального азота и фосфора в поверхностных водах бассейна Балтийского моря отмечена значительная роль зональности. Повышенное фоновое содержание органических веществ обусловлено вымыванием гумусовых веществ из преобладающих в данном регионе подзолистых и торфяно-болотных почв.

Значительную роль в содержании органических и биогенных веществ оказывает антропогенная деятельность человека. Наиболее высокие концентрации отмечены в районе развитого сельского хозяйства. Повышенное содержание в воде рек Балтийского региона аммонийного, нитритного азота, соединений фосфора также связано с антропогенными воздействиями агропромышленных комплексов, животноводческих и птицеводческих ферм, расположенных в Ленинградской области, сточных вод различных видов промышленности. Только в районе городов Санкт-Петербурга и Калининграда сосредоточено большое многообразие видов промышленности: машиностроительной, судостроительной, электротехнической, атомной энергетики. Высокая хозяйственная освоенность Северо-Западного региона препятствует активизации процессов самоочищения водных объектов, гасит компенсационные ресурсы водных экосистем, которые в суровых климатических условиях в большей степени подвержены разрушению. Положительным является достаточно высокое содержание в воде р. Невы растворенного кислорода во все гидрологические сезоны года, связанное с хорошими условиями аэрации вследствие высоких скоростей течения реки и низкой температуры воды. Однако в малых водотоках бассейна р. Невы периодически отмечается дефицит растворенного в воде кислорода из-за поступления большого количества органических веществ со сточными водами.

Р. Нева. Формирование химического состава воды р. Невы, Невской губы, восточной части Финского залива происходит под влиянием большого числа естественных и антропогенных факторов – качества воды Ладожского озера, антропогенной нагрузки в районе г. Санкт-Петербурга – на Невскую губу и на побережье Финского залива. Значительная роль в формировании химического состава воды р. Невы принадлежит внутриводоемным процессам.

Природными факторами, обусловливающими гидрохимические особенности поверхностных вод бассейна Невы, являются избыточная увлажненность почвенно-грунтовой толщи речных водосборов в течение всех сезонов года и преобладание выноса продуктов выветривания горных пород и распада растительных остатков над их аккумуляцией.

Климат Невского бассейна умеренно-холодный, влажный; лето короткое, зима длинная, с частыми оттепелями. Низкая температура и повышенная влажность не способствуют испарению влаги. Испаряется лишь половина выпадающих атмосферных осадков. Оставшаяся вода просачивается в почву. В регионе преимущественное распространение получили дерново-подзолистые, супесчаные и суглинистые по механическому составу почвы, чередующиеся с торфяниками. Лесная растительность относится к подзоне южной тайги и представлена еловыми, сосновыми и мелколиственными березо-осиновыми, иногда ольховыми лесами. Встречаются реликтовые лиственные, дубовые и липовые рощи. В результате в бассейне формируются маломинерализованные поверхностные воды. Средняя минерализация воды р. Невы не превышает 65,5–110 мг/л. В местах впадения основных притоков рек Ижоры, Славянки и Охты, имеющих более высокую минерализацию по геохимическим условиям своих водосборов, среднегодовая минерализация в многолетнем плане характеризуется наличием небольших пиков 115–343 мг/л. Наибольшие максимальные величины минерализации воды отмечены в устье р. Ижоры в пределах 420–500 мг/л.

Поверхностные воды бассейна р. Невы характеризуются повышенным содержанием органических соединений, источником которых служит гумусовое вещество почвенного покрова, где преобладают подзолистые и торфяно-болотные почвы и биомасса пресноводных экосистем.

В работе рассмотрена динамика содержания трудноокисляемых органических (по ХПК) и биогенных веществ в воде ряда рек, относящихся к бассейну Балтийского моря.

Анализ многолетних ежегодных данных и средних многолетних месячных значений концентраций показал, что изменения органических и биогенных веществ в воде большинства рек Балтийского региона не подчиняются законам сезонной динамики. Хотя на отдельных участках р. Невы отмечено значительное повышение концентраций трудноокисляемых органических веществ до 39,7–42,0 мгО/л в зимнюю межень (с ноября по март), при этом достаточно высоким остается содержание органических веществ в весеннее половодье до 33,1–37,6 мгО/л, несколько снижаясь в летне-осеннюю межень до 20,9–21,5 мгО/л (рис. 1).

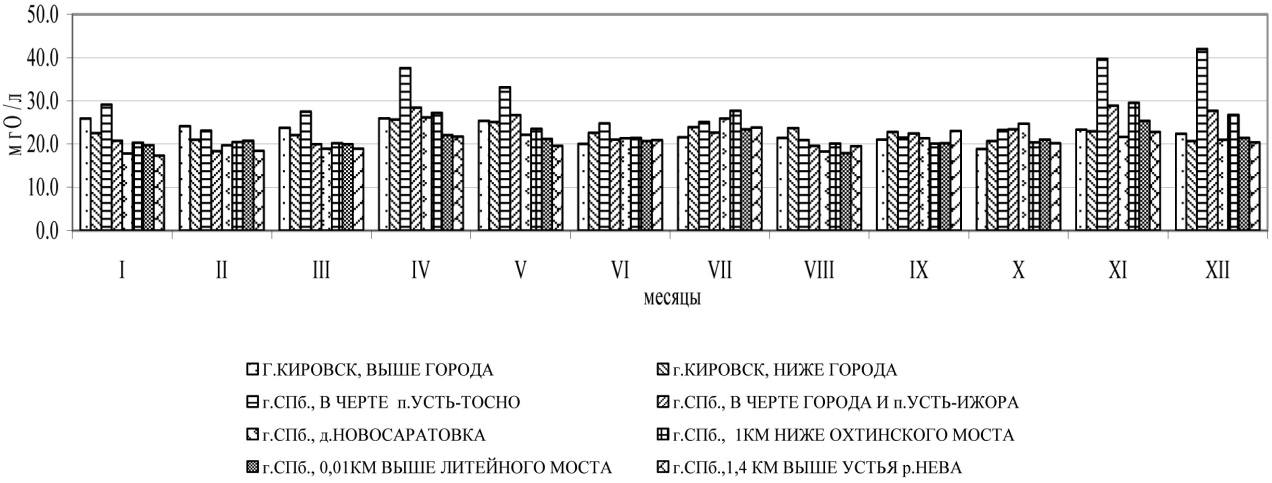


Рис. 1. Изменение среднемноголетних сезонных концентраций трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) в воде р. Невы

Среднегодовое содержание органических веществ превышает ПДК в воде р. Невы в 1,5–2,5 раза, в воде рек бассейна – в 1,5–4,6 раза. Наиболее высокие концентрации отмечены в воде притоков в период весеннего половодья и зимней межени, который в бассейне Невы растянут и проходит на разных реках с конца ноября до середины марта.

В бассейне р. Невы наиболее высокие концентрации органического вещества в многолетнем плане отмечаются в воде р. Мги до 69,5–72,9 мгО/л и р. Тосны до 49,1–55,2 мгО/л, что обусловлено поступлением аллохтонных органических веществ, характерных для районов болот и торфяников, по которым протекают эти реки (рис. 2).

Сезонные колебания органических веществ и биогенных элементов в воде рек Балтийского моря имеют характерные особенности, обусловленные своеобразием гидрометеорологических условий; особенностями физико-географической зоны, обеспечивающей в данном регионе поступление аллохтонных органических веществ естественного происхождения из болот, торфяников (в подавляющем большинстве это гумусовые вещества); гидробиологических и биологических факторов, от которых зависит изменение во времени процессов продуцирования, превращения и минерализации органических веществ; гидрологического режима и зависящим от него поступлением аллохтонных органических веществ с поверхности водосбора.

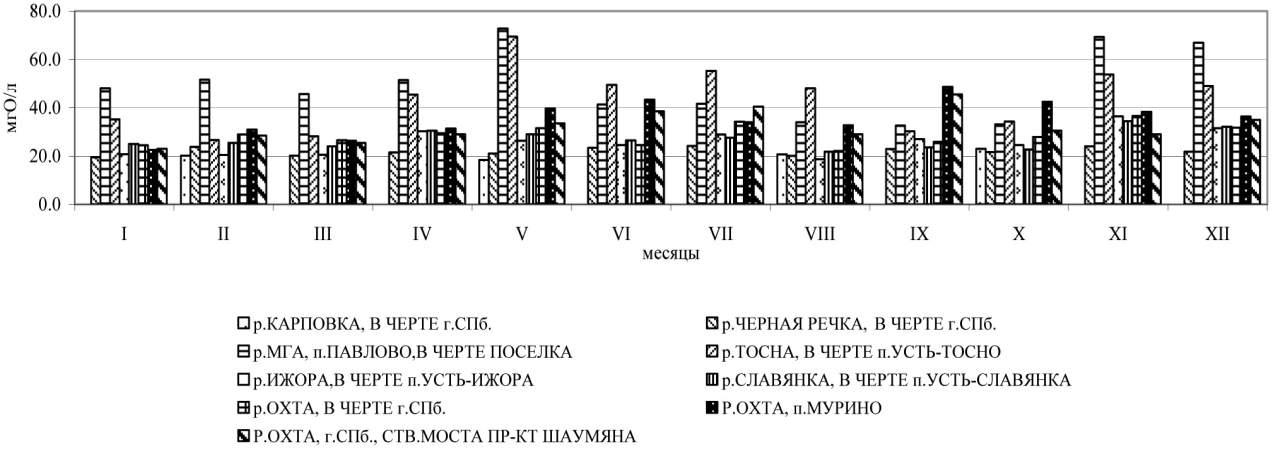


Рис. 2. Изменение среднемноголетних сезонных концентраций трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) в воде рек бассейна Невы

Анализ межгодовой многолетней динамики содержания трудноокисляемых органических веществ в воде рек бассейнов Невы и Луги определенных закономерностей не выявил. Наблюдались случаи как увеличения, так и уменьшения и стабилизации концентраций трудноокисляемых органических веществ в воде некоторых рек этих речных бассейнов. Имеющийся у нас объем гидрохимической информации не дает возможности с достаточной достоверностью выявить превалирующий фактор (естественный или антропогенный), оказывающий влияние на содержание органических и биогенных веществ в воде рек бассейнов Невы и Луги.

Р. Преголя практически пересекает всю территорию Калининградской области, находясь под воздействием различных форм антропогенной деятельности, в результате которой изменены ее гидрографическая сеть и формирование гидрохимического режима.

Почвенный покров территории является одним из важнейших факторов формирования гидрохимического режима рек бассейна р. Преголя. Рассматриваемая территория относится к зоне подзолистых почв, залегающих на разных по механическому составу коренных породах. В регионе распространены дерново-карбонатные, дерново-подзолистые, подзолисто-болотные, болотные почвы, являющиеся наряду с антропогенным фактором естественным источником органических веществ.

Анализ многолетних среднегодовых и среднесезонных данных по содержанию трудноокисляемых органических веществ показал, что в большинстве случаев наиболее высокие концентрации органических веществ, до 82,1–98,3 мгО/л, характерны для реки в районе г. Калининграда с июля по октябрь, что в гидрологическом режиме соответствует летне-осенней межени (рис. 3). Тенденция увеличения в 2000–2010 гг. среднесезонных концентраций трудноокисляемых органических веществ в воде р. Преголя отмечены у г. Калининграда от 23,5 до 34–54,7 мгО/л, в воде р. Мамоновко, г. Мамоново от 30,0 до 43 мгО/л, р. Немана, г. Советск, рукав Матросовки от 21,7–30,0 до 30,5–33,1 мгО/л, р. Шешупе от 23,0 до 34,6 мгО/л.

Содержание аммонийного и нитритного азота в воде р. Невы, большинства рек бассейна Невы, бассейнов рек Преголя и Луги практически не зависит от фаз гидрологического режима.

В современной ситуации увеличение в воде биогенных веществ, предположительно, обусловлено антропогенным фактором. Отмечено наиболее высокое содержание аммонийного азота до 0,30–0,38 мгN/л в феврале – мае в воде р. Невы, г. Санкт-Петербург, ниже Охтинского моста; до 4,47 мгN/л в июле в воде р. Мамоновки; нитритного азота до 0,049–0,053 мгN/л в марте – апреле в воде р. Невы в черте г. Санкт-Петербурга, до 0,062 мгN/л в январе в воде р. Преголя, до 0,069 мгN/л в сентябре, до 0,057–0,071 мгN/л в марте – мае в воде р. Мамоновки. Среднегодовые концентрации биогенных веществ в воде притоков Невы значительно выше, чем в р. Неве. В подавляющем большинстве эта закономерность отмечена для рек, протекающих по Ленинградской области.

Фоновое содержание биогенных веществ в поверхностных водах Балтийского бассейна незначительно и характеризуется следующими величинами: аммонийного азота – 0,03–0,05 мгN/л, фосфатов – 5–10 мкгР/л. Наиболее высокое содержание в воде соединений железа до 1,00–5,00 мг/л, обусловлено природными геохимическими особенностями региона и, как правило, отмечается в воде болотных массивов и торфяников.

Водный сток и формирование гидрохимического состава воды р. Невы характеризуется значительным естественным регулированием за счет Ладожского озера, которое за последние десятилетия подверглось интенсивному антропогенному евтрофированию и перешло из олиготрофного состояния на грань мезотрофного[1]. Антропогенное евтрофирование озера отрицательно сказалось на качестве воды р. Невы в истоке. Существенное влияние на биогенный состав рек бассейна Невы оказывает сброс сточных вод промышленных предприятий г. Санкт-Петербурга и сельскохозяйственных предприятий Ленинградской области. Повышенное содержание в воде нитритного и аммонийного азота отмечено в рукавах Невской дельты, а также в воде малых внутригородских водотоков.

Высокий уровень содержания органических веществ, наличие фосфора в концентрациях, превышающих ПДК, в сочетании с различными формами минерального азота, послужили причиной антропогенного евтрофирования Ладожского оз. Малые водотоки Балтийского бассейна также находятся под угрозой ухудшения экологического состояния.

[1] Ладожское озеро – критерии состояния экосистемы / Под ред. Н.А. Петровой, А.Ю. Тержевика. СПб.: Наука, 1992. 325 с.

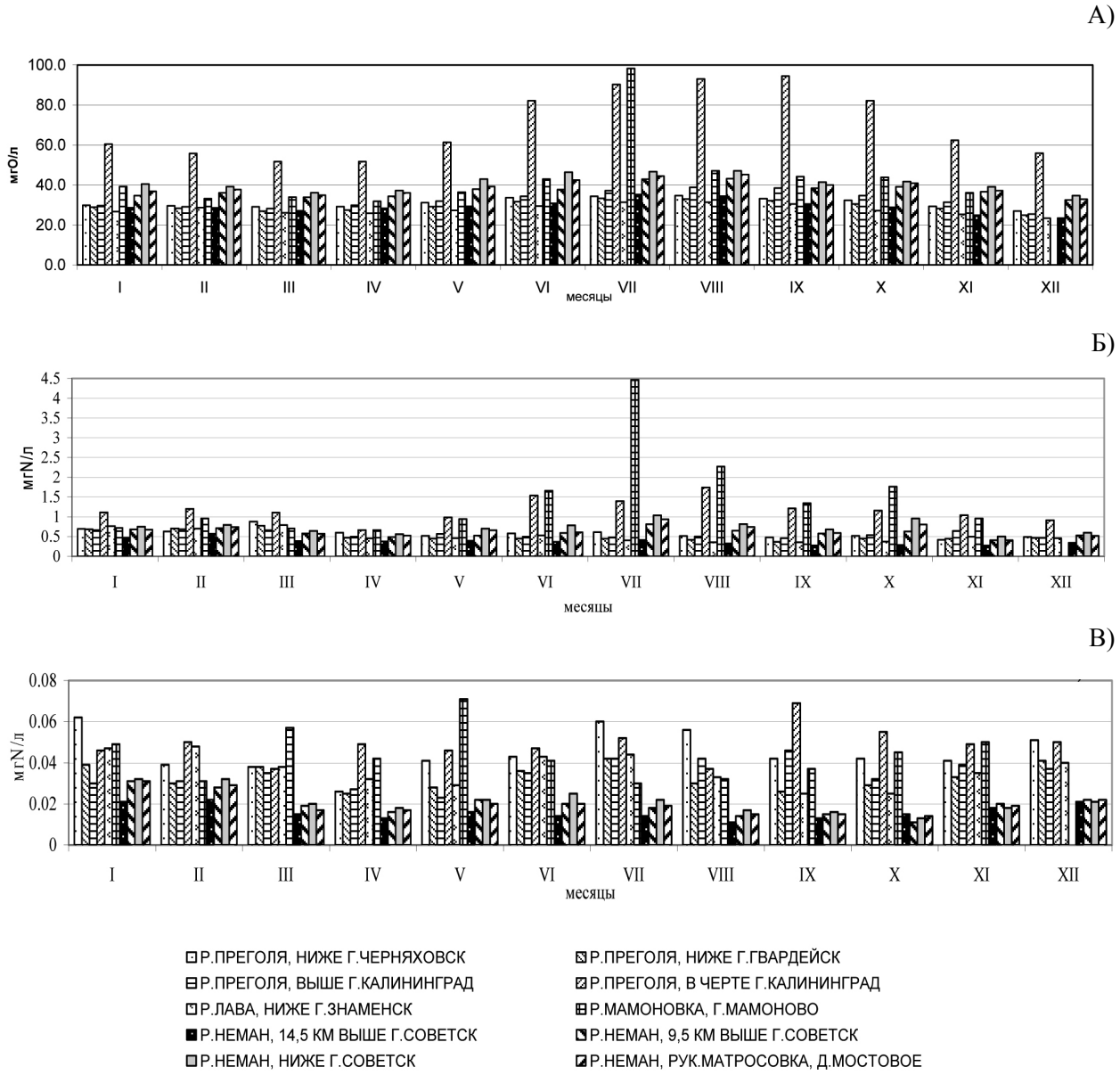


Рис. 3. Изменение среднемноголетних сезонных концентраций трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) (а), аммонийного азота (б), нитритного азота (в) в воде бассейнов рек Преголя и Неман

Проведенные исследования показали, что необходим комплексный подход к изучению динамики содержания органических и биогенных веществ в воде рек Балтийского бассейна. Одновременное проведение гидрохимических, гидрологических, гидробиологических наблюдений позволит выявить особенности состояния каждой из рек и речной экосистемы в целом и даст возможность разрабатывать соответствующие рекомендации по их рациональному использованию и защите. При комплексном подходе мы получим информацию не только об антропогенных нагрузках, но и об изменении экологических условий водных объектов, состояние которых в свою очередь находится в прямой зависимости от содержания в воде органических и биогенных веществ (в первую очередь всех форм минерального азота и фосфора, соединений железа, меди и др.). Такие данные будут служить основой для поддержки принятия управленческих решений.

Информация об изменениях экологической ситуации водных объектов будет способствовать предотвращению деградации малых рек бассейна Балтийского моря, сохранению их природной способности к самоочищению, а также формированию современной эффективной системы управления водными ресурсами в целом, обеспечивающей надежное функционирование водохозяйственных систем.

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ОНЕЖСКОМ ОЗЕРЕ И ЕГО ЗАЛИВАХ

А.В. Сабылина, Т.А. Ефремова, А.В. Рыжаков, М.Б. Зобков
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru

В системе крупнейших озер Европы Онежское оз. всегда считалось олиготрофным водоемом с водой высокого качества. Главная роль в формировании химического состава воды озера принадлежит речному стоку. Вынос биогенных и органических веществ с водой рек в озеро можно рассматривать как интегральный показатель природных условий водосбора и хозяйственной деятельности на его территории. Химический состав воды рек формируется в условиях слабой растворимости коренных пород (базальты, гнейсо-граниты, граниты), хорошо промытых четвертичных отложений, преобладания осадков (550 мм/год) над испарением (340 мм/год), невысокой солнечной радиации. Все это обусловливает очень низкое содержание фосфора в воде рек и высокие концентрации органического вещества (ОВ), которое в основном аллохтонного (гумусового) происхождения.

Регулярные гидрохимические наблюдения на Онежском оз. и его притоках проводились Институтом озероведения РАН в 1964–1967 гг., с 1963 г. и по настоящее время – Институтом водных проблем Севера Карельского НЦ РАН [Гидрохимия…, 1973; Экосистема…, 1990; Онежское озеро…, 1999; Состояние…, 2007; Сабылина и др., 2010].

Вследствие активизации сельского хозяйства на территории водосбора Онежского оз. средняя концентрация $P_{общ}$ в речном притоке выросла с 25 мкг/л в середине 1960-х гг. до 37 мкг/л в 80-е годы прошлого столетия, а в воде р. Шуи она составила 65 мкг/л, против 30 мкг/л в 1965–1967 гг. Вынос $P_{общ}$ увеличился со 104 (1965 г.) до 201 т/год (1985 г.) (рис. 1), а доля р. Шуи в химическом стоке фосфора в Онежское оз. возросла при этом с 16 до 28 %. В последние 15 лет в связи с сельскохозяйственным и промышленным спадом производства средняя концентрация $P_{общ}$ в речном притоке озера составляет 33 мкг/л, что позволяет поддерживать основную водную массу озера в олиготрофном состоянии.

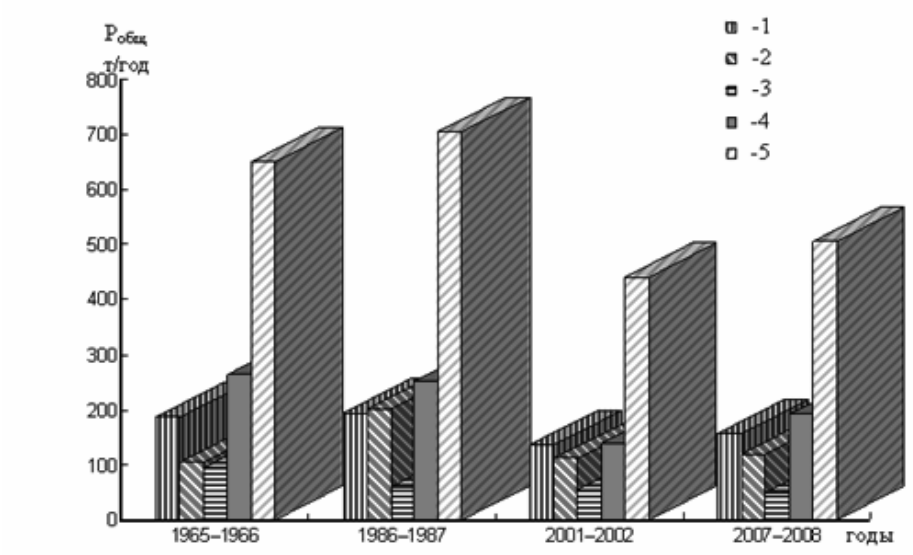


Рис. 1. Поступление $P_{общ}$ с речным стоком в Онежское оз.:

1 – р. Водла, 2 – р. Шуя, 3 – р. Суна, 4 – остальные реки, 5 – все реки

Со сточными водами двух промцентров – Кондопожского и Петрозаводского – в озеро поступает около 200 т/год $P_{общ}$, а с атмосферными осадками ~ 80–95 т/год (рис. 2). По фосфорной нагрузке, равной 0,082 г/(м² год), Онежское оз. относится к олиготрофному типу водоемов.

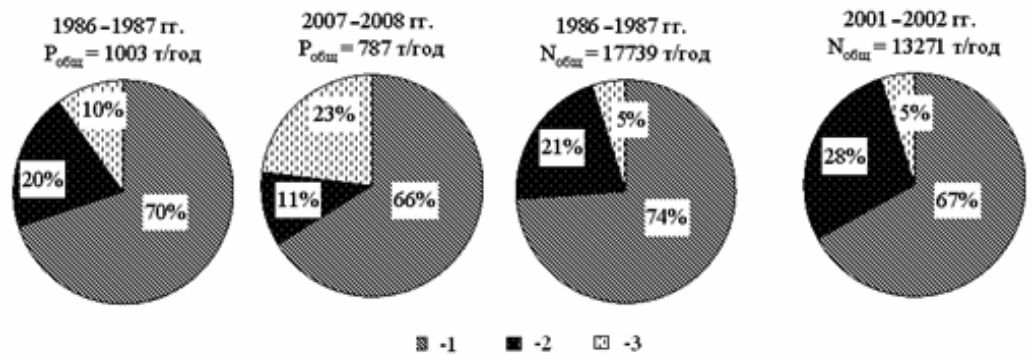


Рис. 2. Среднемноголетнее поступление $P_{общ}$ и $N_{общ}$ в Онежское оз.:

1 – речной сток, 2 – атмосферные осадки, 3 – сточные воды

Средняя концентрация $N_{общ}$ в речном притоке озера снизилась с 0,90 мг/л в 1985–1986 гг. до 0,60 мг/л в 2000-х гг., т. е. поступление $N_{общ}$ с приточными водами в озеро в 2000-х гг. уменьшилось в 1,5 раза. С атмосферными осадками на зеркало озера поступает около 30 % общего азота от его суммарного количества. В осадках на долю минерального азота приходится почти 95 % (см. рис. 2).

Глубоководные пелагические районы озер (Центральное, Большое, Малое, Южное Онего), северные заливы – Повенецкий, Лижемский до настоящего времени сохранили свою экологическую стабильность и проявляют черты олиготрофных водоемов. Однако за 50-летний период наблюдений концентрация $P_{общ}$ с 8 мкг/л (1965 г.) увеличилось до 9 мкг/л (2000–2011 гг.).

Для азотистых соединений в пелагическом районе озера характерна следующая картина распределения:

$$NO_2 \ll NH_4 \ll NO_3 < N_{орг}$$

0,001 0,02–0,03 0,16–0,20 0,41–0,70 мгN/л

Используя методы лабораторного моделирования и анализ натурных данных, мы впервые определили константы скоростей аммонификации, нитрификации и ассимиляции нитратов водными организмами и планктоном в центральном плесе озера в поверхностном горизонте. Эти значения составляют 0,03, 0,33 и 1,8 сутки$^{-1}$ соответственно. Для опытов пробы воды инкубировали при 19–22 °С в темноте и при доступе кислорода воздуха. В исходной воде и далее через определенные промежутки времени определяли концентрацию всех основных форм азота. Строили кинетические зависимости содержания аммонийного азота и нитритов от времени реакции. Количество этих соединений постепенно растет и достигает максимумов, а далее снижается. Для расчета величин констант отдельных стадий процесса использовали значения максимальной концентрации форм азота и время их достижения. Расчет проводился в соответствии с теорией последовательных реакций первого порядка, описанной в монографии [Эмануэль, Кнорре, 1974]. В придонном слое воды, где фотосинтетическая активность фитопланктона низкая, происходит резкое снижение константы скорости потребления нитратов (до 0,06 сутки$^{-1}$), что приводит к накоплению нитратного азота в гиполимнионе и является типичным для глубоководных стратифицированных водоемов [Рыжаков и др., 2010]. Результаты проделанных опытов объясняют вышеуказанное распределение соединений азота в Онежском озере.

Концентрация органического углерода (6,2 мг/л) озера является достаточно постоянной величиной и мало подвержена межсезонным и межгодовым колебаниям. Такая консервативность является показателем стабильности как процессов, регулирующих содержание растворенных ОВ веществ, так и всей экосистемы озера в целом [Онежское озеро…, 2010]. С приточными водами в озеро поступает в среднем 221 тыс. т $C_{орг}$/год. В озере в среднем за год за счет продукционных процессов фотосинтеза, бактериального хемосинтеза и макрофитов образуется около 250 тыс. т $C_{орг}$ [Биоресурсы…, 2008]. Доля автохтонного ОВ в пелагиали Онежского оз. достаточно высока и в среднем равняется 40 % [Сабылина и др., 2010]. В результате протекания внутриводоемных процессов (седиментации и биохимического окисления) уменьшается концентрация лабильных веществ (ОВ, P, Fe, Si, $N_{орг}$) в озере. Исходя из

данных по химическому балансу озера, были рассчитаны удерживающая способность и константы скорости трансформации химических веществ. При этом ОВ и $N_{орг}$ учитывались только по аллохтонному веществу, поступающему с речным стоком. Наибольшей скоростью трансформации и высокой удерживающей способностью обладают Fe, Si, $P_{общ}$, наименьшей – ОВ и $N_{орг}$ (табл.). Так, если средневзвешенные концентрации Fe, Si и $P_{общ}$ в речном притоке озера равны 0,82, 2,24, 33 мкг/л соответственно, то в озерной воде они уменьшаются до 0,05, 0,3 и 9 мкг/л. Причины уменьшения их концентраций в воде озера разные. В одних случаях (Fe, P) это связано с седиментацией, в других (ОВ) – с биохимическим окислением и седиментацией, в случае с Si – с потреблением планктоном и захоронением в донных отложениях.

В составе лабильного ОВ в июле – августе 2011 г. были исследованы на новой методической основе легкоокисляемые соединения: углеводы, липиды [Руководство..., 2004]. В центральном плесе озера в среднем содержание углеводов составляло 0,4, липидов – 0,08 мгС/л.

Среднегодовые кинетические параметры трансформации неконсервативных веществ в Онежском оз. [Сабылина и др., 2010; Лозовик и др., 2011]

Показатель	ОВ*	Fe	Si	$P_{общ}$	$N_{орг}$**
L, г/(м^2 год)	24,4	0,80	4,2	0,084	1,3
R	0,72	0,91	0,85	0,72	0,64
V, мг/(л год)	0,6	0,02	0,11	0,002	0,012
S, г/(м^2 год)	20,3	1,5	2,9	0,044	0,35
k, год$^{-1}$	0,14	0,41	0,27	0,14	0,10

Примечание. *L* – внешняя нагрузка, *V* – объемная скорость трансформации, *R* – удерживающая способность водоема, *S* – удельная скорость трансформации, *k* – константа скорости трансформации.
* – аллохтонное ОВ
**– в составе аллохтонного ОВ.

Онежское оз. является важной водно-транспортной магистралью страны. Исследования 1992–2011 гг. показали, что загрязнение нефтепродуктами озера низкое. Среднее их содержание в открытом плесе озера не превышает ПДК (0,05 мг/л) для рыбохозяйственных водоемов. В то же время в отдельные периоды года на локальных участках озера концентрации нефтепродуктов могут достигать 0,5 мг/л (Кондопожская, Петрозаводские губы, Кижские шхеры), что связано с усилением водной транспортной нагрузки на эти участки в летний период.

Кондопожская и Петрозаводская губы испытывают наибольшую антропогенную нагрузку. Первая губа сравнительно больше изолирована от основного плеса, чем вторая, и на качество ее воды существенное влияние оказывают сточные воды Кондопожского промузла. В Кондопожской губе приточные воды (р. Суна V = 2,5 км^3/год) и сточные воды Кондопожского ЦБК (V ~ 50 млн м^3/год) поступают в вершинный район губы. Сунские речные воды высокого качества ($C_{орг}$ = 7–8 мг/л, цветность воды 30–40 град., $P_{общ}$ = 7–8 мкг/л), они благотворно влияют на экологию губы в этом районе, разбавляя сточные воды ЦБК. Со сточными водами поступают специфические ОВ, одни из которых (спирты, фурфурол, альдегиды, сахара и др.) быстро окисляются и утилизируются бактериофлорой, другие (лигносульфонаты, смолистые вещества и др.) – биохимически трудно окисляемые и переносятся течениями на значительные расстояния (20–25 км). На долю лигносульфонатов (ЛСФ) приходится приблизительно 50–60 % всей органической части сульфитных щелоков. В зимний период разбавление сточных вод по всей акватории губы наименьшее (рис. 3). В летний период содержание ЛСФ во внешней части губы убывает до 0,5 мг/л.

С пуском станции биологической очистки на Кондопожском ЦБК (1983 г.) вынос фосфора со сточными водами увеличился в 6–10 раз по сравнению с 1970-ми гг. (с 10 до 60–100 т/год). Среднее содержание $P_{общ}$ в воде губы с 15 мкг/л в 1971–1972 гг. выросло до 32 мкг/л в 1995–2011 гг., что привело к активизации продукционных процессов. Концентрация хлорофилла «а» в вершинном районе губы в июле – августе 1970-х гг. не превышала 4 мкг/л (в среднем 2,5). В 2000-х гг. максимальные его концентрацияи в этом районе губы достигали 30 мкг/л (в среднем 12). В центральном плесе губы

концентрация хлорофилла «а» в прошлом не превышала 1,5 мкг/л, а в настоящее время она составляет в среднем 3,6 мкг/л.

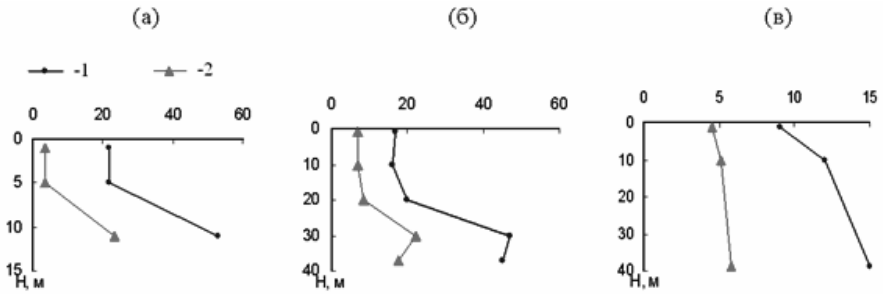


Рис. 3. Вертикальное распределение содержания $P_{общ}$, ЛСФ в вершинной (а), центральной (б) и внешней (в) частях Кондопожской губы в зимний период 2009 г.: 1 – $P_{общ}$, мкг/л, 2 – ЛСФ, мг/л

Определяющее влияние на качество воды в Петрозаводской губе, в отличие от Кондопожской, оказывают речные воды р. Шуи (V = 3,1 км³ /год). Они сильно гумифицированы ($C_{орг}$ = 10–12 мг/л, цветность – 60 град., Fe = 0,70 мг/л), обогащены фосфором (20–40 мкг/л). Сточные воды Петрозаводского промузла (V ~ 49 млн м³/год) сбрасываются во внешнюю часть губы, и они в большей степени оказывают евтрофирующее влияние на сопредельный район открытого плеса озера. В настоящее время среднегодовая концентрация $P_{общ}$ в заливе составляет 20 мкг/л против 25 мкг/л в 1980-е гг. Снижение связано с уменьшением биогенного стока р. Шуи. В зимнее и летнее время при определенных циркуляциях водных масс сточные воды могут частично поступать в губу.

Таким образом, можно констатировать, что основная водная масса Онежского оз. находится в устойчивом состоянии и отвечает уровню олиготрофных водоемов. Наибольшее антропогенное влияние сказывается на Кондопожской губе, в которой сточные воды более локализованы, чем в Петрозаводской, что связано с особенностями гидрологического режима и характером выпусков сточных вод в эти заливы.

Литература

Биоресурсы Онежского озера. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2008. 272 с.

Гидрохимия Онежского озера и его притоков. Л., 1973. 240 с.

Лозовик П.А., Рыжаков А.В., Сабылина А.В. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах // Тр. Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 21–28.

Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2010. 151 с.

Онежское озеро. Экологические проблемы. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1999. 293 с.

Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры. М.: Изд-во ВНИРО, 2004. С. 54–62.

Рыжаков А.В., Кукконен Н.А., Лозовик П.А. Определение интенсивности аммонификации и нитрификации в природных водах кинетическим методом // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 1. С. 70–74.

Сабылина А.В., Лозовик П.А., Зобков М.Б. Химический состав воды Онежского озера и его притоков // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 6. С. 717–729.

Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. 209 с.

Экосистема Онежского озера и тенденции его изменения. Л.: Наука, 1990. 260 с.

Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. С. 181–190.

СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ПЕРВИЧНОЙ ПРОДУКЦИИ В ОНЕЖСКОМ ОЗЕРЕ

Е.В. Теканова, М.Т. Сярки
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: etekanova@mail.ru

Автохтонное и аллохтонное органическое вещество (ОВ) формируют общий энергетический потенциал водной экосистемы, обеспечивающий ее устойчивое функционирование. В больших глубоководных водоемах, таких как Онежское оз., основным поставщиком автохтонного ОВ

в экосистему является фитопланктон. Наиболее масштабным явлением в планктоне является сезонная динамика, отражающая особенности его годового цикла. Поэтому при изучении первичной продукции планктона (Р) весьма важным представляется исследование закономерностей сезонного процесса, выявление регулирующих его механизмов. Эти закономерности определяют устойчивость собственно процесса первичного продуцирования и всей пелагической системы в целом [Механизмы устойчивости…, 1992].

Целью настоящей работы было изучение сезонных закономерностей процесса продуцирования ОВ фитопланктоном и характеристика его устойчивости в пелагическом районе Онежского оз.

Работа выполнена для глубоководных участков Онежского оз. – Центральное Онего и Большое Онего (рис. 1). Использованы результаты измерений Р радиоуглеродным методом в период с июня по октябрь 1989–2006 гг. Анализ сезонной изменчивости факторов среды проведен по данным аккредитованной Госстандартом России лаборатории гидрохимии и гидрогеологии (общий фосфор, нитратный азот, хлорофилл «а») и лаборатории гидробиологии (биомасса фитопланктона, хлорофилл «а») ИВПС КарНЦ РАН. Для изучения среднемноголетней сезонной динамики параметров применен метод скользящего среднего с взвешенным промежутком. Устойчивость сезонного цикла Р оценивалась по модели на основе аппроксимации данных регрессионных методом ортогональных расстояний (Orthogonal Distance Regression) [Boggs et al., 1987]. Среднемноголетние даты ледовых явлений приведены по данным Ю.А. Сало [Сало, Назарова, 2011].

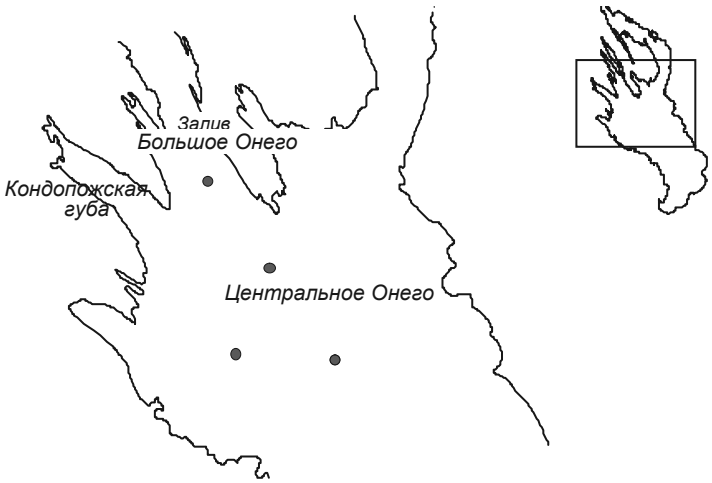


Рис. 1. Район исследования

Сезонный ход Р в пелагиали Онежского оз., как уже указывалось ранее [Умнова, 1982; Тимакова, Теканова, 1999], имеет единственный максимум и схож с сезонной динамикой Р в других крупнейших холодноводных озерах мира: Онтарио, Мичиган и Верхнее [Vollenweider at al., 1974; Fahnenstiel at al., 2010; Sterner, 2010]. Весенний рост Р определяется преимущественно прогревом воды (рис. 2). Следующее за максимумом снижение Р регулируется как температурой, так и сокращением длины светового дня. Максимум среднемноголетней кривой Р приходится на вторую декаду июля или 198 сутки года и достигает 127 мгС/(м^2·сутки). В это время на водоеме достигается оптимальное сочетание двух основных регулирующих факторов – температуры воды и световых условий. Сезонный максимум первичной продукции соответствует максимуму содержания хлорофилла «а» в воде, который обеспечивается недиатомовым комплексом фитопланктона (преимущественно зеленые, синезеленые и золотистые водоросли) и соответствует фазе активного суточного прироста его биомассы. Среднемноголетний максимум общей биомассы недиатомовых водорослей фиксируется на две недели позже, когда скорость первичного продуцирования уже закономерно снижается, и приходится на сезонный максимум температуры поверхности воды 15,8 ºС (первая декада августа или 218 сутки года). Сезонные максимумы биомассы диатомового планктона регистрируются весной (конец мая – первая декада июня сразу после вскрытия льда) и осенью (сентябрь) и не играют значимой роли в пополнении

пелагической системы ОВ. Сезонная динамика фосфора в воде не выражена и не оказывает влияния на развитие первично-продукционного процесса. Низкие в течение всего периода вегетации концентрации общего фосфора – 8–12 мкг/л [Пирожкова, 1990; Сабылина и др., 2010] ограничивают сезонный максимум первичной продукции. Азот не является лимитирующим для развития фитопланктона фактором, сезонные изменения концентрации нитратов связаны с потреблением фитопланктоном, на что указывала Г.П. Пирожкова [1990]. Так, снижение содержания в воде нитратного азота начинается после наступления биологического лета (конец июня – начало июля или 180 сутки года), в период интенсивного суточного прироста общей биомассы недиатомовых микроводорослей и первичной продукции, о чем можно судить по углу наклона среднемноголетних кривых этих параметров.

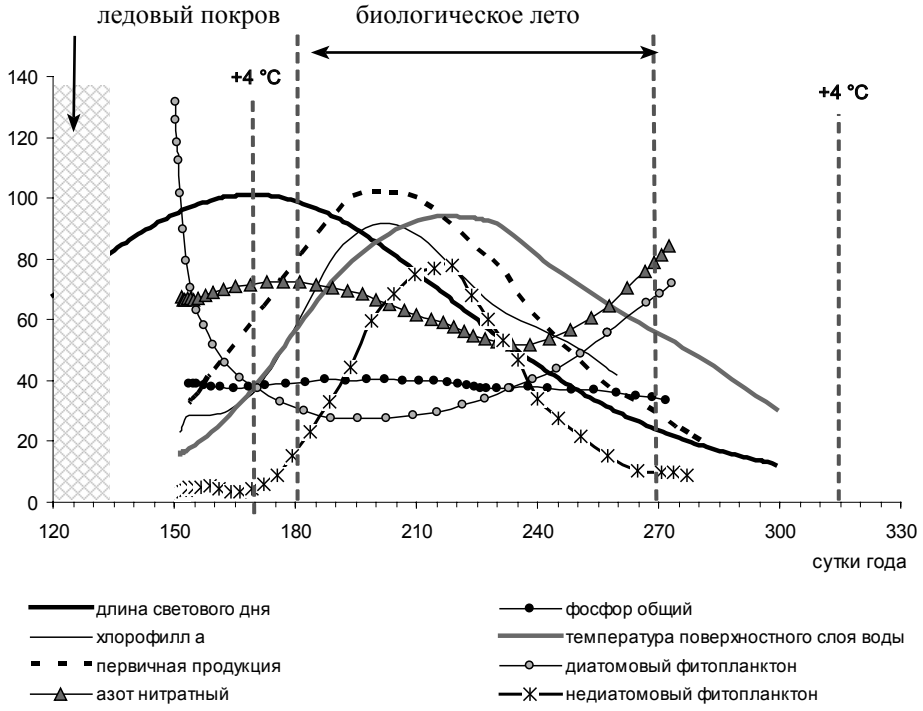


Рис. 2. Среднемноголетний сезонный ход первичной продукции и факторов среды в пелагиали Онежского оз. (все величины нормированы)

Устойчивость сезонного процесса продуцирования исследовалась с помощью модели на основе аппроксимации данных параметрической функцией от времени, которое было выражено в сутках с начала года (рис. 3). Проверка ортогональных остатков (минимальное расстояние от точки до кривой) по критерию Пирсона показала нормальный характер их распределения. Рассчитанные средние абсолютные значения остатков составили 5,5 суток по времени и 12,1 мгС/(м^2·сутки) по величине, их стандартные отклонения 6,8 суток и 6,5 мгС/(м^2·сутки) соответственно. Большая часть данных (92 %) расположена в пределах вероятностного коридора ±2σ вокруг функции. Отскакивающие точки или «экстремальные» отклонения характеризуют кратковременные изменения в пелагической системе, вызванные спорадическим выносом в открытый плес озера загрязненных вод из Кондопожской губы (рис. 4).

Максимальный разброс дат основных событий продукционного цикла (временная изменчивость) может достигать около ±20 суток (±3δ), что сопоставимо с временной изменчивостью основных дат гидрологических и гидротермических режимов разных лет, разброс которых может достигать месяца и более [Назарова, Филатов, 2004]. Невысокая изменчивость P по величине – примерно ±19 мгС/(м^2·сутки) или ±3δ, что меньше амплитуды изменений модельных величин в наиболее продуктивные месяцы (37–104, среднее 74 мгС/(м^2·сутки)), – свидетельствует об устойчивости ее внутригодовой цикличности.

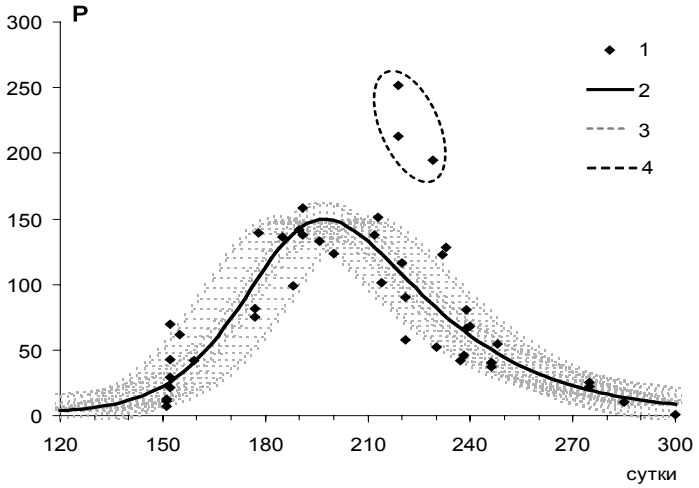


Рис. 3. Сезонная динамика первичной продукции в пелагиали озера, мг С/(м^2·сутки):

1 – эмпирические данные, 2 – аппроксимационная функция, 3 – интервал ±2σ, 4 – отскакивающие точки

Определение доли дисперсии остатков в общей дисперсии данных дает возможность выявить соотношение стохастической и закономерной составляющих в общей изменчивости величин. Так, дисперсия, объясненная моделью, достигла 76 % от общей дисперсии, что отражает высокую значимость сезонности для первично-продукционного процесса. Дисперсия остатков, или необъясненная моделью, включающая межгодовую изменчивость, случайную составляющую, составила 24 %. Такое соотношение закономерной и случайной составляющей указывает на хорошую воспроизводимость и устойчивость годового цикла Р. При добавлении в анализ «экстремальных» точек доля стохастической составляющей увеличивается до 40 %.

За счет фотосинтеза фитопланктона в пелагиали озера ежегодно образуется в среднем около 11 гС/м^2 (площадь под кривой). Другие способы расчета дают несколько более высокую величину годовой Р 15 гС/м^2 [Теканова, 2008]. Самым продуктивным месяцем вегетационного периода является июль, в течение которого образуется около 40 % годовой Р, а в августе – около 25 %. Средневегетационная модельная величина Р в открытом плесе озера составляет 58 мгС/(м^2·сутки).

В среднем за год в Онежском оз., принимая во внимание разные способы расчета годовой Р фитопланктона, образуется ориентировочно 150 тыс. т $C_{орг}$ (с учетом продукции макрофитов). При этом высшая водная растительность оценивается, по данным И.М. Распопова [1985], в 2,8 тыс. т в $C_{орг}$ и не играет существенной роли в пополнении озера автохтонным ОВ. Среднемноголетнее годовое поступление в водоем автохтонного ОВ составляет примерно 75 % от среднемноголетнего годового поступления аллохтонного $C_{орг}$ с учтенным речным стоком, – около 200 тыс. т [Сабылина и др., 2010].

Таким образом, сезонный цикл первичной продукции в открытом плесе Онежского оз. в настоящее время является хорошо воспроизводимым ежегодно, устойчивым процессом. Закономерные изменения первичной продукции в течение вегетационного периода зависят от цикличности факторов среды, в первую очередь, температуры и падающей солнечной радиации, которые

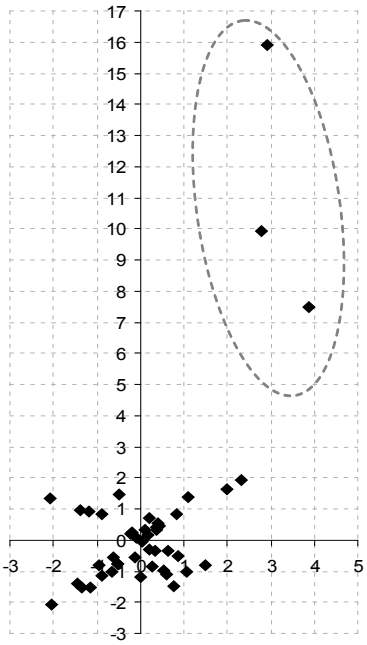


Рис. 4. Распределение остатков, нормированных на стандартное отклонение

– отскакивающие точки

определяются географическими и климатическими особенностями. Максимум первичного продуцирования обеспечивается недиатомовым планктоном, развитие которого ограничивается низкими концентрациями фосфора в воде. Устойчивый процесс первичного продуцирования обеспечивает стабильное пополнение пелагической системы Онежского оз. новообразованным ОВ и, тем самым, поддерживает ее устойчивое функционирование.

Литература

Пирожкова Г.П. Гидрохимический режим озера и его изменение под влиянием антропогенного воздействия // Экосистема Онежского озера и тенденции его изменения. Л.: Наука, 1990. С. 95–146.

Механизмы устойчивости геосистем. М.: Наука, 1992. 208 с.

Назарова Л.Е., Филатов Н.Н. Изменчивость климата по данным метеорологических наблюдений // Климат Карелии: Изменчивость и влияние на водные объекты и водосборы. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2004. С. 12–34.

Распопов И.М. Высшая водная растительность больших озер Северо-Запада СССР. Л.: Наука, 1985. 200 с.

Сабылина А.В., Лозовик П.А., Зобков М.Б. Химический состав воды Онежского озера и его притоков // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 6. С. 717–729.

Сало Ю.А., Назарова Л.Е. Схема развития ледовых процессов при средних метеорологических условиях // Онежское озеро. Атлас. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2011. С. 51–53.

Теканова Е.В. Первичная продукция – основа формирования кормовой базы // Биологические ресурсы Онежского озера. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2008. С. 36–43.

Тимакова Т.М., Теканова Е.В. Характеристика процессов первичного продуцирования органического вещества // Онежское озеро. Экологические проблемы. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1999. С. 158–174.

Умнова Л.П. Первичная продукция фитопланктона, содержание хлорофилла «а» и сестона в воде залива Большое Онего Онежского озера // Лимнологические исследования на заливе Онежского озера Большое Онего. Л.: ЗИН РАН, 1982. С. 81–93.

Boggs P.T., Byrd R.H., Schnabel R.B., Spiegelman C.H. A stable and efficient algorithm for nonlinear orthogonal distance regression // SIAM J. Sci. Stat. Comput. 1987. Vol. 8, N 6. P. 1052–1078.

Fahnenstiel G., Pothoven S., Vanderploeg H. et al. Recent changes in primary production and phytoplankton in the offshore region of southeastern Lake Michigan // Journal of Great Lakes Research. 2010. Vol. 36. P. 20–29.

Sterner Robert W. In situ-measured primary production in Lake Superior // Journal of Great Lakes Research. 2010. Vol. 36, N 1. P. 139–149.

Vollenweider R.A., Munavar M., Stadelmann P. A comparative review of phytoplankton and primary production in the Laurentian Great Lakes // J. Fish. Res. Board Canada. 1974. Vol. 31, N 5. P. 739–762.

ВКЛАД ХЕМОЛИТОТРОФНОЙ НИТРИФИКАЦИИ В НОВООБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОНЕЖСКОМ ОЗЕРЕ

Т.М. Тимакова, Е.К. Лежнева

Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

e-mail: ttm49@ mail.ru

В пополнении большинства водных экосистем органическим веществом (ОВ) первостепенное значение имеет фотосинтез фитопланктона и высшей водной растительности. Лишь в отдельных водоемах (с высоким содержанием в воде и илах метана или сероводорода) значительная роль в новообразовании ОВ из экзогенной CO_2 принадлежит хемосинтетическим процессам. Энергия, которая высвобождается в этих процессах, играет для ряда экосистем заметную роль в новообразовании (в виде бактериальной биомассы) ОВ из CO_2. В отдельных морских экосистемах (Балтийское, Черное моря, пролив Мак-Мердо) на долю фиксации CO_2 за счет хемосинтеза приходится до 40 % от фотосинтеза [Демчев, Смирнов, 1991; Пименов, Иванов, 1991; Сорокин, Авдеев, 1991]. В пресных водоемах таких исследований немного. В ди- и меромиктических озерах вклад хемосинтетических процессов в новообразование органического вещества может достигать 90 % и выше [Overbeck, 1979; Cloern et al., 1983; Somville, 1984; Priscu, Palmisano, 1986; Li, Irvin et al., 1993]. Ассимилированный в бактериальную биомассу C-CO_2 поступает в пищевую цепь водоема, пополняя ее органическим углеродом. В низ-

копродуктивных экосистемах с высокими окислительными условиями в водной толще и на поверхности илов продуцирование органического вещества происходит преимущественно за счет энергии, высвобождающейся при литотрофном окислении аммония.

Для олиготрофного с высокими окислительными условиями Онежского оз. единственным хемосинтетическим процессом в водной толще, имеющем значение в биосинтезе ОВ из CO_2, является хемолитотрофная нитрификация.

Цель работы – определить масштабы световой фиксации CO_2 фитопланктоном и бактериальной фиксации CO_2 при литотрофном окислении аммония на акватории Онежского оз. и оценить его вклад в пополнение экосистемы ОВ.

Проведение этих исследований на Онежском оз. было предопределено низкими величинами фотосинтеза и значительным преобладанием деструкции над первичной продукцией ОВ, а также соизмеримыми величинами в глубоководных районах первичной и бактериальной продукции в столбе воды под м^2.

Исследования проводились в летний период с 1989 по 2005 г. Световая фиксация CO_2 фитопланктоном определялась скляночным методом в радиоуглеродной модификации. Интегральная световая фиксация CO_2 под м^2 фотического слоя рассчитывалась по формуле [Романенко, Кузнецов, 1974]. Скорость литотрофной фиксации CO_2 (при окислении NH^+_4) оценивалась ингибиторным методом по убыли интенсивности темновой фиксации CO_2 в параллельных пробах с добавками специфического ингибитора окисления аммония – 2-хлор-6(трихлорметил)-пиридина и без него [Somville, 1984; Кузнецов, Дубинина, 1989].

В настоящее время преобладающая часть открытого района Онежского оз. сохраняет олиготрофный статус. Однако литоральная зона и северо-западные губы (Петрозаводская, Кондопожская) подвержены антропогенному воздействию и влиянию речных вод, несущих с водосбора загрязняющие вещества, в том числе аммонийные формы азота. В Кондопожскую губу с 1929 г. сбрасываются сточные воды крупнейшего в Европе ЦБК и хозяйственно-бытовые сточные воды г. Кондопоги. Петрозаводская губа является приемником промышленных, коммунально-бытовых вод г. Петрозаводска и гумифицированных вод р. Шуи, дренирующей лесные и сельскохозяйственные земли.

Вода пелагического района озера отличается низким содержанием NH_4^+ – 0,01–0,03 мгN/л. Его концентрация увеличивается в устьевых участках рек до 0,06–0,08 мгN/л, а в антропогенно евтрофируемых губах Кондопожской и Петрозаводской в районах выпуска сточных вод она возрастает до 0,8 мгN/л. Заметной сезонной изменчивости в концентрации NH_4^+ в воде не выявлено. В толще воды она также изменяется мало [Сабылина, 1999]. В донных отложениях содержание NH_4^+ в открытых районах озера колеблется в пределах 0,01–0,09 % и в губах – 0,02–0,2 %, а в наиболее загрязненных участках Кондопожской губы увеличивается до 4,0–6,0 и даже 70 %. Поступление NH_4^+ из донных отложений в водную массу ориентировочно было определено для Центрального, Южного, Большого, Малого Онего в пределах менее 0,01– 0,03 мг/(м^2·сутки), для губ 0,8–4,4 мг/(м^2·сутки) [Лозовик и др., 2006].

Низкие концентрации $P_{общ}$ = 10–12 мкг/л [Сабылина, 1999] обусловливают очень слабое протекание фотосинтеза практически на всей акватории озера. Поверхностный фотосинтез в летний период на протяжении последних десятилетий достигает пределов 7,1 ± 2,0 – 24,9 ± 3,7 мгС/(м^3·сутки). В северных губах (Уницкая, Лижемская, Великая, Большое Онего) и мелководном участке Кижские шхеры величина суточного фотосинтеза увеличивается до 30,5–80,0 мгС/м^3. Максимально высокими показателями выделяются антропогенно эвтрофируемые Кондопожская и Петрозаводская губы. При наличии в воде фосфора 18–40 мкг/л среднегодовые суточные величины фотосинтеза варьируют в разных участках губ от 115,0 ± 67,4 до 355,3 ± 12,6 мгС/(м^3·сутки). Интегральный фотосинтез (под м^2) представлен в табл.

Нитрифицирующие бактерии в воде встречаются повсеместно, однако их численность невелика и варьирует от единиц до тысяч клеток в 1 мл. В количестве от сотен до тысяч клеток в 1 мл эти бактерии встречаются только в предустьевых участках и в загрязняемых губах.

Первичная продукция (ПП) и хемолитотрофная нитрификация (Л-Н) в воде Онежского оз., мгС/(м^2·сутки)

Район озера		ПП	Л-Н
Центральное Онего		114,6	8,1
Южное Онего		106,2	3,0
Залив Большое Онего		153,4	4,8
Заонежский залив		74,2	2,1
Кижские шхеры		82,3	5,0
Западное побережье		31,0	0,7
Великая губа		164,3	5,1
Кондопожская губа	центральная часть	201,6	6,8
	внешняя часть	181,9	5,3
Петрозаводская губа	центральная часть	125,9	12,3
	внешняя часть	93,1	7,2

Фиксация CO_2 при литотрофном окислении NH_4^+ также характеризуется невысокой интенсивностью и пространственной неоднородностью. Ее величины на акватории в толще воды варьируют в пределах от 0 до 1,59, в среднем 0,23 ± 0,08 мкгС/(л·сутки). Для водоема в целом, с учетом мелких заливов и северо-западных губ, средняя величина составляет 0,433 ± 0,079 мкгС/(л·сутки). Лишь в участках впадения рек и в антропогенно эвтрофируемых губах эти величины возрастают до максимальных значений 0,93–1,59, в среднем в центральной части Кондопожской губы – 0,206 ± 0,08 и в Петрозаводской – 0,478 ± 0,18 мкгС/(л·сутки).

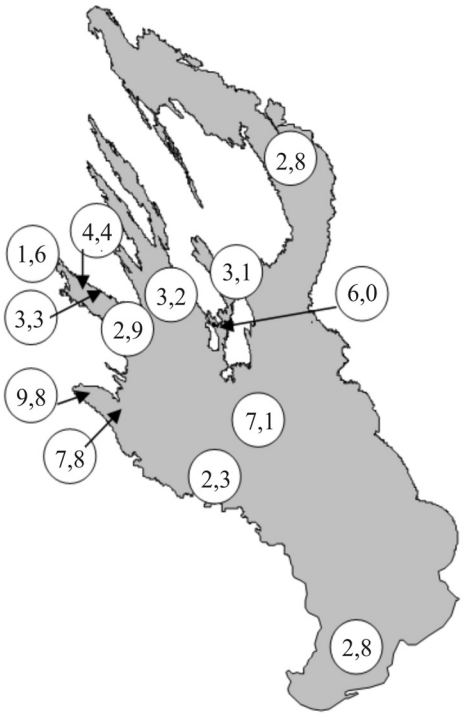
Минимальными скоростями на протяжении всех лет исследований выделяются открытые пелагические районы озера – Центральное, Большое, Южное Онего, где интенсивность литотрофной фиксации CO_2 в эпилимнионе варьирует в пределах от менее 0,01 до 0,25 мкг С/(л·сутки). В гиполимнионе ее величины ниже и более изменчивы, а максимальные значения не превышают 0,12 мкгС/(л·сутки). Однако в узком придонном слое центральной глубоководной части озера отмечено увеличение скорости литотрофной фиксации CO_2 до значений 0,34 ± 0,13 мкгС/(л·сутки) за счет начавшегося процесса накопления в донных отложениях загрязняющих веществ, выносимых из Петрозаводской губы. В последние десятилетия это подтверждается увеличением в илах данного района содержания ОВ, аммонийного азота от 0,005 % в 1970 г. до 0,04 % в 2001 г. [Белкина, 2007]. В основной же массе воды гиполимниона глубоководного района центральной части озера интенсивность этого процесса очень мала – от менее 0,01 до 0,09 мкгС/(л·сутки). В столбе воды под м^2 хемолитотрофными нитрификаторами здесь ассимилируется 8,1 мгС/(м·сутки).

Высокой интенсивностью фиксации CO_2 литотрофными нитрификаторами по сравнению с другими районами озера отличаются северо-западные губы, которые характеризуются постоянным пополнением водной массы восстановленными формами азота с речным и антропогенным стоком (табл.). В Кондопожской губе после ввода в строй станции биологической очистки в придонном слое воды произошло снижение содержания аммонийного азота от максимальных величин 0,12–0,28 до 0,11 мгN/л, однако площадь, загрязненная NH_4^+ (в среднем 0,06 мгN/л), заметно расширилась и практически охватила бóльшую часть акватории залива. В Петрозаводскую губу с антропогенным стоком вносится от 0,14 до 1,55 мгN/л, тем не менее его средняя концентрация в воде достигает приблизительно такой же величины, что и в Кондопожской губе, – 0,06 мгN/л [Сабылина, 1999]. Интенсивность хемолитотрофной фиксации CO_2 в этих губах выше, чем в олиготрофном открытом районе озера, в 2–5 раз. На акватории обеих губ прослеживается четкий градиент величин литотрофной фиксации CO_2, обусловленный степенью влияния на их экосистемы речного и антропогенного стока. По продольнику губ от вершинных участков до выхода в открытое озеро максимальные величины фиксации CO_2 нитрифицирующими бактериями снижаются от 16,8 (около комбината) до 5,3 (выход из губы) в Кондопожской и от 12,3 до 7,2 мгС/(м^2·сутки) – в Петрозаводской губе (табл.). Эти данные сопоставимы с величинами, полученными для мезотрофных водоемов, в частности Ладожского оз. [Капустина, 1992] и Рыбинского водохранилища [Кузнецов и др., 1985]. Высокая интенсивность

литотрофной фиксации CO_2, не связанная с техногенным загрязнением, отмечалась в районе Кижского мелководья в придонном слое воды южной оконечности о. Кижи до 0,82 ± 0,35 мкгС/(л·сутки), а в столбе воды под м^2 – до 5,0 мгС/сутки, что, по-видимому, обусловлено влиянием подземного стока, обогащенного аммонийным азотом.

Развитие процессов литотрофной фиксации CO_2 в толще воды строго детерминировано присутствием NH^+_4. Анализ показал наличие корреляционной связи между скоростью литотрофной фиксации CO_2 и содержанием в воде NH^+_4 в заливе Большое Онего – r = 0,69 (n = 12, p ≥ 0,05), для срединного продольника в Петрозаводской губе – r = 0,6 (n = 20, p ≥ 0, 05). В других районах озера статистически значимой зависимости выявлено не было. Слабая корреляционная связь была обнаружена с температурой воды – r = 0,38 (n = 105, p ≥ 0,01). Сезонная изменчивость величин литотрофной фиксации CO_2 в течение вегетационного периода выражена очень слабо. Как правило, в глубоководных (более 50 м) районах озера небольшое их увеличение отмечается в июле и связано с разрушением термобара и проникновением сюда прибрежных, обогащенных аммиачным азотом вод. Однако это повышение не имеет строгого ежегодного повторения. В районах, где сказывается влияние техногенного или речного стока, обогащенного NH^+_4 (Петрозаводская, Кондопожская губы, устьевая часть рек Вытегры, Андомы), сезонность в развитии этого процесса не проявляется.

Распределение литотрофной фиксации CO_2 в толще воды в разных районах отличается непостоянством, хотя в летний период в зал. Большое Онего и вдоль западного побережья повышенные величины чаще всего прослеживаются в зоне эпилимниона. О более высоких скоростях нитрификации в эпилимнионе димиктических, тяготеющих к олиготрофии озер указывается и в литературе [Кузнецов и др., 1985]. В глубоководном заливе Большое Онего ежегодное возникновение апвеллинга сопровождается небольшим повышением величин литотрофной фиксации CO_2 по всей толще воды. В загрязняемых губах выявляется сложное распределение этого процесса, связанное с характером распространения антропогенного и речного стока.



Соотношение интегральных величин литотрофной фиксации CO_2 и первичной продукции (%) в разных районах Онежского оз. (среднее за ряд лет)

Вклад бактерий CO_2 в новообразование ОВ оценивался по процентному соотношению литотрофной фиксации CO_2 и первичной продукции. Его величина в летний период составляет 4,13 ± 0,69 %. Максимальные значения (4,4–9,8 %) приходятся на северо-западные губы, особенно Петрозаводскую. В центральном глубоководном районе озера он составляет 7,1 % (рис.). Суточный вклад бактериальной фиксации CO_2 при литотрофном окислении аммония в общий запас ОВ в воде, который оценивался по бихроматной окисляемости, очень незначителен. Для обширного пелагического района он составляет 0,005 %, а в загрязняемых губах увеличивается до 0,01 %. Однако за год его доля возрастает до 2–3 %.

Таким образом, фиксация CO_2 при литотрофном окислении аммония в летний период не имеет значимого вклада в пополнение экосистемы Онежского оз. автогенным органическим веществом и составляет для всего озера лишь около 4 % от первичной продукции. Однако в подледный период, который в регионе длится около 5 месяцев, роль этого процесса в новообразовании органического вещества в озере, возможно, заметно возрастает. Необходимо учитывать, что при небольшой скорости данного процесса он протекает постоянно в водной толще и его вклад в годовую величину первичной продукции будет более существенным. Это было отмечено в литературе для одного из водоемов Антарктиды [Priscu, Palmisano, 1986]. Особенно значим этот вклад в участках водоема со значительной аллохтонной составляющей (загрязняемые районы, устьевые участки притоков).

Литература

Белкина Н.А. Особенности современного осадконакопления органического вещества в донных отложениях Онежского озера // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-Запада России. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. С. 39–42.

Демчев В.В., Смирнов Н.А. Роль функциональных групп фито- и бактериопланктона в фиксации неорганического углерода в эстуарной системе Белого моря // Биол. науки. 1991. № 5. С. 62–69.

Капустина Л.Л. Особенности пространственно-временного распределения и функциональные характеристики бактериопланктона // Ладожское озеро. Критерии состояния экосистемы. СПб.: Наука, 1992. С. 14–179.

Кузнецов С.И., Саралов А.И., Назина Т.Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. М.: Наука, 1985. 213 с.

Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 285 с.

Лозовик П.А., Рыжаков А.В., Сабылина А.В. и др. Исследование процессов формирования химического состава поверхностных вод Карелии // Водные ресурсы Европейского Севера России. Итоги и перспективы исследований. Петрозаводск, 2006. С. 249–272.

Пименов Н.В., Иванов М.В. Процессы бактериального хемосинтеза в водной толще Балтийского моря в зимний период // Микробиология. 1991. Т. 60, № 6. С. 147–154.

Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л.: Наука, 1974. 174 с.

Сабылина А.В. Современный гидрохимический режим озера // Онежское озеро. Экологические проблемы. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1999. С. 58–109.

Сорокин Ю.И., Авдеев В.А. Продукция бактерий и бактериальный хемосинтез // Изменчивость экосистемы Черного моря, естественные и антропогенные факторы. М.: Ин-т океанол. АН СССР, 1991. С. 157–167.

Cloern Y. E., Cole B.E., Oremland R.S. Autotrophic processes in meromictic Big Soda Lake, Nevada // Limnol. and Oceanogr. 1983. Vol. 28, N 6. P. 1049–1061.

Li W.K.W., Irwin B.D., Dickie P.M. Dark fixation of 14C: variations related to biomass and productivity of phytoplankton and bacteria // Limnol. and Oceanogr. 1993. Vol. 38, N 3. P. 483–494.

Priscu I.C., Palmisano A.C. Contibution of carbon fixed by nitrifying bacteria during ice cover in Mc Murdo Sound, Antarctida // Antarct. I.U.S. 1986. Vol. 21, N 5. P. 171–172.

Somville M. Use of nitrifying activity measurements for describing the effect of salinity on nitrification in the Scheldt estuary // Appl. and Environ. Microbiol. 1984. Vol. 47, N 2. P. 424–426.

РОЛЬ ЗООПЛАНКТОНА В ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ПЕЛАГИАЛИ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

М.Т. Сярки, С.А. Нисканен

Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

e-mail: MSyarki@yandex.ru

Экосистему водоема можно рассматривать как сложный комплекс разномасштабных процессов, в которых углерод и другие элементы переходят из косного состояния в живое и обратно. Пулом живого вещества пелагиали озера является биомасса, включающая в себя организмы фитопланктона, бактериопланктона, зоопланктона и рыб. Каждый живой организм планктонной системы является элементом, через который проходят многочисленные потоки вещества и энергии, в целом формирующие продукционно-деструкционные свойства всей экосистемы водоема. Таким образом, сообщества водных животных организуют потоки углерода, влияют на состояние планктонной системы вод и формируют биоресурсы.

Зоопланктон является важнейшим звеном пелагической системы озера, центральным элементом трофических сетей и серединной ступенью в трофических каскадах. Положение в самом центре трофической сети определяет его роль как регулятора и организатора потоков вещества и энергии в пелагической системе [McQueen et al., 1986; Андроникова, 1996; Lampert, 1997]. Именно поэтому показатели зоопланктона являются индикаторами состояния всей пелагической системы озера и используются в системе биомониторинга [Состояние водных объектов…, 2007].

Онежское оз. как одно из Великих озер Европы, сохранившее свой природный олиготрофный статус, требует детального изучения и повышенного внимания. Крупные размеры Онежского оз. определяют планктонный тип его экосистемы: основные потоки вещества и энергии протекают через планктон пелагиали, здесь же происходят основные продукционно-деструкционные процессы. Анализ масштабов потоков углерода через зоопланктон является объектом данного исследования.

Оценка потоков вещества и энергии через зоопланктон производилась с помощью расчета его рациона или потребленной пищи, трат на дыхание или деструкции и продукции или новообразованного живого вещества. Вычисления производились различными методами. Первый – расчет физиологическим методом, с учетом всех поло-размерно-возрастных и таксономических особенностей организмов, а также температурной поправки и вертикального распределения [Куликова и др., 1997]. Расчетный период принимался равным 150 суткам. Второй способ расчета предполагал использование регрессионной модели сезонной динамики биомасс, описывающей среднемноголетние средние биомассы зоопланктона на каждые сутки вегетационного периода. С помощью модельной функции были определены максимальные суточные приросты биомасс (P/B-коэффициенты), которые были приняты как потенциально возможные скорости прироста биомассы, наблюдаемые в озере. С помощью этой же функции были пересчитаны соотношения летних и среднегодовых биомасс зоопланктона [Сярки, 2006, 2008]. Для расчетов использовались сезонные P/B-коэффициенты из литературных источников. Кроме того, была использована расчетная модель потоков энергии в озерных экосистемах [Бульон, 2005]. Пересчет величин сырого веса и энергетических единиц в углерод производился по общепринятым коэффициентам, рекомендованным для подобных расчетов [Обозначения…, 1972]. Так, сухой вес зоопланктонных организмов принимался за 10 % от сырого, а один грамм сухого вещества содержал 0,5 г углерода. В расчетах 1 г С соответствовал 10 ккал.

Рассчитанная с помощью физиологического метода общая продукция зоопланктона, включая мелкоразмерную фракцию и простейших инфузорий, колеблется от 2,5–3 гС/м^2 за сезон в центральной части до 5 гС/м^2 в губах [Куликова и др., 1997]. Величины продукции сетного планктона (исключающие мелкоразмерные фракции) оцениваются в 1,5–2 гС/м^2 в центральной и глубоководной части и 4,6 гС/м^2 в пелагической части крупных губ [Куликова, Сярки, 2004].

Расчет продукции по модели среднемноголетней цикличности биомасс зоопланктона производился при максимальном суточном P/B-коэффициенте, равном 0,08, с учетом температурной поправки (среднемноголетней температуры поверхностного слоя воды на данные сутки). Величины продукции, рассчитанные данным способом, были равны 2 гС/м^2, а сезонные P/B-коэффициенты соответствовали литературным данным [Андроникова, 1996; Китаев, 2007]. Средние по пелагической акватории озера биомассы зоопланктона за июль – август колеблются около 8 г/м^2 сырого веса, а среднегодовые составляют около 3,2 г/м^2. Для оценки продукции использовался P/B-коэффициент для олиготрофных водоемов, равный 10. При пересчете единиц измерения общая продукция была равна 1,6 гС/м^2; сетного – 1,1 гС/м^2. В Петрозаводской губе общие показатели были несколько выше (2 гС/м^2), за счет удлинения вегетационного периода и преобладания в зоопланктоне групп с высоким продукционным потенциалом (ветвистоусых и коловраток). В вершинной части Кондопожской губы в зоне интенсивного антропогенного воздействия величины продукции были выше, в среднем – 6 гС/м^2, в благоприятных условиях увеличивались до 10 гС/м^2.

Как трофическое звено зоопланктон представлен минимум двумя трофическими уровнями, т. е. наряду с мирными планктерами (фитофагами и детритофагами) в сообществе присутствуют хищники, которые потребляют простейших, коловраток и рачковый планктон. Поэтому часть вещества и энергии теряется на обеспечение жизнедеятельности и продукцию хищных животных. Чистая продукция сообщества зоопланктона равна общей продукции за вычетом величины рациона хищников. Доля хищных планктеров колеблется в зависимости от района, его трофности и сезона [Куликова и др., 1997]. Были произведены расчеты, вычислена средняя чистая продукция и P/B-коэффициент для нее. Средний сезонный P/B-коэффициент для всего сообщества с учетом потребления хищников составил 6,2, а чистая продукция планктона – 20 г/м^2, или 1 гС/м^2. Полученные величины сопоставимы с приводимыми для олиготрофных озер в литературе [Андроникова, 1996; Китаев, 2007].

Для проверки корректности расчетов продукции зоопланктона Онежского оз. было проведено сравнение эмпирических данных и модели энергетических потоков в водоеме, в которой использованы широко известные закономерности функционирования пресноводных экосистем, формализованные в регрессионных уравнениях и коэффициентах [Håkanson, Boulion, 2002;

Бульон, 2005]. Нами были использованы уравнения, описывающие энергетические потоки через звено зоопланктона и соседних с ним уровней. Входными параметрами являлись: глубина средняя – 30 м, глубина максимальная – 100 м, цветность воды – 20 баллов, содержание общего фосфора – 12 мкг/л и географическая широта озера в 62°. В расчетах была использована эмпирическая величина первичной продукции в 130 ккал/м^2 за сезон, определенная углеродным методом [Теканова, Сярки, 2006; Калинкина и др., 2009].

Рассчитанные по модели величины потоков углерода через зоопланктон были равны 9,3 г С/м^2 за сезон. Роль двух основных источников пищи оказалась примерно соразмерна, поток от фитопланктона соответствовал 4 гС/м^2, а от бактериопланктона – 5,3 гС/м^2. Из всего потребленного мирными планктерами вещества около 60 % не усваивается и вновь поступает во взвешенное вещество, 24 % расходуется на жизнедеятельность организма или траты на дыхание, оставшиеся 16 % или 1,5 гС/м^2, образуют продукцию или прирост живого вещества. Кроме того, часть продукции мирного планктона потребляется хищными видами, которые создают около 0,4 гС/м^2 продукции за сезон. Чистая продукция зоопланктона, которая может быть потреблена рыбами-планктофагами, приблизительно составляет 0,8 гС/м^2.

Модельные расчеты показали, что доля продукции зоопланктона от первичной продукции составляла около 10 %. Ихтиопродукция составляла приблизительно 3 % от чистой продукции зоопланктона, а выловы – около 1 % [Сярки, 2008]. Анализ модельных величин прозрачности, содержания хлорофилла, биомассы и продукции фитопланктона, а также уловов рыб-планктофагов показал, что они соответствуют эмпирическим данным [Калинкина и др., 2009].

Центральное положение зоопланктона в трофической сети определяет его роль как индикатора общего состояния пелагической системы. При любых изменениях как на верхних, так и на нижних уровнях системы проявляется действие top-down и bottom-up эффектов и зоопланктон реагирует на воздействие изменением в своей структуре и функциональных показателях [McQueen et al., 1986, 1989; Андроникова, 1996].

Сравнение современных данных по зоопланктону и результатов предыдущих лет исследований показало, что сообщество зоопланктона пелагической части озера практически не изменилось за последние 50 лет. Колебания его численности и биомассы, обусловленные межгодовыми различиями и сезонной изменчивостью, находятся в пределах их естественной вариабельности. Так среднелетние биомассы зоопланктона в центральной части озера за последние 20 лет были равны 8,32 ± 0,95 г/м^2, а И.И. Николаев приводит для 1964–1966 гг. величину 8,45 г/м^2 [Зоопланктон Онежского озера, 1972]. Сохранился также состав доминантного комплекса сообщества, его структура и основные особенности сезонной динамики [Смирнова, 1972; Онежское озеро, 2010]. Сезонные явления ежегодно воспроизводятся с хорошей повторяемостью и имеют невысокую межгодовую изменчивость, что объясняется стабильностью условий и высокой инерционностью термического режима и трофических условий в пелагиали озера.

В пространственном распределении зоопланктона по акватории озера сохранились общие тенденции, сходные с таковыми для 1980-х, 1990-х и 2000-х гг. Можно утверждать, что в настоящее время пелагический зоопланктон находится в устойчивом состоянии. Некоторые временные отклонения параметров отмечаются в глубоководном заливе Большое Онего из-за спорадического воздействия антропогенных факторов. Но поскольку время отклика системы меньше, чем промежутки между импульсами воздействия, оно не ведет к значительным изменениям и перестройкам [Механизмы устойчивости…, 1992]. При увеличении интенсивности антропогенной нагрузки в Кондопожской губе возможно расширение зоны влияния ее воздействия на сопредельные акватории озера.

Устойчивость зоопланктона свидетельствует о том, что в течение нескольких десятилетий планктонная система озера находится в равновесии. Это положение можно подтвердить результатами анализа сезонной цикличности процесса первичного продуцирования, который также отражает его устойчивый характер [Теканова, Сярки, 2008].

Постоянный многолетний сброс сточных вод Кондопожского ЦБК вызвал значительную трансформацию водных сообществ вершинной части Кондопожского залива. Дополнительный

приток органического вещества значительно усилил кормовую базу зоопланктона, что привело к росту его численности (до 100 тыс. экз./м^3) и биомассы (до 3 г/м^3). Произошла перестройка в соотношении видов в сторону фильтраторов за счет снижения роли грубых собирателей и хищников, снизилось разнообразие сообщества. Множество показателей зоопланктона в этом районе отражают увеличение трофности системы как результат антропогенного эвтрофирования [Куликова, Сярки, 2004]. В этих условиях значительно усилился поток вещества и энергии через зоопланктон, его продукция увеличилась до 6 гС/м^2 за сезон.

Наши представления о функционировании пелагической системы с учетом особенностей и размеров Онежского оз. соответствуют общим представлениям о потоках вещества и энергии. Зоопланктон пелагиали активно участвует в продукционно-деструкционных процесса пелагиали Онежского оз. Продукция сетного зоопланктона оценивается различными методами в 1,5–2 гС/м^2. При учете мелкоразмерной фракции и простейших продукция возрастает до 2,5–3 гС/м^2. Расчеты показывают, что через пелагический зоопланктон за сезон проходит поток энергии в 9–10 гС/м^2, примерно 0,8–1 гС/м^2 чистой продукции доступно для потребления рыбами-планктофагами.

Показатели зоопланктона, такие как состав, структура и динамика, не изменились с 60-х гг. прошлого века и отражают естественный олиготрофный характер пелагической части озера. Наблюдаемое постоянство структурных, количественных и функциональных величин зоопланктона свидетельствует об устойчивости пелагической планктонной системы в целом.

Литература

Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озерных экосистем разных трофических типов. СПб.: Наука, 1996. 190 с.

Бульон В.В. Моделирование потоков энергии в озерных экосистемах как инструмент гидробиологических исследований // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 3. С. 361–370.

Зоопланктон Онежского озера. Л.: Наука, 1972. 326 с.

Калинкина Н.М., Сярки М.Т., Теканова Е.В. и др. Особенности формирования кормовой базы рыб Онежского озера // Биологические ресурсы Белого моря и внутренних водоемов Европейского Севера. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2009. С. 252–256.

Китаев С.П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. 395 с.

Куликова Т.П., Сярки М.Т. Влияние антропогенного евтрофирования на распределение зоопланктона в Кондопожской губе Онежского озера // Водные ресурсы. 2004. Т. 31, № 1. С. 91–97.

Куликова Т.П., Кустовлянкина Н.Б., Сярки М.Т. Зоопланктон как компонент экосистемы Онежского озера. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1997. 112 с.

Обозначения, единицы измерения и эквиваленты, встречаемые при изучении продуктивности пресных вод. Л., 1972. 35 с.

Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2010. 151 с.

Механизмы устойчивости геосистем. М.: Наука, 1992. 208 с.

Смирнова Т.С. Планктонные коловратки и ракообразные // Зоопланктон Онежского озера. Л.: Наука, 1972. С. 126–240.

Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. 210 с.

Сярки М.Т. Среднемноголетняя сезонная динамика пелагического планктона в Онежском озере // Северная Европа в XXI веке: Природа, культура, экономика. Матерериалы Междунар. конф. 24–27 октября 2006 г. Петрозаводск, 2006. С. 305–307.

Сярки М.Т. Зоопланктон // Биологические ресурсы Онежского озера. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2008. С. 54–67.

Håkanson L., Boulion V.V. The Lake Foodweb – modeling predation and abiotic/biotic interactions. Leiden: Backhuys Publishers, 2002. 344 p.

Lampert W. Zooplankton research: the contribution of limnology to general ecological paradigms // Aquatic Ecology. 1997. Vol. 31, N 1. P. 19–27.

McQueen D.G., Post J.R., Mills E.L. Trophic relationships in freshwater pelagic ecosystems // Canadian Journal of Fish and Aquatic Sciences. 1986. Vol. 43, N 3. P. 1571–1581.

McQueen D.J., Johannes M., Post J.R. et al. Bottom-up and Top-down impact on fresh-water pelagic community // Ecological Monographs. 1989. Vol. 59, N 3. P. 289–309.

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ГЛУБОКОВОДНЫХ СООБЩЕСТВ МАКРОЗООБЕНТОСА ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА К ОРГАНИЧЕСКОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ

Н.М. Калинкина, Т.Н. Полякова, Н.А. Белкина
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: kalina@nwpi.krc.karelia.ru

Глубоководные сообщества макрозообентоса являются чуткими индикаторами состояния экосистемы Онежского оз. В отличие от планктона, местообитание которого характеризуется высокой сезонной изменчивостью, обитатели дна находятся в значительно более стабильных условиях, способствующих формированию узких диапазонов нормы реакции глубоководного бентоса (особенно реликтовых ракообразных) в отношении физико-химических показателей среды. Кроме того, если планктонные сообщества реагируют в основном на текущую антропогенную нагрузку, то организмы зообентоса отражают процессы накопления загрязняющих веществ на дне. Это предопределяет высокую значимость глубоководного макрозообентоса как индикатора антропогенного воздействия на экосистему озера [Калинкина и др., 2011].

Состояние глубоководных сообществ макрозообентоса Онежского оз. рассмотрено к настоящему времени весьма подробно [Полякова, 1980; Кауфман, Полякова, 1990; Полякова, 1992, 1998, 1999; Рябинкин, Полякова, 2008; Тимакова и др., 2011]. Показано, что максимальная степень трансформации бентоса наблюдается в Кондопожской, Петрозаводской губах и Повенецком заливе, загрязняемых различными видами производств и коммунально-бытовыми сточными водами. В центральном районе Онежского оз. начиная с 1980-х гг. отмечаются сдвиги в состоянии бентоса в виде увеличения его численности и биомассы, что вызвано поступлением вод из загрязненных заливов. Тем не менее неизученной оставалась устойчивость глубоководных сообществ макрозообентоса Онежского оз. к органическому загрязнению, что и явилось одной из задач настоящих исследований.

Другая важная проблема, требующая решения, связана с разработкой вероятностных методов оценки экологической ситуации на водоемах. Современные подходы предполагают сравнение наблюдаемых уровней загрязняющих веществ с какими-либо критериями – предельно-допустимыми концентрациями, фоновыми значениями и другими [Оксиюк др., 1993]. Оценка степени загрязненности экосистемы выполняется на основе информации о кратности превышения критерия для отдельного вещества или суммы веществ. При таком подходе остается неизвестной вероятность развития в экосистеме неблагоприятной ситуации. Разработка вероятностных методов оценки экологической ситуации на примере Кондопожской губы Онежского оз. явилась второй задачей исследований.

Работа выполнена на основе материалов наблюдений за 2001–2008 гг. В Кондопожскую губу в течение 80 лет поступают сточные воды целлюлозно-бумажного производства, что привело к накоплению на дне органического вещества различной природы. В заливе сформировались зоны, различающиеся по величине окислительно-восстановительного потенциала, содержанию в донных осадках органического углерода, фенолов, лигносульфонатов [Белкина, 2007]. Организмы макрозообентоса и пробы донных отложений отбирались с 56 станций по всему заливу. Количественные пробы бентоса отбирали дночерпателем Экмана-Берджи (площадь захвата 225 см^2), используя в дальнейшем стандартные методики их обработки [Методические рекомендации…, 1984]. Отбор проб илов на химический анализ производился поршневой трубкой оригинальной конструкции. Химические анализы выполнены методами [Аринушкина, 1961; Belkina, 1999]. При статистической обработке данных применяли пробит-анализ уравнений связи между гидробиологическими и физико-химическими показателями [Коросов, Калинкина, 2003], а также непараметрические методы статистики [Шитиков и др., 2005].

Анализ данных показал, что среди различных показателей состояния зообентоса амфиподно-олигохетный индекс (АО), т. е. отношение численности амфипод к численности олигохет, оказался наиболее информативным. Этот индекс проявил наибольшую связь с экспертной оценкой состояния донных сообществ [Калинкина и др., 2009]. Среди физико-химических показателей значимым для сообществ зообентоса оказался окислительно-восстановительный потенциал донных отложений. Между этим показателем и величинами АО была обнаружена достоверная положительная связь. Величина коэффициента корреляции Спирмена составила 0,54 ($p < 0,05$).

Установленная зависимость между гидробиологическими и физико-химическими показателями может послужить основой для оценки устойчивости сообществ зообентоса. Однако использование исходных данных для решения поставленных задач представляло трудность в связи со значительной изменчивостью показателей. Коэффициент вариации для величины окислительно-восстановительного потенциала составил 78 %, для величины АО – 127 %.

Для решения проблемы высокой изменчивости была выполнена статистическая обработка исходных данных. Поскольку распределение величины окислительно-восстановительного потенциала подчиняется нормальному закону ($\chi^2 = 3{,}98$; $p > 0{,}05$), было проведено преобразование исходных данных в вероятностные единицы – пробиты. Смысл данного преобразования заключается в том, что каждое значение окислительно-восстановительного потенциала приобретает вероятностную оценку его обнаружения в донных отложениях Кондопожской губы. Расчет вероятностных единиц для различных значений потенциала представлен в табл. 1.

Исходный массив данных был разделен на 11 классов, верхняя граница которых представлена в первом столбце табл. 1. Во втором столбце даны теоретически ожидаемые значения накопленных частот Eh, выраженные в процентах. Для получения более точных оценок экологической ситуации в заливе значения процентов были переведены в пробиты [Коросов, Калинкина, 2003].

Таблица 1

Преобразование исходных значений окислительно-восстановительного потенциала в пробиты

Исходное значение, мВ (Xi)	Накопленные частоты, %	Пробит (p)	АО
−50	5	3,44	0,012
0	10	3,72	0,002
50	19	4,12	0,046
100	32	4,53	0,462
150	47	4,92	0,203
200	63	5,33	0,520
250	77	5,74	0,642
300	87	6,18	1,189
350	94	6,56	1,894
400	97	6,88	1,668
450	99	7,33	1,490

Уравнение зависимости пробитов (p) от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) имеет вид:

$$p = (0{,}007915 \pm 0{,}000078) \times Eh + (3{,}758 \pm 0{,}019) \qquad (1)$$

Полученное уравнение, в котором коэффициенты достоверны при уровне значимости $p \ll 0{,}05$, было использовано для вероятностной оценки экологической ситуации в Кондопожской губе. В уравнение (1) подставляли критическое значение окислительно-восстановительного потенциала, равное 100 мВ (верхняя граница восстановленных донных отложений). Расчетное значение пробита составило 4,46. После перевода значения пробита в проценты получили величину 29 %. Следовательно, для 29 % проб донных отложений величина потенциала составит 100 мВ и менее.

Чтобы дать вероятностную оценку экологической ситуации в заливе, нами были разработаны следующие ее градации (табл. 2).

Таблица 2

Вероятностная оценка экологической ситуации по величине пробитов окислительно-восстановительного потенциала донных отложений Кондопожской губы

Класс	Значения пробита	Накопленные частоты, %	Характеристика ситуации
1	$P \le 3{,}4$	$P \le 5$	Благополучная
2	$4{,}2 \ge P > 3{,}4$	$20 \ge p > 5$	Переходная к неблагополучной
3	$5 \ge P > 4{,}2$	$50 \ge p > 20$	Неблагополучная
4	$P > 5$	$p > 50$	Крайне неблагополучная

Если расчетное значение пробита достигает 3,4 и менее, значит, в 5 % случаев можно наблюдать величины потенциала в донных осадках, равные критическому значению 100 мВ или меньше. Следовательно, ситуацию в заливе следует считать благополучной. При нарастании значений пробитов и вероятности нахождения станций с пониженными значениями потенциала оценка ситуации

изменяется от «переходной к неблагополучной» до «крайне неблагополучной». Нами получено значение вероятности, равное 29 %, что позволяет оценить ситуацию в Кондопожской губе как неблагополучную (класс 3).

Для оценки устойчивости биоты к антропогенному воздействию в настоящее время предложены подходы, согласно которым устойчивость можно определить по кратности изменения фактора среды, вызвавшего глубокие преобразования биоценоза. При этом 2–3-кратное изменение фактора соответствует низкой устойчивости сообществ, 4–6-кратное – их высокой устойчивости [Безель, 1987]. Основой данного подхода является построение зависимости «доза-эффект», т. е. уравнения связи между откликом биоты и интенсивностью фактора. Для организменного уровня методы построения такой зависимости хорошо разработаны, что дает надежную основу для точной оценки устойчивости разных видов к действию химических факторов среды. Данный подход был использован для оценки устойчивости глубоководных сообществ макрозообентоса Онежского озера к органическому загрязнению.

Было рассчитано уравнение связи (2) между амфиподно-олигохетным индексом (АО) и значениями пробитов (p) окислительно-восстановительного потенциала:

$$p = (1{,}731 \pm 0{,}235) \times АО + (4{,}062 \pm 0{,}234) \quad (2)$$

Полученное уравнение и коэффициенты достоверны при уровне значимости $p \ll 0{,}05$. Подставляя в уравнение (2) значения амфиподно-олигохетного индекса, равные 0,005 (глубокие изменения сообществ) и 0,08 (начальные неблагоприятные изменения), получили величины пробитов 4,07 и 4,2, соответственно.

На следующем этапе было рассчитано уравнение (3) зависимости значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от пробитов (p), которое имело вид:

$$Eh = (126{,}23 \pm 1{,}24) \times p - (474{,}2 \pm 6{,}8) \quad (3)$$

Полученное уравнение и коэффициенты достоверны при уровне значимости $p \ll 0{,}05$, Подставив в уравнение (3) расчетные значения пробитов 4,07 и 4,2, получили величины окислительно-восстановительного потенциала – 40 (соответствует глубоким изменениям сообществ) и 55 (начальные неблагоприятные изменения). Кратность отношения между этими величинами потенциала составила 1,4. Согласно классификации В.С. Безеля [1987], устойчивость сообществ глубоководного макрозообентоса Онежского оз. низкая, так как всего 1,4-кратное изменение условий обитания (величины Eh) приводит к глубоким нарушениям в состоянии биоценоза.

Таким образом, проведенные исследования позволили впервые выполнить вероятностную оценку экологической ситуации в Кондопожской губе Онежского оз. Данный подход представляет собой универсальный алгоритм для использования физико-химических и гидробиологических показателей при экспертной оценке состояния экосистем. Предпосылками применения данного подхода являются нормальное распределение признака и знание его критических значений для экосистемы. По данным за 2001–2008 гг. устойчивость глубоководных сообществ макрозообентоса к органическому загрязнению оценена как низкая. Установлен предел устойчивости сообществ, который представляет собой величину окислительно-восстановительного потенциала – 55 мВ. При достижении данного значения начинаются изменения в биоценозах. Полученные результаты определяют необходимость поиска особых критериев устойчивости уникальной экосистемы Онежского оз. к антропогенному воздействию.

Литература

Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1961. 491 с.

Безель В.С. Популяционная экотоксикология млекопитающих. М.: Наука, 1987. 130 с.

Белкина Н.А. Химический состав донных отложений // Состояние водных объектов Республики Карелия. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. С. 40–49.

Калинкина Н.М., Белкина Н.А., Полякова Т.Н., Сярки М.Т. Новый индекс для оценки состояния сообществ макрозообентоса глубоководных районов Онежского озера // Биологические ресурсы Белого моря и внутренних водоемов Европейского Севера. Материалы 28 Междунар. конф. 5–8 октября 2009 г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2009. С. 247–252.

Калинкина Н.М., Куликова Т.П., Литвинова И.А. и др. Биоиндикация загрязнения вод и донных отложений в Кондопожской губе Онежского озера // Геоэкология. 2011. № 3. С. 265–273.

Кауфман З.С., Полякова Т.Н. Донная фауна // Экосистема Онежского озера и тенденции ее изменения. Л.: Наука, 1990. С. 216–230.

Коросов А.В., Калинкина Н.М. Количественные методы экологической токсикологии. Методическое пособие. Петрозаводск: ПетрГУ, 2003. 53 с.

Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зообентос и его продукция. Л.: ГосНИОРХ, 1984. 52 с.

Оксиюк О.П., Жукинский В.Н., Брагинский Л.П. и др. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши // Гидробиологический журнал. 1993. Т. 29, № 4. С. 62–77.

Полякова Т.Н. Донные ценозы в условиях антропогенного эвтрофирования // Онежское озеро. Экологические проблемы / Ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1999. С. 211–227.

Полякова Т.Н. Зообентос Петрозаводской губы Онежского озера // Гидробиология Петрозаводской губы Онежского озера. Петрозаводск: КФ АН СССР, 1980. С. 103–129.

Полякова Т.Н. Макрозообентос. Онежское озеро // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1998. С. 64–67.

Полякова Т.Н. Современное состояние донных сообществ Большой губы Повенецкого залива // Большая губа Повенецкого залива. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1992. С. 88–98.

Рябинкин А.В., Полякова Т.Н. Макрозообентос озера и его роль в питании рыб // Биоресурсы Онежского озера. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2008. 272 с.

Тимакова Т.М., Сабылина А.В., Полякова Т.Н. и др. Современное состояние экосистемы Онежского озера и тенденции ее изменения за последние десятилетия // Тр. Карельского НЦ РАН. Водные проблемы Севера и пути их решения. 2011. № 4. С. 42–49.

Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология: методы, критерии, решения. Кн. 2. М.: Наука, 2005. 337 с.

Belkina N.A. Chemical composition of sediments // Analytical and sampling methods for environmental monitoring in Lake Ladoga and other large lakes in Russia. Joensuu, 1999. Vol. 3. P. 18–21.

МЕДЬ В ЭКОСИСТЕМЕ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

Н.А. Белкина[1], В.В. Вапиров[2], А.А. Лукин[3], Н.А. Ефременко[1], Т.Н. Романова[2], Н.В. Вапирова[2]

[1] Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

e-mail: bel110863@mail.ru

[2] Петрозаводский государственный университет

e-mail: vapirov@petrsu.ru

[3] Институт промышленной экологии Кольского НЦ РАН

e-mail: alukin@inbox.ru

Медь является одним из важных биогенных элементов, эссенциальность которого в настоящее время строго установлена [Войнар, 1960; Удрис, Нейланд, 1990]. Необходимость меди для жизнедеятельности растительных и животных организмов, а также ее высокая токсичность определяют актуальность исследований, связанных с изучением этого микроэлемента в природных объектах.

Онежское оз. – второе по величине в Европе и является не только уникальной водной экосистемой, но и объектом социального и стратегического значения. Это озеро служит источником питьевого, хозяйственно-бытового и промышленного водоснабжения территорий, на которых проживает более 50 % населения Республики Карелия.

Цель данного исследования – оценить распределение меди в экосистеме Онежского оз.

Общее содержание меди в воде, донных отложениях и биологических объектах определялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии. При определении меди в водных пробах использовалась электротермическая атомизация. Для определения валовой концентрации меди в донных отложениях навеску воздушно-сухого образца обрабатывали смесью соляной и азотной кислот при нагревании, полученный раствор анализировали в воздушно-ацетиленовом пламени.

Для анализа возможного накопления меди в Онежском оз. были привлечены данные по природным источникам, хозяйственно-бытовым и промышленным сточным водам, поступающим в озеро. Среди природных источников поступления меди в озеро учтены данные по речным водам, атмосферным осадкам и подземным водам.

В табл. 1 приведены средние значения концентраций меди в основных притоках Онежского оз.

Таблица 1

Концентрация меди в основных притоках Онежского оз. (мкг/л)

Реки	Водла	Шуя	Суна	Другие реки
Концентрация	1,8 (0,6 – 3,0)	1,1 (0,6 – 1,6)	2,5 (1,2 – 2,9)	2,2 (0,4 – 8,9)
Объем стока, км^3	4,42	2,96	2,59	7,13

Примечание. В скобках указаны пределы колебаний.

Как следует из данных табл. 1, концентрация меди в основных притоках Онежского оз. превышает ПДК. Это же относится и к малым рекам, впадающим в озеро. С учетом объемов годовых стоков рек ежегодное ее поступление в Онежское оз. составляет около 30 т, а средневзвешенная концентрация в притоках составляет 1,9 мкг/л.

Оценка поступления меди с атмосферными осадками проведена по периоду максимального осадконакопления (зимний период). Концентрация меди в талой снеговой воде изменяется в пределах от менее 0,1 до 17 мкг/л, медианное значение 0,8. Содержание меди больше 1 мкг/л наблюдается в снеговых пробах, отобранных на территории г. Петрозаводска. С учетом количества атмосферных осадков, выпадающих на поверхность озера, 550 мм/год [Онежское..., 2010], суммарное годовое поступление меди из атмосферы на акваторию водоема оценивается в пределах 2 т.

Среднерегиональная концентрация меди в подземных водах составляет 2,5 мкг/л. Вследствие небольшого объема подземных вод, непосредственно разгружающихся в озеро (0,14 км^2), поступление меди с подземными водами не превышает 1 т [Бородулина, Мазухина, 2005].

На основании проведенных расчетов, естественное поступление меди в Онежское оз., без учета данных по склоновому стоку, в настоящее время составляет около 33 т в год.

Объем хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод крупных городов Карелии составляет около 0,1 км^3. При средней концентрации меди в сточных водах 50 мкг/л суммарное поступление этого элемента со сточными водами оценивается в 5 т в год.

Вынос меди из водоема с единственной вытекающей из озера р. Свирью по нашим расчетам не превышает 23 т в год. Таким образом, с учетом только использованных данных, около 15 т меди ежегодно остается в водоеме.

Распределение меди по акватории Онежского оз. достаточно равномерно, в подавляющем большинстве районов средняя концентрация меди в воде приближается к верхней границе или превышает ПДК (табл. 2). Так, например, в центральном районе Онежского оз. наблюдались колебания концентрации меди от 0,6 до 1,1 мкг/л, а средняя концентрация элемента составила 0,8 мкг/л.

Подобное распределение наблюдается и в других районах озера, за исключением районов, наиболее подверженных антропогенному воздействию. Максимальная концентрация меди (до 7 мкг/л) обнаруживается в зимний период в вершинной части Кондопожской губы и прибрежной зоне Петрозаводской губы. Среднее значение концентрации меди в воде этих заливов за весь период наблюдений превышает ПДК (табл. 2).

Таблица 2

Концентрация меди в воде Онежского оз., (2004–2010 гг.) мкг/л

Район озера	Пределы колебаний	Среднее значение
Петрозаводская губа	0,5 – 5,2	1,4
Кондопожская губа	0,5 – 7,0	1,5
Центральный плес	0,6 – 1,1	0,8
Большое Онего	0,7 – 1,5	0,9
Малое Онего	0,9 – 1,1	1,0
Заонежский залив	0,6 – 1,0	0,9
Повенецкий залив	0,6 – 0,9	0,7
Уницкая губа	0,6 – 0,9	0,8
Кижские шхеры	0,7 – 1,8	1,1

Учитывая физико-химические параметры водоема и низкие концентрации меди, можно предположить, что этот элемент в воде Онежского оз. присутствует в основном в форме Cu^{2+}. Относительное постоянство основных характеристик среды обеспечивает устойчивое распределение этой формы.

Медь поступает в водоем как в растворенном виде, так и в составе взвесей. Ее миграционная форма зависит от ландшафтных условий водосборной территории и сезона года. В зимний период в

поверхностных водах преобладает растворенная форма, в то время как в период открытой воды, за счет дополнительного поступления терригенного и биологического материала, увеличивается доля взвешенной формы. Так, в р. Неглинке соотношение $Cu_{взв.}/Cu_{раств.}$ в феврале составило 0,6, а в марте – 1,4. Поступившие с речным и склоновым стоком взвешенные вещества оседают на дно, образуя в соответствии с гидродинамическими особенностями озера ареалы накопления элемента в донных отложениях.

Удерживающая способность озера по отношению к меди, рассчитанная по формуле $R = \frac{\overline{C}_{пр} - C_{оз}}{\overline{C}_{пр}}$, где $\overline{C}_{пр}$ – средневзвешенная концентрация вещества в приточных водах, $C_{оз}$ – в озерных, равна 0,5. Константа скорости трансформации меди в Онежском оз. с учетом периода водообмена озера τ = 16 лет (по стоку), рассчитанная по формуле: $k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{R}{1 - Re^{-\frac{1}{\tau}}}$ [Лозовик и др., 2011], составила 0,08 год$^{-1}$.

Определяющим фактором в процессе трансформации поступающей с водосбора меди в Онежском оз. является отличие физико-химических условий среды водотоков и озера. По сравнению с речной водой, где наиболее вероятно доминируют металлорганические комплексы, в озерной воде должны преобладать гидроксо-соединения меди. Механизм аккумуляции меди в донных отложениях может включать осаждение гидроксидов меди, соосаждение меди с соединениями железа, адсорбцию ионов меди на материале мелких фракций как органической, так и неорганической природы, возможно и непосредственное включение меди в кристаллическую решетку минералов терригенной взвеси и осаждение меди в составе детрита.

Распределение меди в донных отложениях Онежского оз. неравномерно. Так, например, концентрации меди в донных отложениях Повенецкого залива (30 мкг на г воздушно-сухого веса), Центрального района (24 мкг/г), Южного Онего (20 мкг/г), Уницкой губы (30 мкг/г) не превышают или находятся в пределах кларковых значений (30 мкг/г по Ведеполю и 47 мкг/г по Виноградову). Для указанных районов концентрация меди, как правило, увеличивается с глубиной залегания отложений в водоеме. Например, для Уницкой губы большие концентрации (37 мкг/г) фиксируются в осадках на глубине 30 м, меньшие – на глубине 12 м (25 мкг/г).

Содержание меди в донных отложениях северо-западной части центрального Онего на порядок ниже кларковых значений (1,7–3,4 мкг/г), причем минимальные значения обнаружены на глубоководных станциях (> 80 м).

Наибольшая концентрация меди определяется в донных отложениях Петрозаводской и Кондопожской губы (до 180 и 130 мкг/г, соответственно). Именно эти районы озера в наибольшей степени подвержены антропогенному воздействию. В результате в донных отложениях районов озера, прилегающих к городам, образуются зоны техногенных осадков, содержащих в своем составе повышенные концентрации меди и других металлов [Белкина, 2005; Белкина, Ефременко, 2008].

Изучение вертикального распределения меди в донных отложениях Кондопожской губы, отобранных на удалении 13 км от вершины залива, показало наличие максимума содержания элемента в слое 5–10 см (122 мкг/г) с коэффициентом обогащения 2 по сравнению с подстилающим слоем 10–15 см (50 мкг/г), что может быть следствием как неравномерного поступления меди в донные отложения, так и диагенетического преобразования осадка в области окислительно-восстановительного барьера. Валовое содержание меди по колонке донных отложений в других районах озера не меняется. Вертикальное распределение Cu в поровых водах Уницкой губы показало, что в восстановленной зоне донных отложений ниже редокс-барьера концентрации меди изменяются от 16 до 134 мкг/л. В надиловой воде концентрация меди достигает 2 мкг/л, что выше по сравнению с поверхностью водоема (0,5 мкг/л).

Медь поступает в организм рыб главным образом с пищей. Результаты по содержанию меди в органах и тканях рыб наиболее загрязненного медью района Онежского оз. Кондопожской губы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание меди и никеля в органах и тканях рыб, мкг/г сухой массы

Органы и ткани	Сиг		Ерш	
	Cu	Ni	Cu	Ni
Мышцы	3,13	0,22	1,30	12,9
Скелет	0,94	0,24	1,61	13,1
Жабры	2,80	0,20	1,77	4,69
Печень	13,60	0,26	2,95	1,16
Почка	10,40	1,08	–	–

Примечание. Прочерк – нет данных

Следует отметить, что концентрация этого элемента и его распределение в организме исследованных рыб в различных органах варьирует довольно значительно. Указанная вариабельность наиболее выражена для печени и почек – органов, ответственных за гомеостаз и выведение этого элемента.

На рис. 1–2 представлены концентрации меди и других тяжелых металлов в печени и жабрах исследуемых рыб в сравнении с их содержанием в донных отложениях. Наиболее четко для меди эта зависимость прослеживается в жабрах сига и ерша.

Согласно литературным данным, медь более интенсивно метаболизируется в организме рыб по сравнению с никелем, что отражается в больших абсолютных значениях ее накопления [Sorensen, 1992]. Обычно медь в больших по сравнению с никелем концентрациях накапливается в организмах рыб даже в том случае, когда концентрация никеля в воде может значительно превышать концентрацию меди. Однако у ершей Кондопожской губы эта закономерность не наблюдается (см. табл. 3).

Анализ содержания меди в прикорневой системе тростника обыкновенного, растущего в кутовой (вершинной) части Кондопожской губы, демонстрирует довольно низкое содержание меди в этом растении. Максимальное его содержание составило 14,3 мкг/г сухого веса, минимальное – 3,8 мкг/г сухого веса, составляя в среднем 9,1 мкг/г сухого веса.

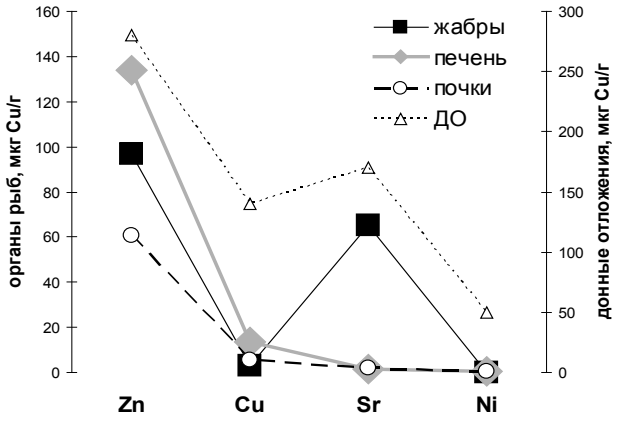


Рис. 1. Распределение микроэлементов в органах сига и донных отложениях (ДО)

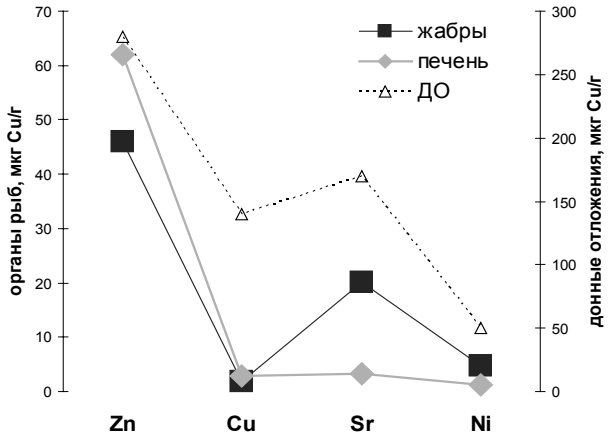


Рис. 2. Распределение микроэлементов в органах ерша и донных отложениях (ДО)

Таким образом, установлено, что содержание меди в притоках озера выше ПДК, в воде Онежского оз. меньше ПДК, исключением являются наиболее подверженные антропогенному воздействию Кондопожская и Петрозаводская губы. В донных отложениях выделяются три ареала распределения меди: с минимальными концентрациями до 10 мкг/г в северо-западной части центрального Онего, максимальными – в Кондопожской и Петрозаводской губах (от 50 до 180 мкг/г) и содержанием меди в пределах от 20 до 40 мкг/г в других районах озера. Содержание меди в органах рыб и макрофитах незначительно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-05-01140-а.

Литература

Белкина Н.А. Ретроспективная оценка донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 6. С. 689–699.

Белкина Н.А., Ефременко Н.А. Особенности современного седиментогенеза микроэлементов в Онежском озере // Материалы Всерос. науч. конф. «Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения». Апатиты: Кольский НЦ РАН, 2008. С. 210–214.

Бородулина Г.С., Белкина Н.А. Геохимические аномалии на границе вода-дно // Материалы конф. «Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод», г. Азов, 2010. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2010. С. 84–87.

Бородулина Г.С., Мазухина С.И. Подземные воды Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма / Под ред. Е.П. Иешко. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2005. С. 47–54.

Войнар А.И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Высшая школа, 1960. 542 с.

Лозовик П.А., Рыжаков А.В., Сабылина А.В. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах // Тр. Карельского НЦ РАН. Водные проблемы Севера и пути их решения. 2011. № 4. С. 21–28.

Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2010. 151 с.

Сабылина А.В., Лозовик П.А., Зобков М.Б. Химический состав воды Онежского озера и его притоков как индикатор экологического состояния // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 6. С. 717–772.

Удрис Г.А., Нейланд Я.А. Биологическая роль меди. Рига: Зинатае, 1990. 188 с.

Sorensen E.M. Metal poisoning in fish U.S.A. Texas: CRC Press., 1992. 362 p.

OSCILLATIONS IN NUTRIENTS AND IN MACROPHYTE VEGETATION OF LAKE PEIPSI (PSKOVSKO-CHUDSKOE)

H. Mäemets, M. Haldna, R. Laugaste, K. Palmik
Centre for Limnology of Estonian University of Life Sciences
e-mail: helle.maemets@emu.ee

Submerged plants and large algae may be on of the first place in the primary production (PP) of the lakes. Pokrovskaya et al. [1983] revealed the following characteristics of macrophyte lakes: a) stratification – in deeper lakes; b) comparable value of water transparency and prevailing depth – in shallow lakes; c) discontinuous or weak inflow from catchment but relatively high nutrient content of inflows. Nutrients will be kept in the large stands of submerged macrophytes during the vegetation period and for the phytoplankton they are available mainly in spring and autumn.

The largest lakes are not macrophyte lakes mainly on the two reasons: a) the littoral/pelagial ratio is small; b) mechanical stress hinders the occupation by macrophytes in the open littoral areas. Comparing PP of the submerged macrophytes (SM), their epiphytes (EP) and phytoplankton (FPL) of the two largest lakes of Estonia, Nõges et al. [2010a] calculated that total PP of the littoral area (SM + EP) contributed 10 % of the total summer PP in L. Peipsi (area of the whole lake 3555 km^2, mean depth 7,1 m, maximum depth 15,3 m, mean HCO_3^- in surface layer 152 mg/l), based on the data from the northern, largest part (2611 km^2) of the lake. For L. Võrtsjärv (270 km^2, mean depth 2,8 m, maximum depth 6 m, mean HCO_3^- in surface layer 194 mg/l) the share of SM+EP in PP was calculated 35,5 %. The blooms of cyanobacteria have occurred in the both lakes during the last 100 years [Nõges et al., 2004; Laugaste et al., 2008]. Both lakes are eutrophic in the northern part and hypertrophic in the southern part. Dominating SM species are similar: in L. Peipsi *Potamogeton perfoliatus* and in L. Võrtsjärv *Myriophyllum spicatum* and *P. perfoliatus*

(earlier dominant). Despite the prevailing of FPL in the PP of the both lakes, large filamentous green algae have been absent in eutrophic L. Võrtsjärv during all studied 100 years. In contrary, mass propagations of filamentous algae (mainly *Cladophora glomerata*) and small nutrient-demanding floating plants have taken place in L. Peipsi during the last 13 years – the period when the macrophytes have been studied every year. We suppose that the main reason for absence of large green algae in L. Võrtsjärv may be low transparence of the water: for the last century SD <1 m has been characteristic during the ice-free period [Reinart, Nõges, 2003]. In L. Peipsi transparence varies remarkably through the year and the lake parts, but average for ice-free period in 1997–2010 was 1,6 m. In spring, at the beginning of the growth of filamentous algae near the bottom, transparence is the highest, favouring also the growth of cyanobacteria, e.g. *Gloeotrichia echinulata* [Panksep et al., in print]. However, the masses of large green algae and small floating plants do not appear every year and in every part of L. Peipsi. Better understanding of pre-conditions for their appearance would improve the knowledge about the matter circulation in the lake.

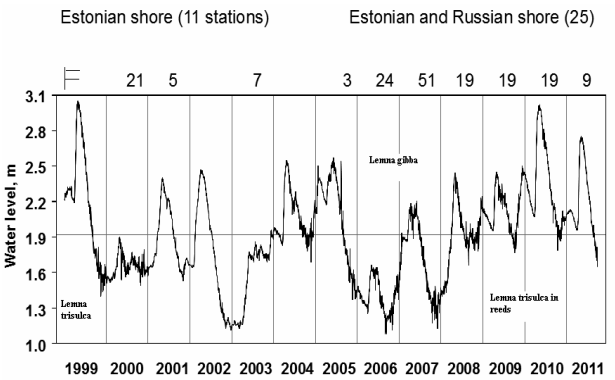


Fig. 1. Water level, sum of abundance estimations for green filamentous algae (F) and mass propagations of lemnids

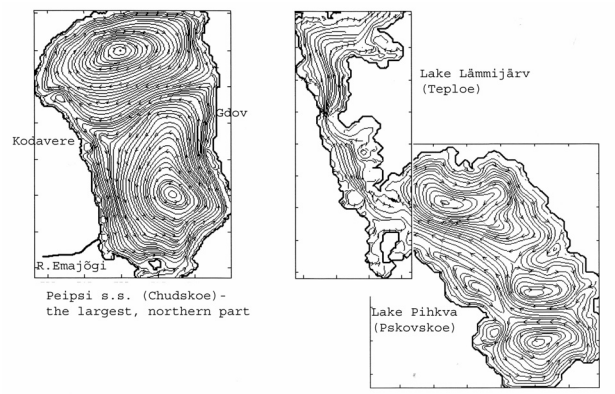


Fig. 2. Dominating currents in different parts of Lake Peipsi at (prevailing) western wind direction (according [Filatova & Kvon, 2001; Jaani et al., 2008])

In 1999–2004 submerged plants and filamentous algae were studied in 10–11 stations at Estonian coast every year. In 2005–2011 state monitoring in 25 stations in Russian (15 stations) and Estonian (10 stations) side was carried out. Abundance of filamentous green algae for a station was estimated on the 1–5 scale. In Fig. 1 are presented the sums of their abundances for all studied stations. In June 1999 *Lemna trisulca* was found everywhere in open water at the 83 km boat trip along the western shore. In 2009–2010 this species was frequent in the reeds of the NW corner of the lake. Mass propagation of *Lemna gibba* took place between Kodavere (western coast) and Gdov (eastern coast) in 2006–2007 (Fig. 2). There water edge was covered by plant mass, washed out from the lake. Here we study these events on the background of the data on water level (Fig. 1) and nutrients, derived from the database of state monitoring of L. Peipsi, and data on the bottom currents.

The stations where filamentous algae (FA) were frequent in L. Peipsi *s.s.*, located mainly in the NW part (northwards from Kodavere) and in SE corner. In the southern lake part, L. Pihkva, FA appeared mainly along the western shore. Main inflow River Velikaya enters L. Pihkva from the southern tip and the largest inflow of the northern part, River Emajõgi in the southwestern corner of this lake part. While winds from W and SW prevail in this region, the distribution of nutrients may occur most frequently in the directions presented in Fig. 2. Conspicuous was the fact that mass propagation of Lemna gibba took place in the zone of meeting of the two main bottom currents: between Kodavere and Gdov, in the period of low water in 2006–2007 (Fig. 1, 2).

According Pokrovskaya et al. [1983] summer N-limitation is common for large green algae. In summer FPL of L. Peipsi dominate cyanobacteria (CY), among them N_2 fixing taxa: *Gloeotrichia echinulata, Anabaena* spp., *Aphanizomenon* spp. Nõges et al. [2010b] suggested that strong blooms of these CY in L. Peipsi during the last decades are connected with low N/P ratio in the water. In contrary, Panksep et al. (in press) revealed positive correlation of *Anabaena* and *Aphanizomenon* with high nitrogen content of the water. Our data did not show any correlation between the abundances of FA and CY in 1999–2010, and no signs of competition for nitrogen compounds.

Also the changes in NO_3^- content and N/P ratio in the lake during 1999–2010 were studied. Higher values of NO_3^- in spring coincided better with the stronger CY blooms in August: four cases among five; but not with high abundance of FA or lemnids. Higher N/P ratios did not show correlations with success of different producers. For FA the most favourable seem to be low-water periods. Low water accompanies usually with high temperature and the both favour mineralization of organic matter. Remarkable was mass occurrence of *Lemna gibba* at low water level. In contrary, *L. trisulca* seems to prefer high water. Obviously the changes in water level have the most strong impact on the littoral. Water samples taken in the pelagial of the lake may be not representative for the situation in littoral. FA and other macroscopic producers may reflect the movement of nutrients with currents but also less suspending bottom sediments or high local pollution. For example, FA may be rare due to large swampy areas with scarce settlement in surroundings, shallow water with easily moving sand on bottom etc. Every-year monitoring of macrophytes should be the basis for further conclusions about the oscillations and real trends in the lake ecosystem.

The research was supported through targeted financing by the Estonian Ministry of Education research (project SF 0170006s08) and Estonian State Monitoring Programme. We are greatly indebted to all colleagues for inspiration and assistance.

References

Jaani A., Klaus L., Pärn O. et al. Hüdroloogia / Haberman J., Timm T. & Raukas A. (eds.). Peipsi. Publishing House Eesti Loodusfoto. Tartu, 2008. P. 113–155.

Filatova T., Kvon V. Currents / T. Nõges (ed.). Lake Peipsi: Meteorology, Hydrology, Hydrochemistry. Sulemees Publishers. Tartu, 2001. P. 57–65.

Laugaste R., Nõges T., Tõnno I. Vetikad / Haberman J., Timm T. & Raukas A. (eds.). Peipsi. Publishing House Eesti Loodusfoto. Tartu, 2008. P. 251–270.

Nõges P., Laugaste R. Phytoplankton / Haberman J., Pihu E. & Raukas A. (eds.). Lake Võrtsjärv. Estonian Encyclopaedia Publishers. Tallinn, 2004. P. 217–231.

Nõges T., Luup H., Feldmann T. Primary production of aquatic macrophytes and their epiphytes in two shallow lakes (Peipsi and Võrtsjärv) in Estonia // Aquatic Ecology. 2010a. 44. P. 83–92.

Nõges T., Tuvikene L., Nõges P. Contemporary trends of temperature, nutrient loading, and water quality in large Lakes Peipsi and Võrtsjärv, Estonia // Aquatic Ecosystem Health. 2010b. 13 (2). P. 143–153.

Panksep K., Laugaste R., Haldna M. Dominant cyanobacteria in Lake Peipsi (Estonia/Russia): a case study of genera (in print).

Pokrovskaya T.N., Mironova N.Y., Schilkrot G.S. Makrofitnye ozera i ikh evtrofirovanie. Moscow: Nauka, 1983. 152 p. (Macrophyte lakes and their eutrophication. In Russian).

Reinart A., Nõges P. Võrtsjärve valgusolud... / Haberman J., Pihu E. & Raukas A. (eds.). Võrtsjärv. Eesti Entsüklopeediakirjastus. Tallinn, 2003. P. 171–179.

РОЛЬ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В КРУГОВОРОТЕ ФОСФОРА В ПСКОВСКО-ЧУДСКОМ ОЗЕРЕ

Н.В. Игнатьева
Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург
e-mail: natali_ignatieva@mail.ru

Донные отложения играют важную роль в формировании качества воды водоема, одновременно являясь как накопителем, так и источником вторичного поступления биогенных веществ в водную массу, что в свою очередь взаимосвязано с биологической продуктивностью водоема. Основными потоками веществ в пограничной зоне «вода – дно» являются потоки седиментации на поверхность дна (S), захоронения в толще осадка (B) и поступления из донных отложений в водную массу (J). По мере развития процесса антропогенного евтрофирования интенсивность материального обмена на границе раздела «вода – дно» возрастает, при этом меньшая доля биогенных веществ накапливается в осадках, тогда как существенно возрастает вторичное поступление этих веществ из донных отложений в водную толщу, создающее внутреннюю биогенную нагрузку (l) на водоем.

К числу крупных пресноводных озер, в значительной степени подверженных антропогенному евтрофированию, относится и Псковско-Чудское оз. – четвертый по площади водного зеркала (3555 км^2) мелководный водоем Европы и крупнейший трансграничный водоем (с 1992 г.), распо-

ложенный на границе между Россией и Эстонией. Этот озерный комплекс состоит из трех отчетливо различающихся между собой частей: большого Чудского, меньшего Псковского озёр и соединяющего их пролива, именуемого Теплым оз. Псковско-Чудское оз. является основным источником питьевого, промышленного и сельскохозяйственного водоснабжения Псковской области и Эстонской Республики. Кроме того, Псковско-Чудское оз. используется для судоходства, в том числе пассажирского. На р. Нарве, вытекающей из озера, построена Нарвская ГРЭС. Псковско-Чудское оз. – самый рыбный водоем на Северо-Западе России. Регион имеет богатый историко-культурный потенциал, живописные берега используют в рекреационных целях.

Процесс антропогенного евтрофирования Псковско-Чудского оз. начался в 50-х гг. прошлого века, но стал очевидным только в 90-х [Šumberova, 2003]. В 1991–1994 гг. озеро относилось к евтрофному типу, преимущественно слабозагрязненному с отдельными более сильно загрязненными участками. На данном этапе развития Псковское оз. классифицируется как гиперевтрофное, Теплое оз. – переходящее к гиперевтрофному, Чудское – евтрофное озеро [Stalnacke et al., 2001]. Основным фактором, стимулирующим развитие фитопланктона в озере и его евтрофирование, является интенсивное поступление фосфора с водосборной территории. На сегодняшний день внешняя фосфорная нагрузка (L) на Псковско-Чудское оз. составляет около 830–900 т/год, при этом соотношение между значениями нагрузки с российской и эстонской частей водосбора соответствует соотношению их площадей [Кондратьев и др., 2010]. Что касается внутренней нагрузки на Псковско-Чудское оз., то она до сих пор не была оценена. Известна лишь единичная оценка потока фосфора, составляющая около 0,2 гР/(м^2·год), которая сделана эстонскими исследователями на основе анализа колонки глинистых донных отложений, отобранных в центральной части Чудского оз. на эстонской территории [Punning & Kapanen, 2009].

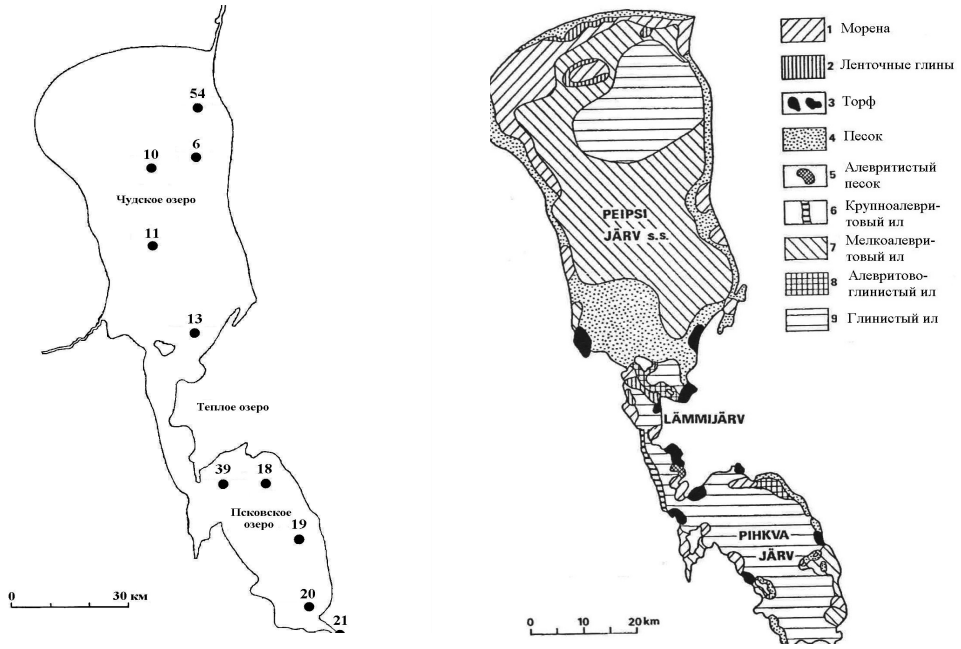
Основная цель работы заключалась в оценке роли донных отложений в круговороте фосфора в Псковско-Чудском оз. на современном этапе его развития.

В основу работы положены материалы, собранные в августе 2008 г. на российской части Псковско-Чудского оз. во время рейса, проводимого сотрудниками Псковского отделения Федерального государственного научного учреждения «Государственный научно-исследовательский Институт озерного и речного рыбного хозяйства (ГосНИОРХ)» с участием сотрудников Института озероведения РАН на мониторинговых станциях ФГНУ ГосНИОРХ. Отбор проб 10–15-см колонок донных отложений произведен на 10 станциях: 5 станций в Чудском оз., 5 – в Псковском оз., одна из которых (ст. 21) находится в дельте р. Великой – основного притока озера (рис. 1, а). Большая часть станций расположена в зоне залегания тонкодисперсных осадков (рис. 1, б).

Фосфор твердой фазы донных отложений анализировался по методу Мета в модификации М.В. Мартыновой и Н.А. Шмидеберг [1983].

На основе данных о содержании общего фосфора ($P_{общ}$) в поверхностном слое отложений и скорости осадконакопления были рассчитаны потоки седиментации фосфора на дно озера для каждой станции отбора проб. Для расчета захоронения фосфора использованы данные о содержании $P_{общ}$ в осадке на глубине 10–15 см от поверхности. Оценка потоков фосфора из донных отложений в воду и внутренней фосфорной нагрузки выполнена по методу, разработанному в Институте озероведения РАН [Игнатьева, 1997, 2002]. Поскольку метод предназначен для оценки нагрузки, формирующейся в стационарных условиях, которые в Псковско-Чудском оз. в силу его мелководности не соблюдаются, данную оценку следует рассматривать как ориентировочную.

Результаты выполненного анализа проб осадков показывают, что в целом для Псковского оз., как водоема более высокого трофического статуса, характерно более высокое содержание общего фосфора ($P_{общ}$) в поверхностном слое (наилке) донных отложений (в среднем в полтора раза), чем для Чудского оз. (соответственно, 0,278–1,788 и 0,717–1,408 мгР/г в.с.н.), при этом концентрации органического фосфора в осадках в целом по озеру одинаковы. Прослеживается закономерная тенденция увеличения содержания фосфора от грубодисперсных к тонкодисперсным осадкам. Исследование вертикального распределения фосфора в колонках донных отложений показало, что в Псковском оз. отмечено более резкое, чем в Чудском оз., снижение содержания общего и неорганического фосфора на глубине 10–15 см в осадке по сравнению с поверхностным слоем (наилком).



а) б)

Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб (а) и распространение структурных типов донных отложений Псковско-Чудского оз. (б)

В табл. 1 представлены значения потоков седиментации и захоронения фосфора на станциях отбора проб. В целом плотность потоков седиментации в Псковском оз. выше, чем в Чудском оз. Наибольшие величины потоков относятся к зонам залегания тонкодисперсных осадков. Плотность потоков захоронения фосфора в тонкодисперсных отложениях примерно одинакова, независимо от района озерной системы.

Таблица 1

Потоки седиментации (S), захоронения (B) и поступления фосфора из донных отложений в воду (J) Псковско-Чудского оз. (мгР/(м^2·сутки)) и соотношение основных потоков на станциях отбора проб

Район озера	Чудское оз.					Псковское оз.				
Номер станции	6	54	10	11	13	39	18	19	20	21
Тип донных отложений	Ил				Алеврит	Алеврит	Ил			
S	1,524	1,091	1,687	3,008	0,958	1,280	2,014	2,301	2,166	3,104
B	1,093	0,986	1,280	1,794	0,850	0,543	1,007	1,114	0,895	1,357
B/S, %	72	90	76	60	89	42	50	48	41	44
J	0,431	0,106	0,406	1,214	0,108	0,738	1,008	1,188	1,270	1,748
J/S, %	28	10	24	40	11	58	50	52	59	56

С учетом пространственного распределения типов осадка подсчитано, что в течение года на дно Псковско-Чудского оз. оседает 1890 т фосфора, из них 1275 т в Чудском оз. и 615 т в Псковском и Теплом оз. (табл. 2). Около 73 % осевшего на дно Чудского оз. фосфора захоранивается в осадке. Соответствующая доля фосфора в Псковском оз. в полтора раза ниже (47 %), т. е. удерживающая способность осадков по отношению к фосфору (B/S) снижается с повышением трофического статуса водоема. В среднем во всей озерной системе захоранивается 65 % седиментировавшего фосфора.

Бóльшая величина убыли фосфора с глубиной в колонках осадков Псковского оз. свидетельствует о более интенсивном его поступлении из осадков в водную массу по сравнению с Чудским оз. Рассчитанные величины потоков фосфора из донных отложений составляют 0,106–1,214 мгР/(м^2·сутки) для Чудского оз. и 0,738–1,748 мгР/(м^2·сутки) для Псковского оз. (см. табл. 1).

Наименьший поток относится к илистым отложениям станции 54 (Чудское оз.), наибольший – к станции 21, расположенной в дельте р. Великой. Обобщение литературных данных, сделанное М.В. Мартыновой [1988], показывает, что в среднем для пресноводных водоемов мезоевтрофного типа величина выделения фосфора со дна составляет десятые доли миллиграмма с квадратного метра в сутки, не превышая 1 мгР/(м^2·сутки). С повышением продуктивности водоема величина потока со дна существенно возрастает.

Таблица 2

Седиментация и захоронение фосфора в донных отложениях Псковско-Чудского оз.

Район озера	Седиментация		Захоронение		B/S, %
	гР/(м$^{-2}$·год)	т/год	гР/(м$^{-2}$·год)	т/год	
Чудское оз.	0,582	1275	0,410	936	73
Псковское и Теплое оз.	0,750	615	0,327	288	47
Все оз.	0,628	1890	0,387	1224	65

Как видно из рис. 2, в целом потоки фосфора из донных отложений Псковского оз. заметно превышают потоки со дна Чудского оз. По мере удаления от устья р. Великой в северном направлении поступление фосфора из донных отложений Псковского оз. имеет тенденцию к снижению.

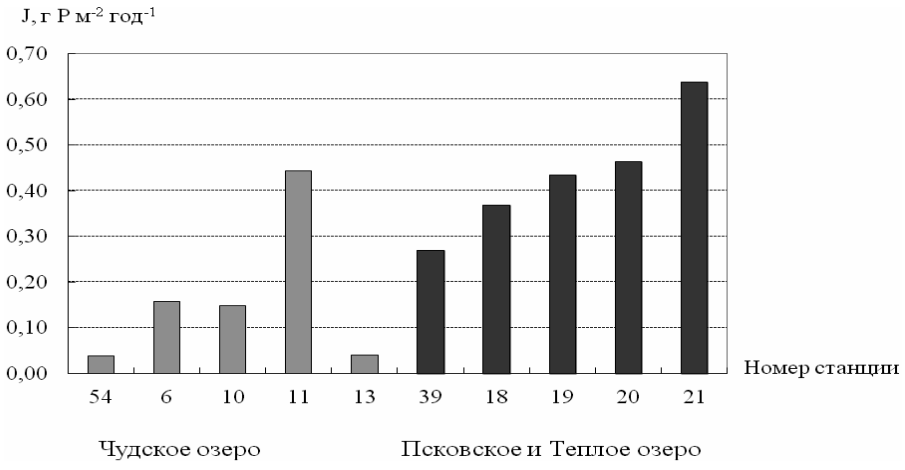


Рис. 2. Распределение потоков фосфора из донных отложений озера вдоль условного продольного разреза с севера на юг

В табл. 3 представлены величины годовых потоков фосфора из различных типов донных отложений и со всей площади дна озера. Как можно заметить, из тонкодисперсных осадков (глинистых, алевритово-глинистых и мелкоалевритовых илов) Чудского оз. в воду поступает в 5 раз больше фосфора, чем из других типов озерных осадков (песков, алевритистых песков, крупноалевритовых илов) – соответственно 0,197 и 0,039 г Р м$^{-2}$ год$^{-1}$. Полученная величина (0,197 гР/(м^2·год)) хорошо согласуется с расчетом потока фосфора из илистых осадков центральной части Чудского оз., приведенным в работе Punning, Kapanen [2009].

Поток фосфора из илистых отложений Псковского оз. (0,419 гР/(м^2·год)) в 2 раза больше соответствующего потока со дна Чудского оз. и в полтора раза больше потока из других типов отложений (0,269 гР/(м^2·год)) Псковского оз. В среднем плотность потока фосфора из донных отложений Псковского оз. втрое выше, чем Чудского оз. (соответственно, 0,460 и 0,155 гР/(м^2·год)). С учетом пространственного распределения типов донных отложений рассчитано, что ежегодно из донных отложений в водную массу Псковско-Чудского оз. поступает 667 т фосфора, причем примерно равное количество

из отложений Чудского оз. (339 т) и Псковского и Теплого озер (328 т). В расчет не включены площади дна озера, занятые мореной, ленточными глинами и торфом, на которых не происходит озерного осадконакопления. Величина внутренней фосфорной нагрузки на данном этапе существования озера составляет 74–80 % от внешней нагрузки.

Анализ результатов работы позволяет сделать следующие выводы:

▪ Содержание и соотношение форм фосфора в донных отложениях Псковско-Чудского оз. определяются главным образом типом осадка и биологической продуктивностью водоема в районе залегания осадка. С ростом степени дисперсности донных отложений содержание всех форм фосфора в них увеличивается. Для Псковского оз. как более высокопродуктивного водоема характерно более высокое содержание общего и неорганического фосфора в поверхностном слое донных отложений (в среднем в полтора раза) по сравнению с Чудским оз.

Таблица 3

Поступление фосфора из донных отложений Псковско-Чудского оз.

Тип донных отложений	Площадь, км^2	J	
		гР/(м^2·год)	т/год
Чудское оз.			
Тонкодисперсные отложения	1605	0,197	316
Другие типы озерных донных отложений	586	0,039	23
Вся площадь озерных донных отложений	2191	0,155	339
Псковское и Теплое оз.			
Тонкодисперсные отложения	712	0,419	299
Другие типы озерных донных отложений	108	0,269	29
Вся площадь озерных донных отложений	820	0,460	328
Псковско-Чудское оз.			
Вся площадь озерных донных отложений	3011	0,221	667

▪ На современном этапе донные отложения Псковско-Чудского оз. играют значимую роль в функционировании экосистемы в качестве источника вторичного поступления фосфора в водную массу. Рассчитанная величина внутренней фосфорной нагрузки на озеро соизмерима с внешней нагрузкой и составляет 43–45 % суммарного годового поступления фосфора в озеро. Плотность потока фосфора из донных отложений Псковского и Теплого озер в 3 раза превосходит соответствующую величину для Чудского оз.

▪ Полученную величину внутренней фосфорной нагрузки (0,221 гР/(м^2·год) или 667 т/год) следует считать ориентировочной. Вероятнее всего, реальная величина выше полученного при данном методе оценки значения, поскольку метод недоучитывает оборачиваемость фосфора и конвективный перенос при ветровом и антропогенном перемешивании. Более точную величину внутренней фосфорной нагрузки можно получить на основе данных натурных наблюдений, выполняемых периодически (например, ежемесячно) в течение годового цикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-05-00702-а.

Литература

Игнатьева Н.В. Фосфор в донных отложениях и фосфорный обмен на границе раздела вода-дно в Ладожском озере: Автореф. дис. … канд. геогр. наук. СПб., 1997. 24 с.

Игнатьева Н.В. Роль донных отложений в круговороте фосфора в озерной экосистеме // Ладожское озеро – прошлое, настоящее, будущее. СПб.: Наука, 2002. С. 148–157.

Кондратьев С.А., Голосов С.Д., Зверев И.С. Моделирование абиотических процессов в системе водосборводоем (на примере Чудско-Псковского озера). СПб.: РАН, 2010. 102 с.

Мартынова М.В. Закономерности процессов накопления, трансформации и выделения со дна водоемов соединений азота и фосфора: Автореф. дис. … докт. геогр. наук. Ростов-на-Дону, 1988. 47 с.

Мартынова М.В., Шмидеберг Н.А. О методах определения различных форм фосфора в донных наносах // Гидрохимические материалы. 1983. Т. 85. С. 49–55.

Šumberova B. Transboundary Water Management on the Future Border of the European Union – Lake Peipsi // Электронный журнал. Budapest, 2003.

Stalnacke P., Vasiliev A., Skakalsky B. et al. Nutrient loads to Lake Peipsi (Environmental monitoring of Lake Peipsi / Chudskoe 1998–99) / Электронный журнал // Jordforsk Report. 2001. N 4/01.

Punning J.-M., Kapanen G. Phosphorus flux in Lake Peipsi sensu stricto, Eastern Europe // Estonian Journal of Ecology. 2009. 58 (1). P. 3–17.

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ И ЛЕГКООКИСЛЯЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОЗЕРЕ ТАЙХУ

Г.Т. Фрумин, Ж.Ж. Хуан
Российский государственный гидрометеорологический университет, Санкт-Петербург
e-mail: gfrumin@mail.ru

Оз. Тайху́ – крупное озеро в дельте р. Янцзы, на границе провинций Цзянсу и Чжэцзян (Китай). Географические координаты озера: 31°10'00" с. ш. и 120°09'00" в. д. (рис. 1). Оз. Тайху соединено со знаменитым Великим китайским каналом. В озере берет начало несколько рек, в том числе Сучжоу-хэ. На озере стоят уникальные известняковые скалы, материал из которых используется китайскими умельцами для украшения традиционных китайских садов в регионе. На Тайху около 90 островов, некоторые из них совсем крошечные (всего несколько метров в длину), а некоторые протянулись на несколько километров. Оз. Тайху – третье по величине пресноводное озеро в Китае после Поянху (объем 25,2 км^3, средняя глубина 8,4 м) и Дунтинху (объем 17,8 км^3, средняя глубина 6,7 м) (табл. 1). Озеро используется для рыболовства (≅ 13696 т/год), навигации и туризма.

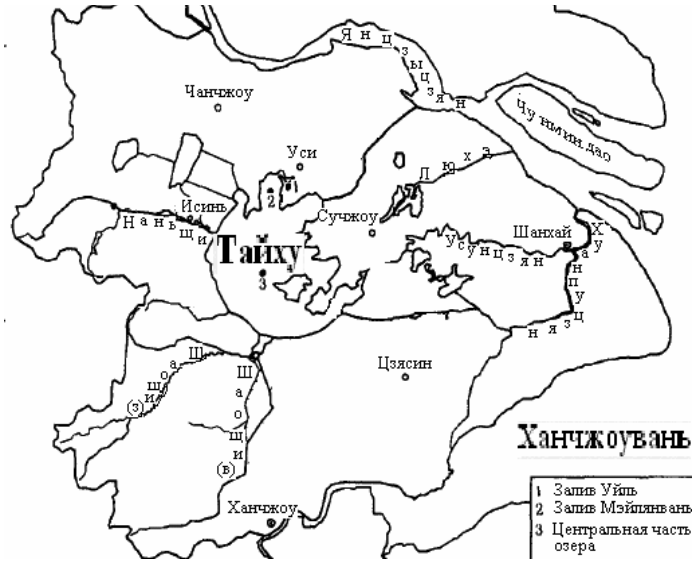


Рис. 1. Схема оз. Тайху и его бассейна

Таблица 1

Физико-географические характеристики оз. Тайху

Характеристика	Величина	Характеристика	Величина
Площадь, км^2	2427,8	Максимальная глубина, м	2,6
Объем, км^3	4,3	Средняя глубина, м	1,9
Длина, км	≅ 60	Время полного водообмена, год	0,79
Ширина, км	≅ 45	Площадь водосбора, км^2	34207,7

Температура воды озера варьирует в широком интервале от минимального значения 2,5 °С в январе до максимального 30,2 °С в августе. По ориентировочным расчетам плотность населения на водосборе примерно 877 чел./км^2, что соответствует численности населения 30 млн человек.

Бассейн оз. Тайху располагается вблизи дельты р. Янцзы, на территории промышленно развитых приморских провинций Цзянсу и Чжэцзян. Города Исин, Сучжоу, Уси, Цзясин и Хучжоу составляют основные промышленные и сельскохозяйственные зоны вокруг озера. Промышленные сточные воды, поступающие в озеро, содержат химические соединения текстильной, фармацевтической,

металлургической, пищевой и целлюлозно-бумажной отраслей народного хозяйства. Наряду с ними в озеро поступают соединения азота и фосфора, содержащиеся в коммунально-бытовых и сельскохозяйственных сточных водах. В результате в озере накапливается значительное количество загрязняющих и биогенных веществ. Таким образом, основные экологические проблемы оз. Тайху – это токсикофикация и евтрофирование.

Цель исследования заключалась в анализе межгодовой динамики содержания в озере легкоокисляемых органических соединений за период с 1990 по 2011 г. и анализе межгодовой динамики содержания в озере биогенных элементов (фосфора общего и азота общего) с 1985 по 2011 г. Первичные данные для анализа были заимствованы из различных литературных источников, в основном из материалов Hydrological Monitoring Center in Wuxi. Для оценки степени загрязненности озера легкоокисляемыми органическими соединениями была использована классификация, приведенная в табл. 2.

Таблица 2

Величины БПК$_5$ в водоемах с различной степенью загрязненности

Классы водоемов	БПК$_5$, мгО$_2$/л	Классы водоемов	БПК$_5$, мгО$_2$/л
Очень чистые	0,5–1,0	Загрязненные	3,0–3,9
Чистые	1,1–1,9	Грязные	4,0–10,0
Умеренно загрязненные	2,0–2,9	Очень грязные	>10

Анализ показал наличие тренда увеличения содержания легкоокисляемых органических соединений в озере с 1990 по 2011 г. (рис. 2). Как следует из приведенных данных, по величине БПК$_5$ в период 1990–1993 гг. озеро характеризуется как чистое, в период 1994–1997 гг. – как умеренно загрязненное, а в последующие годы – как загрязненное. Кроме того, с 1994 г. величина БПК$_5$ превышает принятый в России норматив (2 мгО$_2$/л).

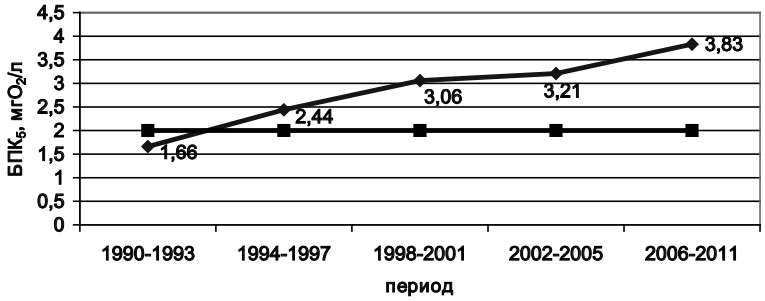


Рис. 2. Динамика содержания легкоокисляемых органических соединений в оз. Тайху (прямая линия – нормативная величина БПК$_5$, принятая в России)

Содержание фосфора общего (TP) варьировало в широких пределах от 35,4 мкг/л (среднее за период 1985–1989 гг.) до 93,6 мкг/л (среднее за период 1995–1999 гг.) (рис. 3).

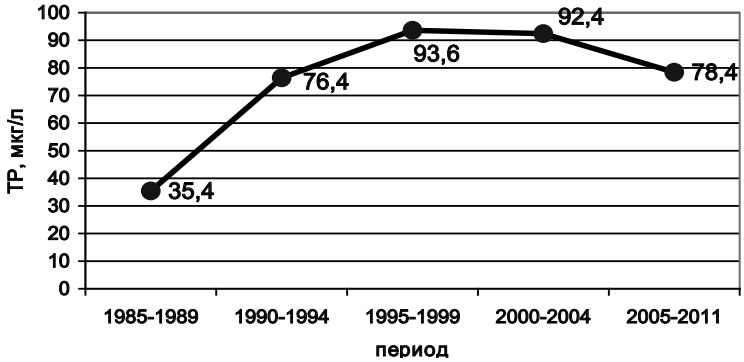


Рис. 3. Динамика содержания общего фосфора в оз. Тайху

Приведенные данные свидетельствуют о том, что с 1985 по 2000 г. среднее содержание общего фосфора возрастало, а с 2000 г. – несколько снижалось.

Содержание азота общего (TN) варьировало в весьма широких пределах от 1114 мкг/л (среднее за период 1985–1989 гг.) до 3748 мкг/л (среднее за период 2005– 2011 гг.). При этом установлена отчетливая тенденция повышения концентраций азота общего в озере (рис. 4).

Согласно [Forsberg, 1979] по соотношению минеральных форм азота ($N_{мин}$) и фосфора ($P_{мин}$) можно оценивать лимитирующее влияние азота и фосфора на развитие водорослей. При $N_{мин} : P_{мин} < 10$ лимитантом первичной продукции в водоеме является азот. При $10 \leq N_{мин} : P_{мин} < 17$ имеет место одновременное лимитирование биосинтеза азотом и фосфором. При $N_{мин} : P_{мин} \geq 17$ развитие водорослей лимитируется фосфором.

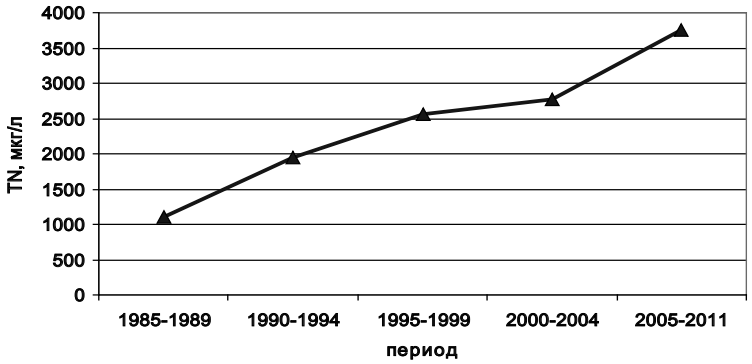


Рис. 4. Динамика содержания азота общего в оз. Тайху

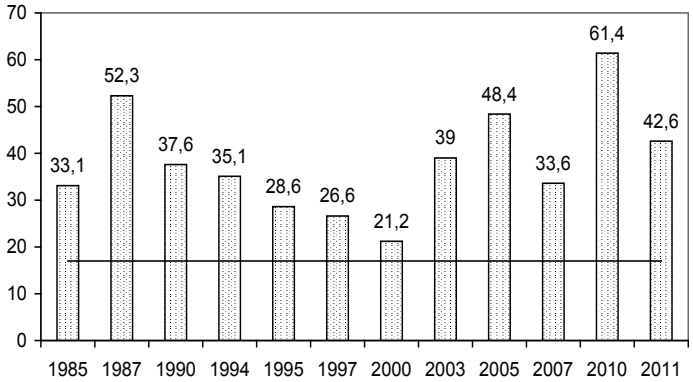


Рис. 5. Соотношение минеральных форм азота и фосфора в оз. Тайху

С учетом изложенного был проведен выборочный анализ данного соотношения, показавший, что в оз. Тайху лимитантом первичной продукции является фосфор, так как во всех рассмотренных случаях соотношение концентраций минеральных форм азота к концентрациям минерального фосфора больше 17 (рис. 5).

Литература

Фрумин Г.Т., Хуан Ж.Ж. Динамика трофического состояния озера Тайху // Учен. зап. РГГМУ. 2011. № 21. С. 32–37.

Хуан Ж.Ж., Фрумин Г.Т. Трофическое состояние пресноводных озер Китая // Учен. зап. РГГМУ. 2011. № 19. С. 14–20.

Forsberg C. Die physiologischen Grundlagen der Gewassereutrophierung // Z. Wasser- und Abwasser Forsch. 1979. Bd. 2, H. 2.

Xiangcan Jin. Lakes in China – Research of their Environment. Volume one. China Ocean Press, 1995. 585 p.

ВОДОХРАНИЛИЩА И РЕКИ

СЕЗОННЫЕ АСПЕКТЫ СОДЕРЖАНИЯ И ДИНАМИКИ НЕКОТОРЫХ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

П.Н. Линник[1], Я.С. Иванечко[1], Р.П. Линник[2]
[1] Институт гидробиологии НАН Украины, Киев
e-mail: peter-linnik@ukr.net
[2] Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев
e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua

Органические вещества (ОВ) поверхностных вод играют чрезвычайно важную роль в формировании качества водной среды разнотипных водных объектов, участвуя в разнообразных физико-химических и биохимических процессах, направленность и интенсивность которых определяется в значительной степени их составом и содержанием. Они являются источником многих питательных веществ, а также оказывают существенное влияние на биодоступность металлов и биогенных элементов в водных экосистемах. В наибольшей мере это касается гумусовых веществ (ГВ), которые определяют пути миграции металлов и органических ксенобиотиков и влияют на их распределение между абиотическими компонентами водных экосистем. Важная функция этих природных органических кислот заключается также в снижении токсичности как неорганических, так и органических экотоксикантов вследствие образования комплексных соединений или аддуктов.

Состав и концентрация ОВ в поверхностных водах определяются совокупностью многих, часто различных по своей природе и скорости, процессов. К важнейшим из них принадлежат прижизненные и посмертные выделения гидробионтов, а также поступления с атмосферными осадками, с поверхностным стоком вследствие взаимодействия атмосферных осадков с почвами и растительным покровом на поверхности водосбора, из других водоемов, болот и торфяников, с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. ОВ поверхностных вод характеризуются чрезвычайным разнообразием и различными химическими свойствами. Это и сложные высокомолекулярные вещества, к которым относятся белки и полисахариды, и более простые соединения, например, метан, формальдегид, низшие жирные кислоты, амины и некоторые другие. Структура и свойства многих из них изучены в достаточной степени, однако имеются и такие, химическая природа которых еще и в настоящее время полностью не установлена. К ним относятся прежде всего гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), ряд веществ так называемого «бесцветного гумуса» и некоторые другие соединения, в частности, продукты метаболизма гидробионтов.

Исследования ОВ поверхностных вод часто ограничиваются определением некоторых интегральных их характеристик, таких как перманганатная (ПО) и бихроматная окисляемость (БО), цветность воды, биохимическое потребление кислорода ($БПК_5$) и некоторых других, которые дают лишь общее представление об ОВ в том или ином водном объекте. Определяют также концентрацию углерода органических соединений ($С_{орг}$) с использованием анализаторов или же рассчитывают ее на основании данных о БО. Исследования компонентного состава ОВ проводятся в меньшей степени из-за трудоемкости соответствующих методик. Значительное внимание уделяется исследованию загрязняющих органических веществ вследствие негативного их влияния на растительный и животный мир водоемов.

В бывшем Советском Союзе проводились широкие исследования ОВ в разнотипных водных объектах. При этом уделялось внимание изучению не только обобщенных характеристик ОВ, но и их отдельных групп и классов [Семенов, 1971; Скопинцев, Гончарова и др., 1987]. В Украине подобные исследования были начаты в конце 50-х – начале 60-х гг. прошлого столетия. Их результаты были обобщены в ряде монографических работ [Майстренко, 1965]. В настоящее время продолжается изучение отдельных групп ОВ, в частности ГВ, углеводов, белковоподобных соединений. Среди ОВ поверхностных вод на первом месте по изученности находятся ГВ как наиболее распространенная группа ОВ.

В настоящем сообщении обобщены результаты исследований отдельных групп органических веществ в разнотипных водных объектах Украины, в частности в водохранилищах Днепра [Linnik, Vasilchuk, 2005], некоторых реках и озерах, находящихся в различных физико-географических зонах и характеризующихся различным уровнем евтрофирования.

Материал и методы исследования. Пробы воды отбирали из поверхностного слоя на глубине 0,3–0,5 м и подвергали мембранной фильтрации, используя фильтры «Synpor» с диаметром пор 0,4 мкм (Чехия). Фильтраты объемом 0,5–1,0 дм^3 последовательно пропускали через колонки с целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) для разделения ОВ на кислотную, осно́вную и нейтральную группы в соответствии с методикой [Сироткина, 1977]. Первая из них включает преимущественно ГВ, вторая – главным образом белковые соединения, а третья – в основном углеводы. Молекулярно-массовое распределение веществ в каждой из групп исследовали методом гель-хроматографии, для чего использовали стеклянные колонки, заполненные гелями HW-50F и HW-55F (Япония). Предварительно колонки калибровали с помощью веществ с известной молекулярной массой: полиэтиленгликолей (1,0; 2,0; 15,0 и 20,0 кДа) и белков (альбумин из человеческой сыворотки; ≈ 67,0 кДа и инсулин; ≈ 6,0 кДа). Спектры поглощения и флуоресценции растворов ГВ во фракциях после гель-хроматографичекого разделения регистрировали с помощью спектрофотометра Unico UV 2800 и люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS-55. Концентрацию ГВ находили по соответствующим калибровочным графикам. Для определения концентрации углеводов и белковоподобных веществ (БПВ) применяли методики фотометрического анализа [Дебейко и др., 1973; Руководство..., 1977].

Результаты исследований и их обсуждение. Ниже (рис. 1) приведены средние величины содержания гумусовых веществ, углеводов и БПВ в воде исследованных рек и водоемов. Среди водохранилищ днепровского каскада наибольшим содержанием ГВ характеризуется Киевское водохранилище, поскольку его питание происходит за счет высокоцветных вод р. Припяти и верхнего участка Днепра. По мере продвижения на юг концентрация ГВ снижается и достигает наименьших величин в замыкающем каскад Каховском водохранилище. В речных водах Украины содержание ГВ отличается на порядки величин. Наибольшие величины концентрации этой группы органических веществ обнаружены в воде рек бассейна Припяти (они не рассматриваются в этом сообщении), что связано с влиянием болотных вод на формирование ОВ. Для сравнительной характеристики содержания ГВ в речных водах нами изучены некоторые малые и средние реки, в частности р. Серет – левосторонний приток р. Днестр, верхняя часть р. Южный Буг, а также реки Десна и Рось, впадающие соответственно в Каневское и Кременчугское водохранилища. Среди исследованных рек Десна характеризуется наибольшей концентрацией ГВ (почти 14,0 мг/л), а в воде р. Серет их содержание наименьшее (в среднем около 4,5 мг/л). Примерно такое же содержание ГВ характерно и для Тернопольского водохранилища, размещенного на р. Серет. В озерах Шацкой группы, находящихся на территории Волынской области Украины, концентрация ГВ выше, что объясняется влиянием поверхностного стока из заболоченной местности.

Содержание углеводов в водных объектах всецело зависит от интенсивности развития фитопланктона и уровня зарастания их высшей водной растительностью, а также от условий разложения остатков водорослевых и растительных организмов. В водохранилищах Днепра средние величины концентрации углеводов не выходят за пределы 0,7–1,2 мг/л. Несколько выше они в воде рек Десны и Роси (1,8–2,0 мг/л), а также в Тернопольском водохранилище (почти 1,7 мг/л) и Шацких озерах (1,3–1,5 мг/л).

Среди исследованных групп ОВ наименьшим содержанием в поверхностных водах характеризуются БПВ. Их концентрация также связана с интенсивностью развития биотической компоненты. В водохранилищах Днепра среднегодовое содержание белковых соединений достигает 0,6–0,7 мг/л. Оно существенно выше, чем в других исследованных нами водных объектах. Наименьшие концентрации БПВ обнаружены в речных водах (0,11–0,24 мг/л), в озерных они несколько выше – 0,24–0,36 мг/л (см. рис. 1).

Наибольшие концентрации ГВ в воде верхних водохранилищ Днепра (Киевское и Каневское) наблюдаются в пик весеннего половодья (март–май), что обусловлено поступлением высокоцветных вод со стоком питающих рек, в частности р. Припяти (рис. 2, а).

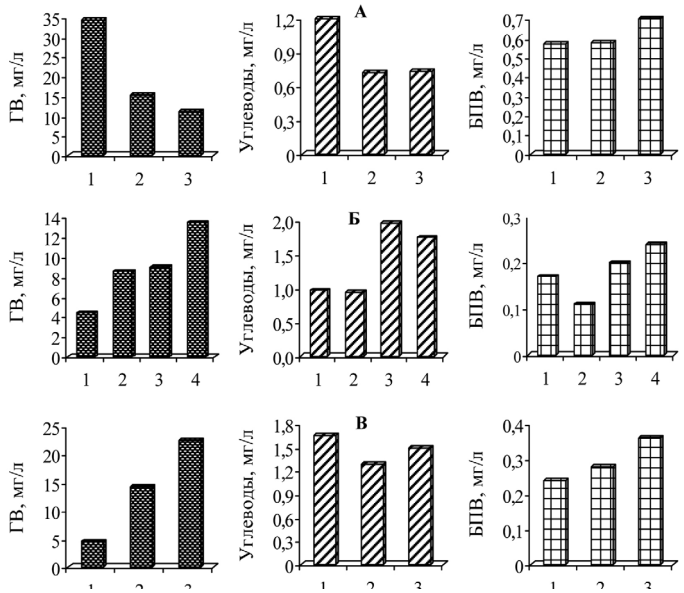


Рис. 1. Средние величины содержания ГВ, углеводов и БПВ в воде некоторых водных объектов Украины:

А: водохранилища Днепра – Киевское (1), Кременчугское (2) и Каховское (3); **Б:** реки – Серет (1), Южный Буг (2), Рось (3) и Десна (4); **В:** Тернопольское водохранилище (1) и озера Шацкой группы – Черное (2) и Люцимир (3)

В нижних водохранилищах повышение содержания ГВ происходит в летний период, что связано с задержкой поступления вод, обогащенных гумусовыми кислотами, с вышерасположенных водохранилищ. Весеннее повышение концентрации ГВ характерно для многих других водных объектов (например, для р. Десны). Увеличение содержания этой группы ОВ наблюдается также в весенне-летний и летне-осенний периоды, в чем можно убедиться на примере оз. Черного и р. Южный Буг (рис. 2, б, в).

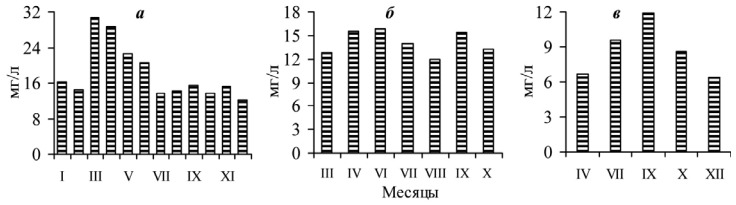


Рис. 2. Сезонная динамика содержания ГВ в воде Киевского водохранилища (а) [Linnik, Vasilchuk, 2005], оз. Черного (б) и р. Южный Буг (в)

Сезонная динамика содержания углеводов в исследованных нами водных объектах характеризуется чаще всего его существенным возрастанием в весенне-летний период, а иногда оно длится до конца осени (рис. 3), что обусловлено их выделением развивающимся фитопланктоном, а также разложением остатков водорослевых и растительных организмов. Сезонные изменения концентрации углеводов зависят также от целого ряда других процессов, протекающих в водном объекте, особенно от жизнедеятельности бактерий в летний период.

Концентрация БПВ также меняется посезонно. Максимум их содержания приходится на весенне-летний период, что подтверждает его связь с биотической компонентой (рис. 4). Это группа нестойких органических веществ, подвергающихся деструкции под воздействием различных факторов. Внеклеточные гидролитические ферменты животного, водорослевого и бактериального происхождения способствуют расщеплению белков с образованием пептидов и аминокислот, которые в дальнейшем включаются в метаболизм водных организмов того же самого водоема.

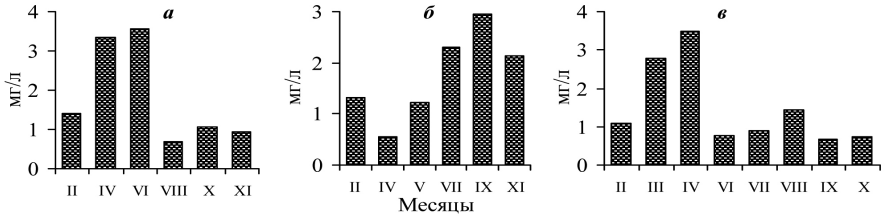


Рис. 3. Сезонные изменения концентрации углеводов в воде Тернопольского водохранилища (а), устья р. Десны (б) и оз. Люцимир (в)

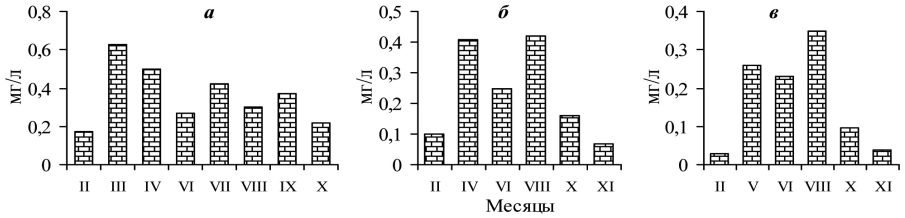


Рис. 4. Сезонные изменения концентрации белковоподобных веществ в воде оз. Люцимир (а), Тернопольского водохранилища (б) и р. Серет (в)

Результаты исследования молекулярно-массового распределения ГВ показали, что в их составе находятся различные соединения (рис. 5). По результатам спектрофотометрического определения концентрации ГВ во фракциях после гель-хроматографического их разделения установлено, что доля веществ с молекулярной массой более 5,0 кДа составляла от 43,5 до 59,6 %. По данным флуоресцентного исследования доля указанных соединений оказалась ниже – от 29,8 до 41,0 %. Бóльшую часть составляли вещества с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. По всей видимости, различные по молекулярной массе фракции ГВ обладают различными флуоресцентными свойствами.

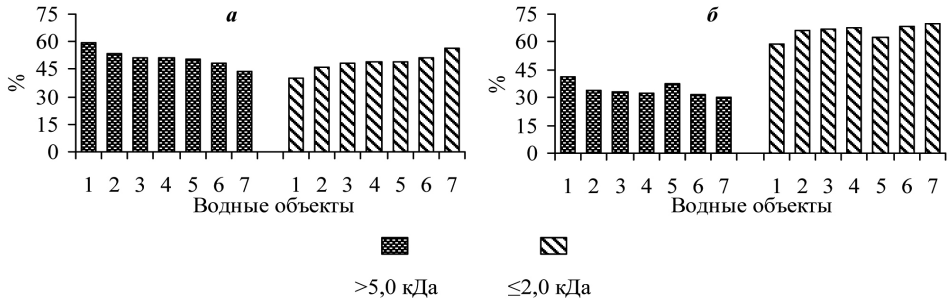


Рис. 5. Соотношение различных по молекулярной массе фракций ГВ в водных объектах по результатам спектрофотометрического (а) и флуоресцентного (б) определения их концентрации (усредненные данные):

1 – оз. Черное, 2 – оз. Люцимир, 3 – Тернопольское водохранилище, 4 – р. Десна, 5 – р. Рось, 6 – р. Южный Буг, 7 – р. Серет

В составе углеводов и БПВ находились соединения как относительно низкомолекулярные (несколько кДа), так и высокомолекулярные (несколько десятков кДа). Однако доля веществ с молекулярной массой менее 5,0 кДа в составе углеводов составляла в среднем около 30–40 %, а в составе белковых соединений – 40–60 %. Соотношение различных по молекулярной массе соединений в обеих группах растворенных ОВ меняется посезонно, что обусловлено их трансформацией под воздействием биотических и абиотических факторов водной среды.

Выводы. Среди ОВ поверхностных вод доминируют ГВ независимо от физико-географического расположения водных объектов и их трофического уровня. Доля ГВ в общем балансе ОВ в исследованных водных объектах составляет от 50 до 80 %. Чаще всего максимальное содержание ГВ приходится на пик весеннего половодья, хотя увеличение их концентрации возможно также в летне-

осенний период. Концентрация углеводов в поверхностных водных объектах зависит от интенсивности развития фитопланктона и высшей водной растительности. Значительные их количества поступают в воду за счет прижизненных выделений водорослей и разложения остатков растительных организмов в придонных слоях водоемов. Увеличение концентрации этой группы ОВ приходится на весенне-летний и летне-осенний периоды. Содержание БПВ также определяется развитием и уровнем жизнедеятельности биотической компоненты. Максимальные их концентрации характерны для весенне-летнего периода.

Литература

Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванец Б.И. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах // Гидробиол. журн. 1973. Т. 9, № 6. С. 109–113.

Майстренко Ю.Г. Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины. Киев: Наукова Думка, 1965. 240 с.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 542 с.

Семенов А.Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза: Автореф. дис. …докт. хим. наук. Новочеркасск, 1971. 41 с.

Сироткина И.С. Систематические схемы анализа органических веществ природных вод // Методы анализа природных и сточных вод: Проблемы аналитической химии. Т. 5. М.: Наука, 1977. С. 196–203.

Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии: Сб. науч. тр. 1987. С. 95–117.

Linnik P.N., Vasilchuk T.A. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice (I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn, Eds.). NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. Dordrecht: Springer, 2005. Vol. 52. P. 135–154.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЕВТРОФИРОВАНИЯ ВОДОХРАНИЛИЩ СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ ВОЛГИ ПРИ АНОМАЛЬНЫХ ПОГОДНЫХ УСЛОВИЯХ

В.А. Селезнев, А.В. Селезнева

Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти

e-mail: seleznev53@mail.ru

Проблема антропогенного евтрофирования, обусловленная возрастанием фосфорной нагрузки в условиях слабой динамики водных масс водохранилищ, вызывает обоснованную тревогу [Биологическая…, 1984; Селезнев, Селезнева, 2011]. Последствия евтрофирования – это бурное «цветение» синезеленых водорослей с последующим ухудшением качества воды водохранилищ. При возникновении аномальных погодных условий (повышение температуры и уменьшение осадков) наблюдается интенсификация евтрофирования водохранилищ.

По данным Всемирной метеорологической организации 2010 г. стал одним из самых жарких за всю историю метеонаблюдений. В бассейне Средней и Нижней Волги за 120 лет наблюдений не было зафиксировано ни одного случая столь долгого существования антициклона, способствовавшего возникновению аномальных погодных условий. В летний период температура воздуха была выше, а осадки ниже нормы.

Для оценки изменений в маловодном 2010 г., связанных с аномальными погодными условиями, в качестве критерия выбран смежный 2009 г., который характеризуется средней водностью. По сравнению с 2009 г. среднегодовой расход волжской воды в 2010 г. в створе Жигулевской плотины уменьшился с 7,5 до 6,2 тыс. м^3/с. А вот в августе расход воды катастрофически сократился более чем в 3 раза – с 6,3 до 2,1 тыс. м^3/с (табл. 1).

Таблица 1

Расходы волжской воды в створе Жигулевской ГЭС, тыс. м^3/с

Год	Месяц											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2009	7,4	6,9	5,5	12,2	16,3	6,7	6,0	6,3	5,6	5,5	5,1	5,8
2010	5,8	5,7	5,1	7,9	17,9	7,3	5,3	2,1	4,4	4,2	4,1	4,5

По сравнению с 2009 г. температура волжской воды в 2010 г. существенно отличалась (табл. 2). С мая по октябрь 2010 г. температура воды была существенно выше. Максимальная температура наблюдалась в июле в период массового развития водорослей и составила 23,8 °С в русловой части Саратовского водохранилища в створе Жигулевской плотины.

Таблица 2

Температура волжской воды в створе Жигулевской ГЭС, °С

Год	Месяц											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2009	0,1	0,1	0,2	1,5	8,5	17,4	21,0	20,1	18,0	7,0	4,1	0,2
2010	0,1	0,1	0,2	1,2	10,2	20,4	23,5	21,2	18,4	8,4	4,2	0,2

Наблюдения за качеством воды проводились лабораторией мониторинга водных объектов ИЭВБ РАН на стационарном пункте, расположенном на Саратовском водохранилище в районе Жигулевской плотины. Отбор проб воды осуществлялся 1 раз в месяц по следующим показателям: температура (Т), pH, биохимическое потребление кислорода ($БПК_5$), растворенный кислород (O_2), биогенные вещества и хлорофилл «a», «b», «c». Хлорофиллы предназначались для оценки биомассы водорослей различных таксономических групп водорослей. Хлорофилл «a» содержится во всех группах водорослей. Хлорофилл «b» указывает на развитие зеленых и синезеленых водорослей, а хлорофилл «c» встречается у диатомовых водорослей.

Учитывая неоднородности, обусловленные суточным и недельным режимом работы Жигулевской ГЭС, пробы воды отбирались только в будние дни в интервале 10–11 часов и доставлялись автотранспортом в течение 40 минут в аккредитованную лабораторию, имеющую лицензию Росгидромета. Анализ проб воды осуществлялся в соответствии с действующими нормативными документами.

Результаты наблюдений показывают, что в 2010 г. были созданы наиболее благоприятные условия для массового развития синезеленых водорослей за счет повышения температуры воды и снижении динамики водных масс. В 2010 г. по сравнению с 2009 г. содержание хлорофилла «a» в воде увеличилось (табл. 3) в июне – с 2,67 до 4,85 мг/м^3 (1,8 раза!), в июле – с 2,82 до 8,56 мг/м^3, (3,0 раза!), в августе – с 1,68 до 6,62 мг/м^3 (3,9 раза!).

Таблица 3

Содержание хлорофилла в волжской воде в створе Жигулевской плотины, мг/м^3

Месяц	Хлорофилл «a»		Хлорофилл «b»		Хлорофилл «c»	
	2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.
Январь	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Февраль	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Март	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Апрель	1,04	1,51	0,05	н/о	0,21	н/о
Май	0,76	2,31	0,38	0,04	0,64	0,82
Июнь	2,67	4,85	0,59	н/о	1,00	1,09
Июль	2,82	8,56	0,56	н/о	1,10	1,04
Август	1,68	6,62	0,84	н/о	1,54	1,43
Сентябрь	0,69	3,24	0,18	0,15	0,44	1,03
Октябрь	0,75	1,60	0,96	0,60	2,30	1,17
Ноябрь	0,30	0,95	0,73	0,68	1,11	1,28
Декабрь	0,44	0,85	н/о	0,74	0,02	1,25

Примечание. н/о – не обнаружено.

Величина и характер сезонной изменчивости содержания нитратов и фосфатов в воде водохранилищ во многом зависят от степени массового развития синезеленых водорослей. «Цветение» воды становится наиболее значимым фактором формирования качества вод (табл. 4).

Таблица 4

Характеристика качества волжской воды в створе Жигулевской плотины

Месяц	2009 г.				2010 г.			
	NO_3^-, мгN/л	$P_{мин}$ мг/л	O_2, мгO_2/л	БПК$_5$, мг O_2/л	NO_3^-, мгN/л	$P_{мин}$, мг/л	O_2, мгO_2/л	БПК$_5$, мгO_2/л
Январь	0,70	0,062	12,9	0,5	0,42	0,079	12,2	0,7
Февраль	0,94	0,058	11,9	0,6	0,42	0,064	10,6	0,6
Март	1,20	0,052	10,0	0,7	0,52	0,067	10,0	0,7
Апрель	1,10	0,053	9,3	0,8	0,58	0,057	9,8	0,7
Май	0,92	0,050	9,0	0,9	0,47	0,046	10,2	1,1
Июнь	0,58	0,046	8,8	1,4	0,20	0,020	8,6	1,5
Июль	0,50	0,040	8,0	1,6	0,11	0,010	6,4	2,1
Август	1,10	0,052	6,5	1,5	0,12	0,049	4,8	2,1
Сентябрь	0,12	0,017	7,5	1,1	0,30	0,092	6,6	1,7
Октябрь	0,12	0,096	9,1	0,7	0,31	0,099	10,1	0,7
Ноябрь	0,20	0,100	11,1	0,7	0,30	0,101	11,3	0,7
Декабрь	0,26	0,092	12,6	0,6	0,31	0,105	12,4	0,6

Весной с повышением температуры наблюдается рост нитратов. Наибольшая концентрация наблюдается в апреле – мае в период весеннего половодья. В течение лета концентрация нитратов резко снижается до минимальных значений, а зимой постепенно увеличивается. Из-за массового развития синезеленых водорослей концентрация нитратов в июле 2009 г. упала до 0,50 мгN/л, а в июле 2010 г. – до 0,11 мгN/л.

У фосфатов наибольшая концентрация наблюдается в зимний период. Летом концентрация резко падает и в июле наблюдается минимальное значение 0,040 мгP/л (2009 г.) и 0,010 мгP/л (2010 г.). Это объясняется большим потреблением фосфора водорослями в период их массового развития. К концу осени концентрация фосфатов увеличивается, и максимум приходится на начало зимы.

Таким образом, проведенные наблюдения в русловой части Саратовского водохранилища показывают, что в результате активного потребления водорослями нитратов и фосфатов их концентрация в воде водохранилища в летний период резко снижается. При этом содержание фосфатов становится незначительным, в то время как концентрация нитратов остается достаточно высокой. Можно предположить, что в пойменных частях водохранилища, где численность и биомасса фитопланктона намного больше, чем в русле, концентрация фосфатов будет приближаться к нулю. Следовательно, содержание фосфатов в воде водохранилища является сдерживающим фактором развития синезеленых водорослей в летний период.

Из табл. 4 видно, что «цветение» обусловливает ухудшение качества воды: уменьшается концентрация растворенного кислорода и увеличивается органическое загрязнение. В августе 2009 г. концентрация растворенного кислорода уменьшилась до 6,5 мгO_2/л, а в августе 2010 г. – до критического уровня и составила 4,8 мгO_2/л. Концентрация органических веществ (по БПК$_5$) в июле 2009 г. достигла 1,6 мгO_2/л, а в июле 2010 г. – превысила ПДК и составила 2,1 мгO_2/л.

Следовательно, в маловодный и жаркий 2010 г. качество воды ухудшилось по сравнению с 2009 г. из-за возникновения благоприятных условий для массового развития синезеленых водорослей. Совершенно очевидно, что в условиях глобального потепления климата проблема антропогенного эвтрофирования будет усиливаться.

Существуют механические, химические и биологические методы борьбы с «цветением» воды [«Цветение» воды, 1968; Хрисанов, Осипов, 1993], однако все они ограничены во времени и пространстве и малоэффективны в условиях крупных водохранилищ Волги (Куйбышевское, Саратовское и Волгоградское водохранилища). Перечисленные методы направлены на борьбу с последствиями антропогенного эвтрофирования водоемов, а не на причины, его вызывающие. На наш взгляд, необходима разработка превентивных методов борьбы с «цветением» воды.

Одна из главных причин нарушения нормального функционирования водных экосистем и ухудшения качества вод – несовершенство системы нормирования антропогенной нагрузки. В частности, в качестве критериев нормирования применяются одинаковые для всей территории России предельно допустимые концентрации (ПДК), которые зависят только от вида водопользования и не учитывают региональных особенностей формирования природных вод. В результате устанавливаются ошибочные приоритеты управления антропогенной нагрузкой.

В настоящее время расчет норматива допустимого сброса (НДС) загрязняющих веществ в водные объекты осуществляется по формуле:

$$НДС_i = q * C_{ДСi}, \quad (1)$$

где q – расчетный расход сточных вод; $C_{ДСi}$ – допустимая концентрация i-го вещества, которая может быть допущена в сточных водах.

Величина $C_{ДСi}$ определяется следующим образом:

$$C_{ДСi} = N * (ПДК_i – C_{ФОНi}) + C_{ФОНi}, \quad (2)$$

где N – кратность общего разбавления сточных вод в водном объекте; $ПДК_i$ – предельно допустимая концентрация i-го вещества; $C_{ФОНi}$ – фоновая концентрация i-го вещества.

Для обоснованного регулирования антропогенной нагрузкой предлагается в формуле (2) заменить $ПДК_i$ на региональные допустимые концентрации ($РДК_i$) для веществ двойного (природного и антропогенного) происхождения, а значение $C_{ФОНi}$ на $C_{СРi}$.

$РДК_i$ предлагается рассчитывать для бассейна или водохозяйственного участка по формуле:

$$РДК_i = (C_{СРi} + \sigma i \cdot t_{St} / n^{1/2}) – \Delta c_i, \quad (3)$$

где $C_{СРi}$ – средняя концентрация вещества в фоновом створе; t_{St} – коэффициент Стьюдента; n – число данных; σ_i – среднеквадратичное отклонение, Δc_i – антропогенная составляющая концентрации вещества определяется по формуле:

$$\Delta č_i = M_{СВi}/Q, \quad (4)$$

где $M_{СВi}$ – масса вещества, поступающая ежегодно в водохранилище в составе сточных; Q – годовой сток водохранилища. Для водных объектов с незначительной антропогенной нагрузкой $\Delta č_i$ приравнивается к нулю.

Концепция регионального экологического нормирования основывается на следующих положениях:

– антропогенное воздействие не должно приводить к нарушению экологического состояния водных объектов и ухудшению качества вод;

– в каждом отдельно взятом бассейне или его части (водохозяйственный участок) формируется особенный состав воды, свойственный данной водосборной территории и зависящий от природно-климатических условий;

– разработка и внедрение региональных допустимых концентраций направлено на сохранение и восстановление благоприятной среды обитания гидробионтов и нормальное функционирование экосистем;

– расчет региональных допустимых концентраций осуществляется на основе систематических данных наблюдений в различные экологические сезоны;

– региональные допустимые концентрации характеризуются сезонной изменчивостью.

В ИЭВБ РАН региональные допустимые концентрации (РДК) разработаны для Саратовского водохранилища [Селезнева, 2007]. Исходной информацией для расчета послужили данные систематических (ежемесячных) наблюдений в 2006–2010 гг. Пункт наблюдений расположен на правом берегу водохранилища ниже по течению от Жигулевской ГЭС.

Сравнение рассчитанных РДК с действующими ПДК по четырем загрязняющим веществам показывает, что для нитратов и фосфатов региональные критерии нормирования более «жесткие», а для меди и цинка – более «мягкие» по отношению к ПДК (табл. 5).

Таблица 5

Сравнение РДК и ПДК для Саратовского водохранилища

Вещество	Обозначение	РДК по гидрологическим сезонам			$ПДК_{рыбхоз}$
		Летне-осенняя межень	Зимняя межень	Весеннее половодье	
Нитраты	мгN/л	0,34	0,79	0,98	9,1
Фосфаты	мгP/л	0,07	0,08	0,05	0,2
Медь	мг/л	0,0043	0,0045	0,0099	0,001
Цинк	мг/л	0,0171	0,014	0,0141	0,01

Примечание. $ПДК_{рыбхоз}$ – для водоемов рыбохозяйственного назначения.

Разработка и внедрение РДК позволит исправить ситуацию, когда ПДК, с одной стороны, необоснованно завышены (нитраты и фосфаты), а с другой – занижены (медь и цинк) и не могут быть соблюдены в силу естественных причин, обусловленных природными особенностями водных объектов.

Результаты расчета НДС по действующей методике (с учетом ПДК) и по новой методике (с учетом РДК) показывают (табл. 6), что нормирование с учетом региональных допустимых концентраций является более обоснованным с позиций экологии и экономики природопользования.

Таблица 6

Результаты расчетов по действующей и новой методикам

Вещество	$C_{СВi}$	Действующая методика			Новая методика		
		$ПДК_i$	$C_{ФОНi}$	$C_{ДСi}$	$РДК_i$	$C_{СРi}$	$C_{ДСi}$
Фосфаты (по P)	3,0	0,2	0,07	1,56	0,07	0,06	0,17
Нитраты (по N)	16,1	9,1	0,25	5,08	0,25	0,20	0,77
Медь	0,015	0,001	0,005	0,0002	0,005	0,004	0,0015
Цинк	0,04	0,01	0,02	0,0013	0,02	0,013	0,01

Примечание. $C_{СВi}$ – концентрация сточных вод.

Совершенно очевидно, что внедрение региональных критериев нормирования позволит снизить биогенную нагрузку и уменьшить негативные последствия, связанные с «цветением» воды и ухудшением ее качества.

Литература

Биологическая продуктивность и качество воды Волги и ее водохранилищ. М.: Наука, 1984. 237 с.

Селезнева А.В. Экологическое нормирование антропогенной нагрузки на водные объекты. Самара, 2007. 107 с.

Селезнев В.А., Селезнева А.В. Опыт экологического нормирования качества воды в бассейне Средней и Нижней Волги // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13, № 5. С. 26–31.

«Цветение» воды. Киев: Изд-во Наукова Думка, 1968. 384 с.

Хрисанов Н.И., Осипов Г.К. Управление эвтрофированием водоемов. СПб.: Гидрометеоиздат, 1993. 278 с.

ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ ПЛАНКТОНА И ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ ВОЛГИ

Н.М. Минеева

Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина, Борок, Россия

e-mail: mineeva@ibiw.yaroslavl.ru

Основным источником автохтонного органического вещества (ОВ) в крупных водоемах является фотосинтез планктонных водорослей. С продуцированием ОВ неразрывно связано его биологическое окисление или деструкция – одно из ключевых звеньев круговорота ОВ в воде и донных отложениях, осуществляющих трансформацию вещества и энергии. Наша работа посвящена анализу процессов продуцирования и окисления ОВ в каскаде водохранилищ Волги. Интенсивность фотосинтеза (P_{max})

и деструкции (D) определяли кислородным скляночным методом при суточной экспозиции проб на палубе экспедиционного судна. Интегральную (под 1 м^2) первичную продукцию ($\sum P$) получали перемножением максимального фотосинтеза и прозрачности воды, интегральную деструкцию ($\sum D$) рассчитывали на среднюю глубину водоема [Минеева, 2009]. На основе величин $\sum P$ и $\sum D$ вычисляли индекс зрелости $\theta = \lg\sum D/\sum P$ [Виноградов, Шушкина, 1983], который отражает сукцессионное состояние экосистемы.

Волжский каскад, простирающийся более чем на 2500 км с севера на юг, включает восемь крупных (249–6150 км^2), мелководных (средняя глубина 3,4–10,0 м), равнинных водохранилищ, различающихся морфометрией, интенсивностью водообмена, проточностью, объемом боковых поступлений, степенью антропогенного воздействия, трофическим статусом [Волга…, 1978]. Угличское, Саратовское, Волгоградское и сопредельное с каскадом северное Шекснинское водохранилище со средним содержанием хлорофилла «а» <10 мкг/л относятся к мезотрофным, Рыбинское и Куйбышевское (10–15 мкг/л) – к умеренно эвтрофным, Иваньковское, Горьковское и Чебоксарское (>15 мкг/л) – к эвтрофным [Минеева, 2004].

Основной фонд первичной продукции создается в пределах фотического слоя, глубина которого в водохранилищах Волги в среднем составляет от 2,6 ± 0,1 до 3,9 ± 0,1 м и довольно стабильно соотносится с прозрачностью, превышая ее в 2,4–2,7 раза. Все водохранилища характеризуются близкой скоростью фотосинтеза (табл. 1). Его высокую интенсивность обеспечивают повышенное обилие фитопланктона эвтрофных участков и повышенная ассимиляционная активность хлорофилла мезотрофных акваторий, а также достаточная обеспеченность водорослей биогенным питанием на всем протяжении каскада. Интегральная первичная продукция возрастает в водохранилищах Нижней Волги с увеличением прозрачности и, соответственно, глубины фотосинтезирующего слоя. Скорость деструкции в единице объема воды в среднем в 3–5 раз (в отдельные сроки в 6–8 раз) ниже скорости новообразования ОВ, тогда как интегральная деструкция чаще превышает первичную продукцию (см. табл. 1). Сезонные изменения фотосинтеза характеризуются увеличением от весны к лету и значительным снижением осенью. Вклад отдельных водохранилищ в общий фонд первичной продукции каскада неравнозначен. Около 70 % всего фонда автохтонного ОВ синтезируется в трех самых крупных – Рыбинском, Куйбышевском и Волгоградском, а минимальное относительное количество – в Иваньковском и Угличском. В период наших исследований P_{max} и $\sum P$ были представлены величинами, близкими к показателям 1960–1970-х гг.

Интенсивность продукционных и деструкционных процессов зависит не только от развития гидробионтов, но и от климатических условий, строения котловины водоема, характера подстилающих пород, химизма воды, гидрологических характеристик, степени освоенности водосбора. В водохранилищах Волги – молодых по возрасту водоемах со сложными динамическими процессами и импульсно-стабилизированными экосистемами – фотосинтез в наибольшей степени связан с температурой воды, содержанием биогенов и хлорофилла (коэффициент корреляции $r = 0{,}45 – 0{,}60$, $p < 0{,}05$). Глубина станций выступает ограничивающим фактором ($r = –0{,}32$). Цветность не угнетает фотосинтез волжского фитопланктона ($r = 0{,}53$), так как гуминовые соединения могут стимулировать развитие водорослей [Guminski, 1983]. Достоверные коэффициенты корреляции между P_{max} и прозрачностью, степенью насыщения воды кислородом, pH воды, содержанием взвеси ($r = –0{,}38 – 0{,}68$) свидетельствуют о том, что продукционные процессы оказывают заметное влияние на условия среды, изменяя, в частности, световой и газовый режим водоемов.

Среди факторов, влияющих на $\sum P$, главенствующее положение занимает скорость фотосинтетических процессов ($r = 0{,}90$), умеренное влияние оказывает содержание хлорофилла, азота и фосфора ($r = 0{,}42–0{,}47$). Для первичной продукции отдельных водохранилищ волжского каскада выявляется связь с их географическим положением, морфологическими и морфоэдафическими характеристиками. Значительная протяженность каскада с севера на юг от южной тайги до полупустыни объясняет тесную зависимость первичной продукции водохранилищ от географической широты ($r = –0{,}83$), а связь с географической долготой ($r = 0{,}64$) определяется влиянием региональных климатических условий и почвенных особенностей водосборной территории. Континентальность климата в волжском бассейне увеличивается с запада на восток с удалением от Атлантического океана, поэтому режим климатических областей и подобластей формируется под влиянием и широтной, и меридиональной циркуляции воздушных масс [Волга…, 1978].

Таблица 1

Первичная продукция и деструкция ОВ в водохранилищах Волги

Водохранилище	*n*	P_{max}	*D*	∑*P*	∑*D*
		мгO_2/(л сут)		гO_2/(м^2 сут)	
Шекснинское	64	0,18 – 4,63 1,49 ± 0,14	0,07 – 0,85 0,30 ± 0,02	0,03 – 2,96 1,13 ± 0,10	0,11 – 3,09 0,94 ± 0,08
Иваньковское	47	0,26 – 9,64 2,91 ± 0,34	0,03 – 6,06 1,02 ± 0,17	0,29 – 7,50 2,37 ± 0,21	0,15 – 11,52 3,15 ± 0,40
Угличское	35	0,54 – 6,38 2,22 ± 0,25	0,14 – 1,40 0,43 ± 0,05	0,85 – 6,67 2,44 ± 0,25	0,70 – 7,00 2,22 ± 0,28
Рыбинское	153	0,25 – 11,03 2,67 ± 0,14	0,10 – 4,52 0,75 ± 0,05	0,28 – 6,98 2,81 ± 0,09	0,51 – 12,71 3,21 ± 0,16
Горьковское	99	0,66 – 8,15 2,39 ± 0,17	0,06 – 2,85 0,67 ± 0,06	0,66 – 8,08 2,16 ± 0,15	0,33 – 15,68 3,54 ± 0,34
Чебоксарское	34	0,35 – 7,15 2,53 ± 0,31	0,05 – 2,67 0,52 ± 0,09	0,36 – 6,14 2,44 ± 0,28	0,30 – 16,29 3,19 ± 0,55
Куйбышевское	56	0,51 – 7,60 2,31 ± 0,20	0,07 – 2,88 0,69 ± 0,09	0,51 – 9.93 2,77 ± 0,25	0,55 – 26,78 6,42 ± 0,81
Саратовское	21	0,64 – 3,40 2,10 ± 0,17	0,08 – 2,00 0,53 ± 0,09	1,02 – 5,27 3,24 ± 0,26	0,56 – 14,00 3,39 ± 0,58
Волгоградское	47	0,43 – 5,30 2,31 ± 0,16	0,10 – 1,55 0,59 ± 0,05	1,15 – 7,02 3,23 ± 0,19	0,56 – 15,50 4,46 ± 0,48

Примечание. Данные 1989–1995 гг., в числителе – пределы, в знаменателе – среднее со стандартной ошибкой; n – число наблюдений.

Географическое положение (широта и долгота) объясняют довольно высокую долю изменчивости интегральной первичной продукции в водохранилищах Волги ($r^2 = 0,64$). Менее тесно, но также достоверно ($r = 0,43 – 0,52$) первичная продукция положительно связана со средней глубиной водоема, площадью водосбора, показателем удельного водосбора, интенсивностью водообмена. Деструкционные процессы зависят от интенсивности продукционных, содержания биогенов и кислородного режима ($r = 0,43 – 0,52$).

Сопряженность деструкции с фотосинтезом описывается линейными уравнениями (табл. 2), из которых следует, что на дыхание планктона в разгар лета тратится 22–27 % свежесинтезированного ОВ в северных водохранилищах и около 18 % в замыкающем каскад Волгоградском, а в среднем за сезон биологическому окислению подвергается от 22 до 42 % суточной продукции фотосинтеза в единице объема воды. Аллохтонная составляющая ОВ (величина свободного члена) максимальна в озеровидном Рыбинском водохранилище.

Таблица 2

Характеристика зависимости скорости деструкции от скорости фотосинтеза в водохранилищах Волги

Водохранилище	Период наблюдения	Уравнение регрессии	*r*
Шекснинское	V–X 1976–1977	$D = 0,10 + 0,28\ P_{max}$	0,45
Иваньковское	VIII 1995	$D = 0,18 + 0,25\ P_{max}$	0,84
Рыбинское	VII 1989	$D = 0,30 + 0,22\ P_{max}$	0,87
	V–X 1981–1982	$D = 0,16 + 0,22\ P_{max}$	0,73
Горьковское	VIII 1992	$D = 0,13 + 0,27\ P_{max}$	0,93
	V–X 1988–1991	$D = 0,12 + 0,42\ P_{max}$	0,87
Волгоградское	VIII 1990	$D = 0,17 + 0,18\ P_{max}$	0,73

Соотношение первичной продукции и деструкции ОВ в толще воды (∑*P*/∑*D*) служит характеристикой функционального состояния экосистемы и метаболизма планктона. В водохранилищах Волги направленность баланса ОВ меняется как в ходе сезонной сукцессии, так и различных по мор-

фометрии участках водоемов. По наблюдениям на Рыбинском водохранилище в сезонном цикле автотрофная фаза отмечается в периоды весеннего и летнего максимумов фитопланктона, гетеротрофная – в периоды сезонной депрессии, а также осенью. Положительным балансом ОВ характеризуются мелководные участки, сбалансированностью продукционных и деструкционных процессов – участки с глубинами, близкими к средним для водохранилищ, отрицательной направленностью ($\sum P/\sum D < 1$) – более глубокие акватории. Среднее для водохранилищ $\sum P/\sum D$, как правило, ниже единицы, что указывает на гетеротрофный характер функционирования экосистем, которые принимают значительный приток аллохтонного ОВ. Отношение $\sum P/\sum D$ в каскаде (лето 1991 г.) составляет 0,90–1,16 при крайних значениях 1,30 в Чебоксарском и 0,63 – в Горьковском водохранилище.

Судя по величинам индекса зрелости, экосистемы волжских водохранилищ находятся в состоянии, близком к «равновесному» ($\theta = -0{,}1 \pm 0{,}2$), а в сезонном цикле сукцессионное состояние меняется от «молодого» весной ($\theta = -0{,}3 - (-0{,}2)$ до «зрелого» осенью ($\theta = 1{,}0–1{,}2$) через чередующиеся стадии «развитое» ($\theta = 0{,}2–1{,}0$) и «равновесное» ($\theta = -0{,}2 \pm 0{,}2$). Поддержанию более ранней функциональной стадии способствуют энергетические субсидии в виде проточности, поступлений с водосбора, ветрового воздействия. При антициклональном типе погоды и высоком обилии фитопланктона (Рыбинское водохранилище, 1981 г.) в течение всего вегетационного сезона преобладают «равновесное» «развитое» состояния сообществ, тогда как при циклональном типе погоды и низком обилии водорослей развитие поддерживается на более ранних стадиях («молодое» – «равновесное» в 1982 г.).

Заметная роль в функционировании экосистем волжских водохранилищ принадлежит аллохтонному ОВ, поступающему с поверхностным стоком с водосбора, атмосферными осадками и сточными водами, а также за счет выщелачивания ОВ из зоны временного затопления. Существенной аллохтонной составляющей можно считать и приток ОВ из расположенного выше водоема, поскольку более половины объема поверхностного притока в верхних водохранилищах (за исключением Рыбинского) и более 90 % в нижних дает волжский поток. Расчеты, выполненные на основе данных по средним многолетним объемам сброса воды через гидроузлы, среднему для водоема содержанию органического углерода и его лабильной фракции, оцененной по соотношению ХПК и $БПК_5$ [Бикбулатова, Бикбулатов, 1982; Былинкина, Трифонова, 1982; Экологические проблемы..., 2001], показали следующее. Продукция фитопланктона в сумме с продукцией высших водных растений в каждом водохранилище либо соизмерима, либо превосходит поступление ОВ из вышележащего водохранилища, и лишь транзитное Саратовское является исключением. По отношению к общему запасу ОВ в водоеме суточное поступление невелико и не превышает 6 %, однако в фонде лабильного ОВ оно весьма ощутимо и составляет от 16 до 50 %, а в Саратовском водохранилище превосходит его (табл. 3).

Таблица 3

Поступление ОВ в водохранилища каскада (в среднем за сутки для августа 1989 и 1991 гг.)

Водохранилище	Запас ОВ, т		Приход ОВ, т/сут			% $C_{ОБЩ}$ +$\sum\sum P$ от		% $C_{ЛАБ}$ +$\sum\sum P$ от	
	$C_{ОБЩ}$	$C_{ЛАБ}$	$C_{ОБЩ}$	$C_{ЛАБ}$	$\sum\sum P$	$C_{ОБЩ}$	$C_{ЛАБ}$	$C_{ОБЩ}$	$C_{ЛАБ}$
Иваньковское	12880	1293	140	8	480	4,8	47,9	3,8	37,8
Угличское	14750	648	114	11	196	2,1	47,7	1,4	31,9
Рыбинское*	281527	20550	194	11	3269	1,2	16,9	1,1	16,0
Горьковское	108486	5884	1179	86	1525	2,5	45,9	1,5	27,4
Чебоксарское	43496	6593	1428	78	1042	5,7	37,5	2,6	17,0
Куйбышевское	436244	32185	1958	297	5314	1,7	22,6	1,3	17,4
Саратовское	92521	4720	3708	274	1872	6,0	118	2,3	45,5
Волгоградское	222771	23334	3409	174	3386	3,0	29,1	1,6	15,3

Примечание. * Поступление с волжскими водами. $C_{ОБЩ}$ и $C_{ЛАБ}$ – приток общего и лабильного ОВ из вышележащего водохранилища, $\sum\sum P$ – продукция фитопланктона и макрофитов в данном водохранилище.

Вклад первичной продукции в фонд лабильного ОВ составляет 14–40 %. Эта поправка не дает исчерпывающей оценки поступления аллохтонного ОВ. Однако показатели биотического баланса, рассчитанные для суммы первичной продукции фитопланктона, макрофитов и поступления лабильного ОВ, не меняя общей картины, получаются на 10–20 % выше, чем $\sum P/\sum D$, рассчитанное по первичной продукции планктона. В Иваньковском водохранилище, где велика продукция высших растений, это превышение достигает 60 %.

Таким образом, процессы синтеза и деструкции ОВ в водохранилищах Волги находятся в тесной связи друг с другом и тесном взаимодействии с факторами внешней среды, оказывая влияние на формирование условий обитания гидробионтов. Связь продукционно-деструкционных процессов с географическим положением водохранилищ, их морфологическими и морфоэдафическими характеристиками демонстрирует единство системы «водоем – водосбор».

Литература

Бикбулатова Е.М., Бикбулатов Э.С. Органическое вещество в водохранилищах Средней и Нижней Волги // Гидрохимические исследования волжских водохранилищ. Рыбинск: ИБВВ АН СССР, 1982. С. 101–112.

Былинкина А.А., Трифонова Н.А. Особенности гидрохимического режима Иваньковского водохранилища в связи с объемом и распределением водного стока // Гидрохимические исследования волжских водохранилищ. Рыбинск: ИБВВ АН СССР, 1982. С. 3–19.

Виноградов М.Е., Шушкина Э.А. Сукцессия морских планктонных сообществ // Океанология. 1983. Т. 23, вып. 4. С. 633–639.

Волга и ее жизнь / Под ред. Н.В. Буторина, Ф.Д. Мордухай-Болтовского. Л.: Наука, 1978. 348 с.

Минеева Н.М. Растительные пигменты в воде волжских водохранилищ. М.: Наука, 2004. 156 с.

Минеева Н.М. Первичная продукция планктона в водохранилищах Волги. Ярославль: Принтхаус, 2009. 279 с.

Экологические проблемы Верхней Волги / Под ред. А.И. Копылова. Ярославль: ЯГТУ, 2001. 427 с.

Guminski S. Outline of the history of studies of the effect of humic compounds on algae // Oceanologia. 1983. Vol. 17. P. 9–18.

ВЛИЯНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕКИ ОКИ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕКИ ВОЛГИ В МНОГОЛЕТНЕМ АСПЕКТЕ

М.Ю. Кочеткова[1], Н.А. Чекмарева[2]
[1] ФБУ «ЦЛАТИ по ПФО», Нижний Новгород
e-mail: kochmarina@inbox.ru
[2] ГФУ инженерных защит Чебоксарского водохранилища
по Нижегородской области, Нижний Новгород
e-mail: ninachek@mail.ru

Р. Ока является вторым по величине притоком крупнейшей р. Европы – Волги. Длина реки 1500 км, площадь водосбора – 245000 км^2. Исследования проводились в период 2001–2011 гг. на участке Чебоксарского водохранилища в районе устья р. Оки: верхний створ – ниже Сормовского промышленного узла (2234 км); в самом устье р. Оки (2231 км); р. Волги ниже устья р. Оки (2228 км); нижний створ – выше выпуска сточных вод станции аэрации г. Нижнего Новгорода (2222 км).

Биогенные элементы вносят наибольший вклад в евтрофирование водоема. К числу основных биогенных элементов относятся азот и фосфор (минеральные и органические). Отношение содержания общего азота к общему фосфору в Чебоксарском водохранилище, по исследованиям различных авторов, составляет 8,3–13,1, что характерно для эвтрофных водоемов [Охапкин, 1994]. На исследуемом участке воды реки используются на хозяйственно-питьевые (23 %), производственные (72 %), сельскохозяйственные (0,7 %) и прочие (4,3 %) нужды. Отбор проб воды проводился в основные фазы гидрологического режима в период с февраля по октябрь. Оценка качества воды производилась по УКИЗВ.

На речном участке Чебоксарского водохранилища содержание нитритов, нитратов, общего фосфора и общего азота в целом соответствует их концентрациям в нижней части Горьковского

водохранилища. Загрязненная р. Ока дает значительную биогенную нагрузку на средний участок водохранилища, в основном азотную. На данном участке повышено содержание азота, на правобережных станциях содержание нитратного азота в окском потоке в 2,1 раза выше, чем на соответствующих левобережных станциях. Содержание и преобладание различных форм азота зависит от условий поступления азотсодержащих соединений в воду и гидрологический режим водоема. В паводковый период наблюдается увеличение концентрации органических форм азота. Нитриты являются промежуточной формой окисления аммонийного азота в нитраты. Их содержание в природных водах невелико.

На всем участке исследования максимальное содержание азота аммонийного и нитратов отмечается в зимнюю межень и весеннее половодье. Среднее содержание аммонийного азота в зимнюю межень составляет до 1,5 до 2,5 $ПДК_{рыб}$, нитратов до 0,3 $ПДК_{рыб}$. Наибольшие превышения содержания азота аммонийного (при $ПДК_{рыб}$ – 0,39) наблюдались: ниже Сормовского промузла 28 мая 2008 г. – 0,62 мг/л, 8 февраля 2011 г. – 0,52 мг/л, 17 мая 2011 г. – 0,92 мг/л; устья р. Оки 15 марта 2005 г. – 1,05 мг/л, 8 февраля 2007 г. – 0,72 мг/л, 10 февраля 2009 г. – 0,59 мг/л, 12 января 2010 г. – 0,58 мг/л, 2 марта 2010 г. – 0,65 мг/л; выше станции аэрации в 2011 г. – 0,5 мг/л.

Повышенные концентрации нитритов, от 0,03 до 0,17 мг/л, обнаружены практически во всех пробах, отобранных в июне – июле, что указывает на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления NO_2^- до NO_3^-.

Важным биогенным элементом является фосфор. Концентрация соединений фосфора в чистых водах невелика.

Основное поступление фосфора в Чебоксарское водохранилище происходит со стоком рек. На втором месте – размыв берега и дна. Значительную добавку в отдельные годы (до 10% от общего поступления) дают промышленные и бытовые сточные воды крупных городов. По данным наших расчетов [Кочеткова, 2009], наиболее высокое содержание фосфора (из всех притоков Чебоксарского водохранилища) наблюдается в р. Оке – 0,16 мгР/л. При объеме притока в 2001 г. – 50,8 км^3 в водохранилище поступило 8,1 тыс. т $P_{общ}$ [Кочеткова, 2009].

Наибольшая концентрация фосфатов на исследуемом участке отмечается в многоводном 2008 г., в устье р. Оки: от 0,08 до 0,49 мг/л, в Волжских водах содержание фосфатов колеблется от 0,01 до 0,25 мг/л в верхнем створе до 0,03 до 0,30 мг/л ниже устья р. Оки. Следует отметить, что максимальное содержание фосфатов наблюдается ежегодно в основном в осенний паводок и увеличивается в многоводный год, что обусловлено более интенсивным смывом с водосбора.

По содержанию нитратов на исследуемом участке превышение $ПДК_{рыб}$ не зафиксировано. Наибольшее содержание нитратов отмечается ниже Сормовского промузла в многоводном 2004 г. и 2 декабря 2008 г. – 8,3 мг/л, 10 февраля 2009 г. – 11,05 мг/л, 12 января 2010 г. – 11,21 мг/л, 2 марта 2010 г. – 12,86 мг/л, в 2011 г. – 3,9 мг/л 17 мая и 4,6 мг/л. В устье р. Оки: 15 марта 2005 г. – 11,32 мг/л, 13 февраля 2008 г. – 13,1 мг/л, 10 февраля 2009 г. – 11,05 мг/л, 11 марта 2010 г. – 11,21 мг/л, 2 марта 2010 г. – 12,86 мг/л. Ниже устья р. Оки – 5,41 мг/л.

Из графиков динамики среднегодовых концентраций (рис. 1–3) видно, что превышения $ПДК_{рыб}$ по содержанию азота аммонийного наблюдались в многоводные годы или близкие к средним по водности годам: 2001, 2004, 2011. Амплитуда изменения среднегодовых концентраций отдельных форм биогенных элементов достаточно велика. Какой-либо зависимости от объема суммарного притока не наблюдалось. По азоту аммонийному максимальные значения среднегодовой концентрации были выше устья р. Оки – 0,48 мг/л в 2011 г., в устье р. Оки – 0,64 мг/л в 2001 г., ниже устья р. Оки (выше станции аэрации) – 0,41 мг/л в 2001 г., 0,61 мг/л в 2003 г., 0,48 мг/л в 2004 г.

Максимальные значения среднегодовой концентрации нитратов: выше устья р. Оки – 4,6 мг/л в 2004 г., 1,5 мг/л в 2005 г., 2,0 мг/л в 2011 г.; в устье р. Оки – 2,66 мг/л в 2001 г., 8,1 мг/л в 2004 г., 3,7 мг/л в 2007 г., 2,9 мг/л в 2008 г., 2,4 мг/л в 2011 г.; ниже устья р. Оки (выше станции аэрации) – 6,2 мг/л в 2004 г.

Максимальные значения среднегодовой концентрации нитритов были выше устья р. Оки – 0,08 мг/л, в устье р. Оки – 0,097 мг/л в 2004 г., ниже устья р. Оки (выше станции аэрации) – 0,092 мг/л в 2011 г.

Рис. 1. Динамика среднегодовых концентраций биогенных элементов выше устья р. Оки

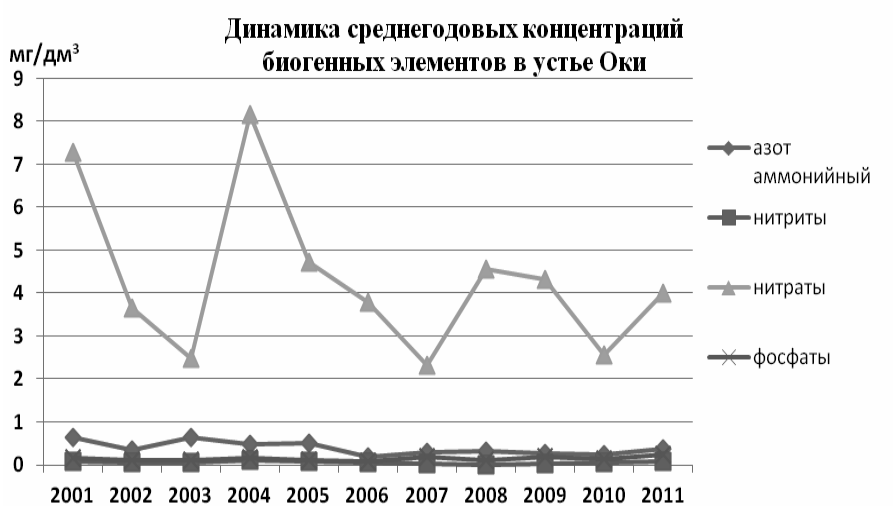


Рис. 2. Динамика среднегодовых концентраций биогенных элементов в устье р. Оки

Рис. 3. Динамика среднегодовых концентраций биогенных элементов ниже устья р. Оки

Различия в поведении соединений азота и фосфора прежде всего обеспечиваются особенностями миграционной способности этих элементов. Если соединения азота поступают с площади водосбора преимущественно в растворенном состоянии, то фосфор в основном мигрирует вместе со взвешенными веществами – продуктами эрозии почв, крупная фракция которых быстро оседает в водохранилище в условиях замедленного водообмена.

Многолетняя динамика качества поверхностных вод в районе устья р. Оки свидетельствует об интенсивной антропогенной нагрузке. Так, в период с 2006 по 2009 гг. объемы сбросов на данном участке составили от 417,8 до 437,7 млн м^3, причем в среднем на 50 % это загрязненные недостаточно-очищенные стоки. Ежегодный объем сбрасываемых сточных вод не уменьшается. Однако содержание в структуре сбросов загрязненных недостаточно очищенных и без очистки стоков значительно снижается, преобладают нормативно чистые воды.

Динамика биогенных веществ в сточных водах, сбрасываемых в р. Волгу на участке от Сормовского промышленного узла до станции аэрации, приведена в табл. 1.

Таблица 1

Динамика биогенных веществ в сточных водах, сбрасываемых в р. Волгу, %

Сброшено загрязняющих веществ	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.
Всего, т	191724,0	96986,3	112930,0	95948,7
Азот аммонийный	1,29	2,66	2,60	2,94
Нитраты	0,22	0,38	0,39	0,73
Нитриты	0,02	0,02	0,02	0,04
Фосфор, общий	0,19	0,39	0,32	0,39
Прочие	98,29	96,55	96,66	95,89

Как видно из табл. 2, общее количество загрязняющих веществ практически не изменяется, но количество биогенных элементов увеличивается.

Вода в створах выше и ниже устья р. Оки, а также в самом устье обладает высокой комплексностью загрязненности. При расчете комплексных показателей в качестве норматива используются предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. От 44 до 73 % определенных ингредиентов можно отнести к загрязняющим веществам. Как правило, это легкоокисляемые органические соединения (по БПК$_5$), ХПК, фенолы, нефтепродукты, соединения марганца, меди, железа, цинка. Поэтому для оценки степени загрязненности воды целесообразно было использовать комплексный метод. Сравнительные данные качества воды с использованием удельного комбинированного индекса загрязненности воды (УКИЗВ) приведены в табл. 2.

Расчет значений УКИЗВ проводился по 15 показателям: железо общее, марганец, медь, никель, цинк, азот аммонийный, нитраты, нитриты, сульфаты, хлориды, фенолы, нефтепродукты, ХПК, БПК$_5$, растворенный кислород.

Таблица 2

Сравнительные данные качества воды по годам

Створы	УКИЗВ / класс качества						
	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.
Выше устья р. Оки	3,91/3Б	4,02/4А	3,63/3Б	4,62/4А	3,50/3Б	3,68/4А	4,44/4А
Р. Ока, устье	5,32/4А	–	4,72/4А	3,54/3Б	4,30/4А	3,93/4А	4,90/4Б
Ниже устья р. Оки	4,89/4А	4,24/4А	5,30/4Б	5,13/4А	3,22/3Б	3,41/3Б	4,16/4А

Качество воды на всем участке исследования характеризуется как «очень загрязненная» (3Б) и «грязная» (4А). По мере продвижения вниз по течению р. Волги происходит постепенное освобождение водных масс от биогенных элементов, по-видимому, за счет седиментации взвешенных азот- и фосфорсодержащих органических веществ.

Следует отметить, что пробы, отобранные в устьевом участке р. Оки, не характеризуют состояние окских вод в целом, поскольку этот участок расположен в зоне подтопления Чебоксарским водохранилищем, т. е. идет разбавление и перемешивание с волжскими водами.

Проведение мероприятий по снижению антропогенного воздействия на водные объекты позволит значительно снизить сброс загрязняющих веществ в поверхностные водоемы и существенно оздоровить экологическую обстановку.

Литература

Охапкин А.Г. Фитопланктон Чебоксарского водохранилища. Тольятти, 1994. 275 с.

Кочеткова М.Ю. Оценка баланса общего фосфора в Горьковском и Чебоксарском водохранилищах в разные по водности годы // Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России: Материалы науч.-практ. конф. с междунар. участием. Ч. 2. Азов, 8–10 июня 2009 г. Ростов-на-Дону, 2009. С. 62–65.

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА РЕКИ КАМЫ

Л.И. Минина, Е.Е. Лобченко, В.П. Емельянова
Гидрохимический институт Росгидромета РФ, Ростов-на-Дону
e-mail: ghi@aaanet.ru, ghi@novoch.ru

Р. Кама является самым большим и мощным притоком р. Волги, имеющим огромное экономическое и рекреационное значение, занимает второе место среди рек Европейской части РФ по площади водосбора (522000 км^2) и длине, равной 2030 км. Формирующиеся на столь значительной территории поверхностные воды Камского бассейна весьма разнообразны.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$) в поверхностных водах бассейна р. Камы за последние 5 лет (2006–2010 гг.) характеризуется невысокой вариабельностью во времени и более существенными, перекрывающими их отличиями либо изменениями в территориальном распределении растворенных органических веществ по бассейну.

В верхнем течении собственно р. Кама, на речном участке п. Афанасьево – пгт. Гайны – пгт. Тюлькино в 2006, 2008–2010 гг. наименьшие значения БПК$_5$ воды варьировали от величин ниже предела обнаружения метода до 0,62 мгО$_2$/л. Интервал максимальных внутригодовых значений БПК$_5$ воды оставался в течение пятилетнего периода очень узким и составлял на участке пгт. Гайны – пгт. Тюлькино 0,88–1,72 мгО$_2$/л. Максимальные для верхнего течения р. Камы содержания в воде легкоокисляемых органических веществ, характеризуемые значениями БПК$_5$ в диапазоне максимальных разовых значений 1,68–4,43 мгО$_2$/л, ежегодно фиксировали в районе влияния п. Афанасьево. Среднегодовые значения БПК$_5$ воды верхнего течения р. Камы в пределах среднеарифметические от ниже предела обнаружения до 1,58 мгО$_2$/л, медианные до 1,21 мгО$_2$/л (п. Афанасьево, 2006–2007 гг.).

В Камском водохранилище в фоновых и контрольных створах пунктов наблюдений городов Соликамска, Березников, Усть-Пожвы и Перми в 2006–2010 гг. значения БПК$_5$ воды колебались в основном минимальные, от ниже предела обнаружения (0,25–0,46 мгО$_2$/л) до 0,84 мгО$_2$/л, максимальные в большинстве створов варьировали в основном от 0,90 мгО$_2$/л до 1,98 мгО$_2$/л. На отдельных участках водохранилища практически ежегодно в единичных пробах обнаруживали повышенные для Камского водохранилища значения БПК$_5$ в диапазоне 2,01–2,83 мгО$_2$/л. В 2010 г. содержание в воде Камского водохранилища легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$) выше нормативного обнаруживали чаще, чем в предыдущие годы, а в створе 7 км выше плотины Камского водохранилища (1 км выше г. Перми) максимальное значение БПК$_5$ воды достигало 3,06 мгО$_2$/л.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$) в воде Воткинского водохранилища в пунктах наблюдений городов Перми, Краснокамска, Оханска, д. Елово, Чайковского и их изменение во времени и пространстве незначительно отличалось от режима легкоокисляемых органических веществ Камского водохранилища. Минимальные значения БПК$_5$ воды в основном не превышали 0,60 мгО$_2$/л (в 2007 г. 0,90 мгО$_2$/л), максимальные варьировали по створам в 2006–2010 гг.

в диапазоне 1,14–2,76 мгO_2/л. Единичные значения БПК$_5$ воды выше 2,00 мгO_2/л наблюдали в Воткинском водохранилище в пункте г. Перми в 2008–2010 гг. и в пунктах г. Оханска, д. Елово, г. Чайковского в 2010 г.

В среднем содержание легкоокисляемых органических веществ в воде Камского и Воткинского водохранилищ, их пространственное и временное распределение в пределах обоих водоемов было достаточно однородным в течение последних пяти лет. Среднеарифметические значения БПК$_5$ воды Камского и Воткинского водохранилищ по створам колебались с 2006 по 2010 гг. в узком диапазоне 0,80–1,16 мгO_2/л. В створе 20 км ниже плотины Камской ГЭС, в черте г. Перми на Воткинском водохранилище фиксировали наибольшее для обоих водоемов среднегодовое значение БПК$_5$ 1,26 мгO_2/л (значение медианы 1,28 мгO_2/л). Медианные значения БПК$_5$ воды в большинстве створов в течение пяти лет, как правило, были незначительно ниже среднегодовых и варьировали при этом в более широком интервале от 0,52 до 1,12 мгO_2/л.

Для Нижнекамского водохранилища в период 2006–2010 гг. было характерно несколько повышенное содержание в воде легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$) по сравнению с другими участками р. Камы и ее водохранилищ. В створах наблюдений в районе г. Сарапула, с. Каракулино, д. Андреевки и с. Красный Бор максимальные значения БПК$_5$ воды Нижнекамского водохранилища колебались в 2006–2009 гг. в пределах 2,47–5,11 мгO_2/л, снижаясь в 2010 г. до 2,19–4,40 мгO_2/л. Частота обнаружения значений БПК$_5$ воды выше 2,00 мгO_2/л в воде Нижнекамского водохранилища варьировала от 8–17 % в отдельных до 25 % в большинстве створов. В пункте с. Красный Бор в 2006 г. значения БПК$_5$ воды более 2,00 мгO_2/л фиксировали в 67 % проб.

Анализ измененности содержания легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$) в воде р. Камы и ее водохранилищ за 1990–2010 гг. показал, что в течение длительного, почти двадцатилетнего периода, достаточно четко прослеживается тенденция снижения уровня максимальных значений БПК$_5$ воды в большинстве створов наблюдений (рис. 1).

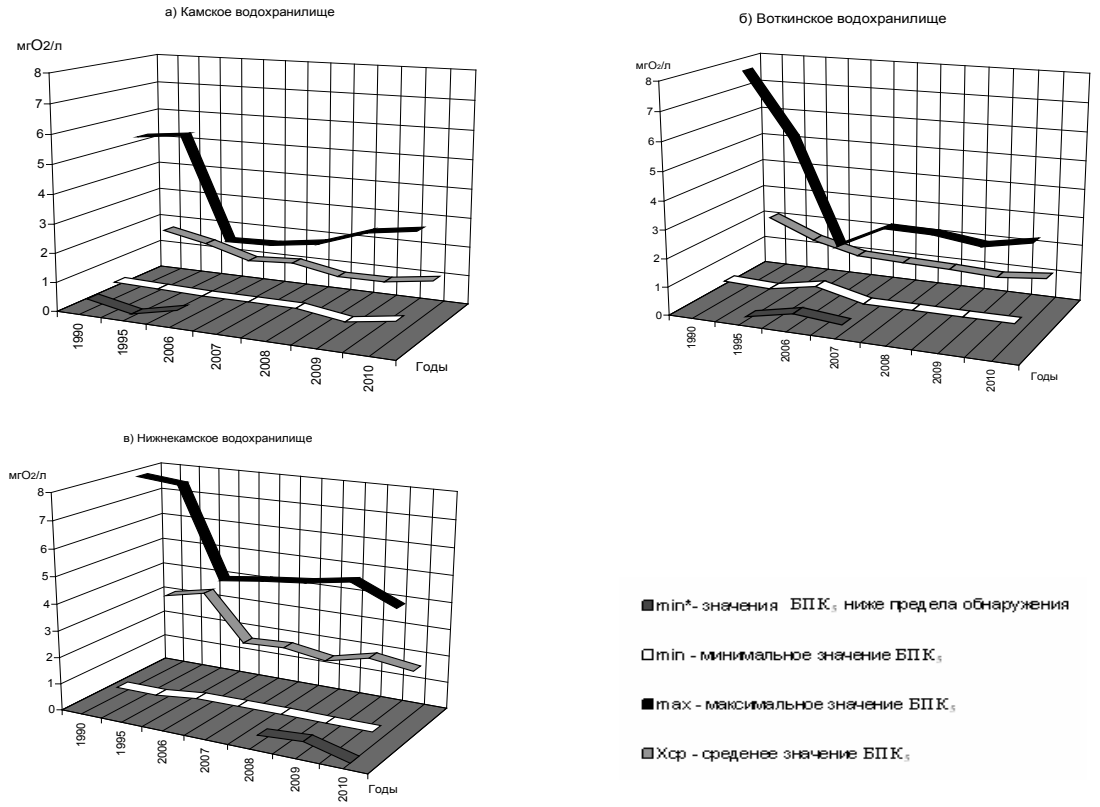


Рис. 1. Изменчивость содержания легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$) в воде водохранилищ Камского каскада в многолетнем плане БПК$_5$

Возросло в 2006–2010 гг. по сравнению с 2000 г. содержание в воде р. Камы на речном участке п. Афанасьево – п. Тюлькино трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) в среднем от 12,1–16,7 до 15,4–45,7 мгО/л. На участке р. Камы в районе пгт. Гайны максимальные значения ХПК в 2007–2010 гг. составляли 40,0–68,0 мгО/л, минимальные – 19,2–23,8 мгО/л. Значения ХПК воды более 15,0 мгО/л определяли практически в каждой пробе.

Существенно не изменилось по сравнению с 2000 г. содержание трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) в воде Камского и Воткинского водохранилищ. На Камском водохранилище в 2006–2010 гг. имел место некоторый рост наименьших значений ХПК во внутригодовых интервалах среднегодовых значений ХПК до 25,5–29,0 мгО/л (в 2000 г. 18,4 мгО/л), минимальных до 11,1–19,8 мгО/л (в 2000 г. 8,70 мгО/л) и максимальных до 31,6–39,8 мгО/л (в 2000 г. 30,4 мгО/л), что вызвало сужение годовых диапазонов варьирования содержания трудноокисляемых органических веществ в сторону больших значений ХПК. Уровень максимальных внутригодовых значений ХПК воды в 2006–2010 гг. сохранился близким к 2000 г. и составлял в Камском водохранилище 46,8–62,2 мгО/л, в Воткинском – 39,2–44,8 мгО/л.

В Воткинском водохранилище наблюдали некоторый рост в многолетних рядах предельных внутригодовых минимальных и среднегодовых значений ХПК от 7,70–20,0 и 21,5–24,7 мгО/л в 2000 г. до 11,1–32,8 и 26,0–36,8 мгО/л соответственно. Размах внутригодового варьирования значений ХПК при этом от года к году практически не менялся.

Для Нижнекамского водохранилища характерно незначительное снижение в многолетнем плане содержания в воде трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) в районе г. Сарапула и с. Каракулино, где в 2006–2010 гг. среднегодовые значения ХПК составляли в основном 11,8–16,0 мгО/л (в 2000 г. 18,3–24,9 мгО/л), максимальные разовые колебались от 16,8 до 39,0 мгО/л (в 2000 г. 45,9–67,8 мгО/л). В районе д. Андреевки и с. Красный Бор возросла встречаемость повышенных для Нижнекамского водохранилища значений ХПК: среднегодовых в диапазоне 23,5–31,3 мгО/л, максимальных 36,4–69,3 мгО/л. В 2007 г. значения ХПК в этих створах не превышали 27,0 мгО/л, в среднем составляя 14,0–18,5 мгО/л.

Содержание органических веществ в воде притоков р. Камы существенно различается как в пространственном распределении, так и во времени. Для притоков верхнего течения р. Камы, рек Косы, Вишеры, Язьвы, Колвы, Яйвы, правостороннего притока Камского водохранилища р. Иньвы и рек ее бассейна, р. Обвы характерны в основном невысокие содержания в воде легкоокисляемых и трудноокисляемых органических веществ. Среднегодовые значения $БПК_5$ воды этих рек колебались в 2006–2010 гг. в более узком по сравнению с предыдущим десятилетием интервалом от 0,60 до 1,24 $мгО_2$/л (в 2000 г. от 0,37 до 1,63 $мгО_2$/л, в р. Вишере, в створе ниже г. Красновишерска до 3,01 $мгО_2$/л), максимальные находились в пределах 0,66–1,85 $мгО_2$/л.

Содержание трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) в воде притоков верхнего течения р. Камы, р. Иньвы и рек ее бассейна, р. Обвы также незначительно изменилось в последние годы по сравнению с предыдущим пятилетием. В 2006–2010 гг. среднегодовые значения ХПК этих рек колебались в основном в общих пределах 16,6–37,3 мгО/л с наибольшими величинами 33,7–37,3 мгО/л в 2007–2008 гг. В р. Вишере в фоновом створе 2,2 км выше г. Красновишерска с 2006 по 2010 гг. наблюдали более низкие значения ХПК в интервале 2,00–2,06 мг/л при среднегодовых значениях 8,12–12,9 мгО/л.

Практически не изменилось по сравнению с 2000 г. содержание легкоокисляемых органических веществ в воде во впадающей с левого берега в Камское водохранилище р. Сылвы и ее притоке р. Ирень, р. Лысьвы, левобережном притоке р. Чусовой. В 2006–2010 гг. значения $БПК_5$ воды этих рек варьировали от величин ниже предела обнаружения до максимальных в интервале 0,78–1,93 $мгО_2$/л при среднегодовых значениях 0,62–1,04 $мгО_2$/л. Возрос практически вдвое по сравнению с 2000 г. до 4,06 и 4,42 $мгО_2$/л в 2006 г., 6,65 и 6,20 $мгО_2$/л в 2007 г. уровень максимальных значений $БПК_5$ воды рек Северушки и Ревды, левобережных притоков р. Чусовой, при среднегодовых в пределах 1,98–2,60 $мгО_2$/л. В 2008–2010 гг. максимальные значения $БПК_5$ воды рек Северушки и Ревды восстановились до уровня 2000 г. и составляли 2,21–3,73 $мгО_2$/л, среднегодовые снизились до 1,32–1,75 $мгО_2$/л.

Содержание трудноокисляемых органических веществ в воде рек Лысьвы, Сылвы, Ирень характеризовалось с 2006 по 2010 гг. значениями ХПК в интервале от минимальных 4,20–15,5 мгО/л

до максимальных 17,7–39,6 мгО/л. Среднегодовые значения ХПК существенно не изменялись год от года, оставаясь в пределах 10,3–24,6 мгО/л. На участке р. Лысьвы ниже г. Лысьвы в 2008 и 2009 гг. отмечали разовые случаи резкого повышения значений ХПК до 72,9 и 68,4 мгО/л. Для рек Северушки, Ревды, Усень в эти годы характерны более высокие значения ХПК – среднегодовые 16,5–29,1 мгО/л, максимальные 24,5–71,4 мгО/л.

В 2006–2010 гг. по сравнению с предыдущими годами снизилось содержание легкоокисляемых органических веществ в районе многолетнего хронического загрязнения воды р. Косьвы на участке ниже г. Губахи. Значения $БПК_5$ воды уменьшились относительно 2000 г.: среднегодовые от 2,48 $мгО_2$/л, максимальные от 5,86 $мгО_2$/л до диапазона значений от ниже предела обнаружения до 0,98 $мгО_2$/л. На остальных участках р. Косьвы и Широковском водохранилище значения $БПК_5$ воды в 2006–2010 гг. варьировали в основном от ниже предела обнаружения (0,22 $мгО_2$/л) до 1,96 $мгО_2$/л. В районе с. Перемское в воде р. Косьвы отмечали в 2008 г. разовое значение $БПК_5$ воды 2,48 $мгО_2$/л.

С 2004 г. наблюдали постепенное снижение содержания органических веществ в воде р. Чусовой в районе хронического антропогенного воздействия на водный объект в пункте г. Первоуральска во всех трех створах наблюдений. Среднегодовые значения $БПК_5$ воды р. Чусовой на этом участке уменьшились от 2,24–3,26 $мгО_2$/л в 2000 г. до 1,51–2,35 $мгО_2$/л в 2007–2008 гг. и 1,30–2,01 $мгО_2$/л в 2009–2010 гг. (рис. 2). На участке р. Чусовой п. Староуткинск – с. Усть-Утка в 2006–2007 гг. наблюдали рост значений $БПК_5$ воды от 1,12–1,67 $мгО_2$/л в 2000 г. до 2,29–3,49 $мгО_2$/л в 2006 г. и дальнейшую стабилизацию содержания в воде реки легкоокисляемых органических веществ в 2007–2010 гг. в диапазоне значений $БПК_5$ 1,60–2,84 $мгО_2$/л с непродолжительным снижением до 1,39–1,57 $мгО_2$/л в 2009 г. Уровень максимальных значений $БПК_5$ воды в 2006 и 2007 гг. достигал 4,12–7,29 $мгО_2$/л. В Волчихинском водохранилище в эти годы отмечали рост значений $БПК_5$ воды максимальных до 6,78–6,99 $мгО_2$/л, среднегодовых до 3,03–3,22 $мгО_2$/л.

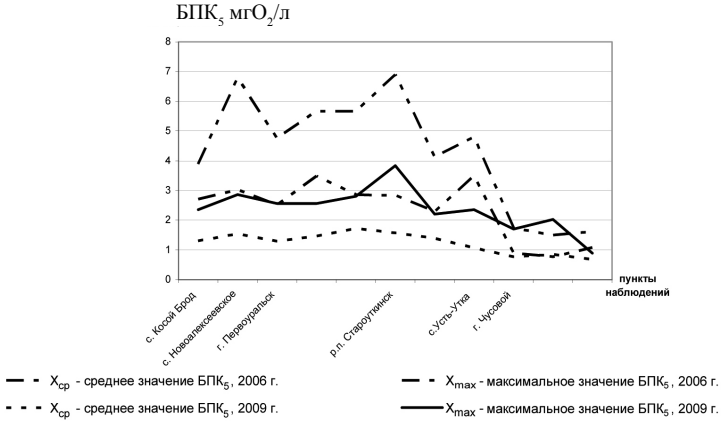


Рис. 2. Изменение содержания легкоокисляемых органических веществ (по $БПК_5$) по течению р. Чусовой в 2006 и 2009 гг.

Повышенное для притоков р. Камы содержание в воде легкоокисляемых органических веществ наблюдали в бассейне Нижней Камы в реках Сива, Усень, Иж, Позимь, Ик, где среднегодовые значения $БПК_5$ воды составляли 1,84–3,18 $мгО_2$/л, максимальные достигали 3,28–5,30 $мгО_2$/л, в р. Иж ниже г. Ижевска 8,49 $мгО_2$/л. Значения ХПК рек Сивы, Иж, Позимь, Ик варьировали с 2006 по 2010 гг. от минимальных в диапазоне 3,00–16,5 мгО/л до максимальных 13,3–48,0 мгО/л. Средний уровень загрязненности воды рек Сивы, Иж, Позимь, Ик трудноокисляемыми органическими веществами характеризовался значениями ХПК в пределах 7,75–26,3 мгО/л.

Содержание органических веществ в воде р. Белой, крупном левобережном притоке р. Камы, несмотря на значительную протяженность водного объекта и хорошую освоенность ее бассейна, существенно не выделяется на общем фоне бассейна р. Камы. Содержание легкоокисляемых (по $БПК_5$) и трудноокисляемых (по ХПК) органических веществ в 2006–2010 гг. практически не изменилось по сравнению с 2000 г. На участке р. Мелеуз – г. Стерлитамак снизились уровни максималь-

ных и среднегодовых значений $БПК_5$ воды от 3,84–4,20 и 3,29–3,43 $мгО_2$/л в 2000 г. до 2,20–3,17 и 1,62–2,89 $мгО_2$/л соответственно. Содержание трудноокисляемых органических веществ на участке реки г. Мелеуз – г. Стерлитамак характеризовалось в 2006–2008 гг. интервалами значений ХПК в пределах 6,00–48,5 мгО/л при среднегодовых величинах в диапазоне 17,3–22,2 мгО/л, в 2009–2010 гг. 4,00–27,0 и 11,6–17,3 мгО/л соответственно.

В верхнем течении р. Белой в пункте 17 км ниже г. Белорецка в 2007–2010 гг. фиксировали в отдельных пробах повышенные для реки разовые значения $БПК_5$ в пределах 3,50–5,01 $мгО_2$/л. Для воды р. Белой на участке ниже ж.-д. ст. Шушпа – г. Белорецк характерны с 2006 по 2010 гг. также значения ХПК в достаточно широком диапазоне разовых величин от 6,00 до 78,4 мгО/л и среднегодовых значениях в пределах 16,5–37,5 мгО/л.

В большинстве створов наблюдений, особенно в зоне влияния крупных городов, на значительном по протяженности участке среднего и нижнего течения р. Белой в 2006–2010 гг. наблюдали повышенные по сравнению с 2000 г. уровни максимальных внутригодовых значений $БПК_5$ воды в пределах 2,22–4,86 $мгО_2$/л. Наиболее характерными с 2006 по 2010 гг. были среднегодовые значения $БПК_5$ в пределах 1,16–2,95 $мгО_2$/л. Несколько реже среднегодовое содержание в воде легкоокисляемых органических веществ оценивались значениями $БПК_5$ на уровне 3,00–4,86 $мгО_2$/л. Наименьшие максимальные величины $БПК_5$ от 1,62 до 1,93 $мгО_2$/л при среднегодовых значениях в пределах 1,03–1,07 $мгО_2$/л ежегодно фиксировали в районе г. Уфы в створе 1 км ниже речного порта.

Содержание трудноокисляемых органических веществ в воде р. Белой на участке от створа 10,5 км ниже г. Стерлитамака вплоть до устья заметно возрастало в течение всего пятилетнего периода. В 2006–2010 гг. значения ХПК увеличивались вверх по течению, варьировали в основном в диапазонах максимальных величин в пределах 31,3–86,2 мгО/л, среднегодовых от 18,4 до 54,8 мгО/л. По сравнению с 2000 г. существенных изменений в содержании трудноокисляемых органических веществ не наблюдалось.

Значения $БПК_5$ воды притоков р. Белой в течение 2006–2010 гг. варьировали в весьма широком диапазоне от величин ниже предела обнаружения (0,31–0,45 $мгО_2$/л) до 9,01 $мгО_2$/л. Наибольшие для бассейна р. Белой разовые значения $БПК_5$ воды выше 4,00 $мгО_2$/л отмечали в отдельные годы в р. Уфе в районе г. Красноуфимска, Павловском водохранилище, р. Серге, р. Уфалейке в створе 30 км ниже г. Верхний Уфалей, р. Кусе, р. Деме в районе г. Уфы. В р. Ай ниже г. Златоуста ежегодно наблюдали повышенные значения $БПК_5$ воды в диапазоне 6,12–9,01 $мгО_2$/л. Разовые значения ХПК воды притоков р. Белой колебались по бассейну в достаточно большом интервале от 4,00 до 77,2 мгО/л, среднегодовые составляли 2,13–38,4 мгО/л.

Содержание легкоокисляемых органических веществ в поверхностных водах бассейна р. Камы находится в пределах величин ПДК или незначительно их превышает, что обусловлено достаточно быстрым их окислением в сложившихся в бассейне естественных и антропогенных условиях. Высокие концентрации трудноокисляемых органических веществ могут быть связаны с естественными процессами вымывания из почв и наложением антропогенного фактора, как правило, на экономически освоенных частях территории бассейна.

АНАЛИЗ СВЯЗИ СТЕПЕНИ РАЗВИТИЯ ФИТОПЛАНКТОНА С СОДЕРЖАНИЕМ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЫБИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

И.Э. Степанова, И.Л. Пырина, Э.С. Бикбулатов, Е.М. Бикбулатова
Институт биологии внутренних вод РАН
e-mail: iris@ibiw.yaroslavl.ru

Физиологические показатели роста водорослей могут служить критериями при определении лимитирующего элемента их питания. Установление количественного соотношения азота и фосфора в воде является наиболее простым и распространенным методом определения лимитирующего элемента. Наряду с этим лимитирование также может быть выявлено путем анализа связей развития фитопланктона с концентрациями азота и фосфора. Более сильная теснота такой связи для различных элементов может являться свидетельством их преимущественного лимитирования.

Для различных регионов и водоемов ранее были получены статистически значимые оценки связей концентраций биогенных элементов с хлорофиллом «а» как показателем развития фитопланктона, биомассой и продуктивностью озер. Связь хлорофилл-общий фосфор (CHL-TP) получена Диллоном и Риглером [Dillon, Rigler, 1974] для 46 озер мира и характеризуется уравнением:

$$CHL = 0{,}073\ TP^{1{,}45},$$

где концентрация хлорофилла – средняя за летний период, общего фосфора – весенняя.

Сходное уравнение также предложено Джонсом и Бахманом [Jones, Bachman, 1986]:

$$CHL = 0{,}08\ TP^{1{,}46},$$

где оба показателя среднелетние.

Смит [Smith, 1982] в результате обобщения данных по 228 озерам выявил множественную регрессионную зависимость содержания хлорофилла как функции концентраций общего азота и общего фосфора, тем самым подтвердив влияние соотношения этих элементов на развитие фитопланктона:

$$\log CHL = 0{,}653 \log TP + 0{,}548 \log TN - 1{,}517.$$

Необходимо отметить, что зависимости между показателями развития фитопланктона, в том числе содержания хлорофилла «а» с биогенными элементами, установлены в основном для небольших озер с устойчивым гидрологическим режимом. Для крупных озер и водохранилищ из-за сложности гидродинамических условий и разнородности водных масс они часто являются недостаточно определенными. Некоторые связи были отмечены для волжских водохранилищ [Минеева, Разгулин, 1995; Минеева, 2004; Минеева и др., 2008], однако они очень неустойчивы и зависят от совокупности множества факторов, влияние которых трудно полностью учесть.

Нами был проведен корреляционный анализ собственных данных по биогенным элементам и хлорофилла на шести стандартных станциях Рыбинского водохранилища (Коприно, Молога, Наволок, Измайлово, Средний Двор и Брейтово) за весь период открытой воды (май – октябрь), полученных в 2002, 2007, 2009–2010 гг. Определение нитритов проводили колориметрическим методом после реакции с сульфаниламидом и альфанафтиламином, нитратов – также колориметрическим методом после их восстановления до нитритов омедненным кадмием, ионов аммония после микродиффузионной отгонки и последующей реакции с реактивом Несслера, фосфатов – колориметрическим методом с молибдатом аммония и оловом, общий азот и общий фосфор после окисления органических фракций персульфатом калия до нитратов и ортофосфатов. Хлорофилл «а» определяли спектрофотометрическим методом по Лоренцену.

За исследуемый период для всего массива данных (n = 148) не было выявлено значимой связи содержания хлорофилла «а» ни с одним соединением азота и фосфора (табл.) (ионами аммония, нитритами, нитратами, неорганическим и органическим азотом, общим азотом, фосфатами, органическим и общим фосфором).

Коэффициенты парной корреляции между различными формами биогенных элементов и концентрацией хлорофилла (n = 148)

Хл.а	Хл.а	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	$N_{общ}$	$N_{мин}$	$N_{орг}$	$P_{мин}$	$P_{общ}$	$P_{орг}$	N/P
	1,00	–0,08	–0,17	–0,23	0,12	–0,24	0,20	–0,15	0,28	0,47	–0,11
NH_4^+	–0,08	1,00	0,19	0,13	0,16	0,45	0,00	0,11	0,03	–0,06	0,25
NO_2^-	–0,17	0,19	1,00	0,45	–0,20	0,50	–0,35	0,28	0,10	–0,12	–0,23
NO_3^-	–0,23	0,13	0,45	1,00	0,00	0,94	–0,31	0,29	0,05	–0,19	–0,05
$N_{общ}$	0,12	0,16	–0,20	0,00	1,00	0,05	0,94	0,17	0,29	0,20	0,63
$N_{мин}$	–0,24	0,45	0,50	0,94	0,05	1,00	–0,29	0,30	0,06	–0,20	0,04
$N_{орг}$	0,20	0,00	–0,35	–0,31	0,94	–0,29	1,00	0,06	0,26	0,25	0,59
$P_{мин}$	–0,15	0,11	0,28	0,29	0,17	0,30	0,06	1,00	0,57	–0,18	–0,24
$P_{общ}$	0,28	0,03	0,10	0,05	0,29	0,06	0,26	0,57	1,00	0,71	–0,45
$P_{орг}$	0,47	–0,06	–0,12	–0,19	0,20	–0,20	0,25	–0,18	0,71	1,00	–0,33
N/P	–0,11	0,25	–0,23	–0,05	0,63	0,04	0,59	–0,24	–0,45	–0,33	1,00

Зависимость между ними была установлена лишь в отдельные месяцы. Наиболее тесная связь биогенов с содержанием хлорофилла «а» отмечена в мае. Между концентрациями хлорофилла, нитратов, фосфатов наблюдалась отрицательная корреляционная связь ($r = -0,56$, $r = -0,72$) соответственно. Отрицательный характер связи для этих соединений указывает на их интенсивное потребление фитопланктоном. В июне также отмечалась достоверная корреляция между концентрациями хлорофилла «а» и нитратами ($r = -0,66$), а также минеральным азотом ($r = -0,63$), общего и органического азота ($r = 0,57$ и $r = 0,76$). Содержание хлорофилла положительно коррелировало с концентрациями общего и органического азота, общего и органического фосфора в сентябре ($r = 0,59$, 0,64, 0,49 и 0,82 соответственно). Указанные выше коэффициенты отражают или умеренную связь (от 0,56 до 0,71), или заметную (0,72–0,84) по шкале Чеддока. В июле, августе и октябре корреляционный анализ не выявил значимых связей между биогенными элементами и хлорофиллом.

Такая слабая корреляция между концентрациями хлорофилла «а», соединениями азота и фосфора в водохранилищах отмечается довольно часто и не может быть однозначно объяснена, так как развитие водорослей зависит не только от обеспеченности клеток минеральными веществами. Реакция фитопланктона на биогенные элементы в основном определяется величинами отношений концентраций общего азота и фосфора. Считается, что развитие водорослей лимитировано азотом при $TN/TP < 10$, фосфором при $TN/TP > 15–17$, а в диапазоне $TN/TP = 10–15$, близком к соотношению элементов в клетке, биогенное лимитирование отсутствует.

В Рыбинском водохранилище в вегетационный период отношение TN к TP варьировало в широких пределах (от 4,1 до 66,6), составляя в среднем 15,1, что, скорее всего, говорит об отсутствии лимитирования развития фитопланктона в водоеме в целом обоими элементами. Именно это и является одной из причин слабых корреляционных связей между элементами азота и фосфора и хлорофиллом «а». Развитие фитопланктона в водоеме в бóльшей степени зависит не только от обеспеченности клеток минеральным веществами, а также от световых условий, пресса зоопланктона, динамики водных масс и различия в потребности отдельных групп водорослей в биогенных веществах. В водоеме чаще всего отмечалось либо отсутствие лимитирования (42 % случаев), либо наличие такового по фосфору (30 %).

1. При $TN/TP < 10$ зависимость между хлорофиллом «а» и общим фосфором в водохранилище можно выразить уравнением:

$$CHL = -0,007 + 0,2492\ TP.$$

Между хлорофиллом «а» и азотом:

$$CHL = -0,0178 + 0,0584\ TN.$$

2. При $TN/TP = 10–15$ отсутствовали какие-либо связи между этими элементами.

3. При $TN/TP > 15$ связи были слабыми.

Так как непосредственная связь содержания биогенных элементов с концентрацией хлорофилла «а» прослеживается слабо, можно выявить их влияние при помощи косвенной оценки этой связи при помощи так называемого отклика фитопланктона («response» или «efficiency») на азот и фосфор, который выражается через соотношение CHL/TP или CHL/TN [Kalff, Knoechel, 1976]. Эти отношения по сути представляют собой угловые коэффициенты в уравнениях зависимости содержания хлорофилла от TN и TP. В Рыбинском водохранилище в исследованный период оба отклика изменялись в довольно широком диапазоне:

CHL/TP от 0,003 до 1,49 (среднее 0,24)
CHL/TN от 0,001 до 0,114 (среднее 0,019).

Средние величины откликов были сходны с полученными для Рыбинского водохранилища в 1981 и 1982 гг. [Минеева, Разгулин, 1995].

Для обоих показателей прослеживаются сезонные изменения с максимумами в июне и октябре.

Отклики фитопланктона на биогенные вещества тесно связаны с содержанием хлорофилла:

$$CHL/TN = 0,0066 + 0,8678\ CHL\ (n = 148,\ r = 0,86)$$
$$CHL/TP = 0,0985 + 9,9541\ CHL\ (n = 148,\ r = 0,84).$$

Средние величины откликов при различном TN/P:

1. TN/TP < 10; CHL/TN = 0,029, CHL/TP = 0,24
2. TN/TP = 10–15; CHL/TN = 0,018, CHL/TP = 0,23
3. TN/TP > 15; CHL/N = 0,013, CHL/TP = 0,27.

Отклики CHL/TN убывали с возрастанием отношения TN/TP:

$$CHL/TN = 0{,}0285–0{,}006\ TN/TP.$$

Для откликов на фосфор таких закономерностей не обнаружено.

Рассматриваемые отклики не зависели от содержания общего азота и фосфора, однако для обоих получены высокие коэффициенты множественной корреляции с хлорофиллом «а», общим азотом и фосфором. Количественно эта зависимость выражается уравнениями:

1. $CHL/TN = 0{,}920301\ CHL – 0{,}014276\ TN – 0{,}043191\ TP + 0{,}020501\ (R = 0{,}94)$
2. $CHL/TP = 11{,}25791\ CHL – 0{,}02970\ TN – 3{,}15679\ TP + 0{,}30221\ (R = 0{,}89)$.

Сезонная изменчивость откликов, а также зависимость их от хлорофилла при отсутствии таковой для общих азота и фосфора может быть причиной отсутствия прямых или слабых связей между хлорофиллом и отдельными формами биогенных элементов. По-видимому, именно эти показатели наиболее наглядно отражают обеспеченность фитопланктона биогенным питанием и могут быть полезны для получения количественных зависимостей при оценке состояния водоема и прогнозировании изменений их трофического статуса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-05-00593.

Литература

Минеева Н.М. Растительные пигменты в воде волжских водохранилищ. М.: Наука, 2004. 156 с.

Минеева Н.М., Разгулин С.М. О влиянии биогенных элементов на содержание хлорофилла в Рыбинском водохранилище // Водные ресурсы. 1995. Т. 22, № 6. С. 218–223.

Минеева Н.М., Литвинов А.С., Степанова И.Э., Кочеткова М. Ю. Содержание хлорофилла и факторы его пространственного распределения в водохранилищах // Биология внутренних вод. 2008. № 1. С. 68–78.

Dillon P.J., Rigler P.H. The phosphorous – chlorofyll relationship in lakes // Limnol. Oceanogr. 1974. Vol. 19, N 5. P. 767–770.

Jones R.A., Bachman R.W. Prediction of phosphorous and chlorophyll levels in lakes // J. Wat. Poll. Cont. Feder. 1986. Vol. 48, N 9. P. 2176–2182.

Kalff J., Knoechel R. Phytoplancton and their dynamics in oligotrophic and eutrophic lakes // Ann. Rev. Ecol. Syst. 1978. Vol. 9. P. 475–495.

Smith V.H. The nitrogen and phosphorous dependence of algal biomass in lakes: an empirical and theoretical analysis // Limnol. Oceanogr. 1982. Vol. 23. P. 1248–1255.

ВЛИЯНИЕ КОЛОНИАЛЬНЫХ ПТИЦ НА БАКТЕРИОПЛАНКТОН МЕЛКОВОДИЙ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Е.В. Румянцева, Д.Б. Косолапов, Н.Г. Косолапова
Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, пос. Борок Ярославской обл.
e-mail: elivic.rum@gmail.com

Бактериопланктон (БП) является сложноструктурированным компонентом водных экосистем, который выполняет ключевые функции в круговоротах элементов, потоках энергии, продукции и минерализации органических веществ, а также вместе с другими микроорганизмами формирует в трофических сетях «микробную петлю». Влияние различных факторов среды на структуру БП изучено довольно хорошо [Horner-Devine et al., 2003; Jezbera et al., 2005; Lindstrom et al., 2005; Копылов, Косолапов, 2008].

Одним из факторов, оказывающих существенное воздействие на водные экосистемы, является колониальное поселение гидрофильных птиц. В ходе их жизнедеятельности в водоемы массово поступают органические субстраты, соединения биогенных элементов, которые вызывают эвтрофирование и ухудшение качества вод [Gould, Fletcher, 1978; Kitchell et al., 1999].

Среди всего многообразия птиц на большинстве пресных водоемов умеренных широт наиболее плотные гнездовые колонии из водных птиц образуют представители сем. Чайковые (Laridae), из околоводных – сем. Цаплевые (Ardeidae). Было показано, что средопреобразующая деятельность колоний чаек и цапель может существенно влиять на организацию локальных биоценозов, в частности, подробно исследована трансформация сообществ зоопланктона, происходящая под воздействием этих птиц [Чуйков, 1982; Крылов, Касьянов, 2008; Крылов и др., 2009; Кулаков и др., 2010].

Предшествующие микробиологические исследования носили в основном санитарный характер, поскольку с фекалиями птиц в водоемы попадает огромное количество патогенных бактерий (сальмонелл, кампилобактеров и др.) [Girdwood et al., 1985; Levesque et al., 2000].

Цель работы – количественная оценка влияния колониальных поселений чаек и цапель на БП прибрежно-мелководной зоны Рыбинского водохранилища.

Исследования проводили в защищенной литорали водохранилища среди гнездовий птиц сем. Чайковых (ст. Ч) и в открытой литорали вблизи колонии серой цапли (*Ardea cinerea* L.) (ст. Ц). Одновременно отбирали пробы на аналогичных фоновых участках, расположенных на удалении около 200 м от поселений птиц (ст. ЧФ и ЦФ, соответственно). Пробы воды отбирали с апреля по август 2010 г. с интервалом в 1–3 недели.

Концентрацию растворенного кислорода, температуру и электропроводность воды измеряли с помощью переносного оксиметра. Концентрацию растворимого органического углерода (РОУ) и общего связанного азота (ОСА) определяли методом высокотемпературного каталитического сжигания [Benner, Strom, 1993].

Численность и размеры гетеротрофных нанофлагеллят (ГНФ), БП и его размерно-морфологических групп (одиночных бактерий, ассоциированных с детритом и нитевидных форм), а также количество вириопланктона (ВП) оценивали методом эпифлуоресцентной микроскопии с использованием различных флуорохромов [Hagström et al., 1979; Porter, Feig, 1980; Noble, Fuhrman, 1998].

Вблизи колонии чаек в сезонной динамике БП (рис. 1) выделялось четыре пика численности: в середине апреля, мае, во второй половине июня и августе. На соответствующем фоновом участке также регистрировались четыре пика в те же сроки. Но если на ст. ЧФ количество бактерий было максимальным в августе (16,0 × 10^6 кл/мл), то на ст. Ч – в мае (17,9 × 10^6 кл/мл), в период высокой орнитогенной нагрузки. В среднем численность БП вблизи гнездовий чаек составляла (11,9 ± 1,3) × 10^6 кл/мл по сравнению с (9,5 ± 1,1) × 10^6 кл/мл на фоновом участке.

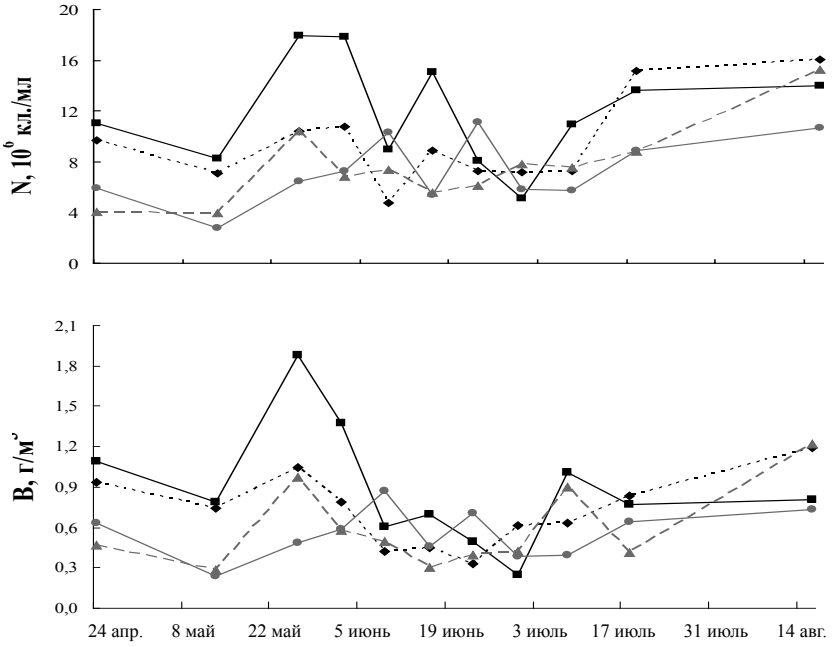


Рис. 1. Динамика численности (N) и биомассы (B) БП на разных участках литорали Рыбинского водохранилища: ···◆··· ст. ЧФ, —■— ст. Ч, – –▲– – ст. ЦФ, —●— ст. Ц

Средние объемы бактериальных клеток на ст. Ч и ст. ЧФ оказались примерно одинаковыми: 0,073 ± 0,007 и 0,079 ± 0,006 мкм^3 соответственно. Максимальный средний объем бактериальных клеток (1,05 мкм^3) в воде участков защищенной литорали регистрировали в мае. В конце июля – начале августа вблизи поселения чаек размеры бактерий не изменялись, в то время как в фоновом биотопе они увеличивались.

В среднем биомасса БП вблизи гнездовий чаек (889 ± 134 мг/м^3) была больше, чем на фоновом участке (727 ± 81 мг/м^3). Максимальное значение этого параметра на ст. Ч регистрировалось в конце мая (1,9 мг/м^3) и совпадало с максимумом общей численности, на ст. ЧФ пик биомассы был ниже (1,2 мг/м^3) и отмечался в августе. На ст. Ч в августе не было этого пика биомассы. Также в динамике биомассы на участке колонии чаек выявили высокий коэффициент вариации (CV), равный 50,1 %. В фоновом биотопе он составил лишь 37,1 %.

Средние значения численности, объема и биомассы бактерий на участке вблизи колонии цапель и на расположенном рядом фоновом участке почти не различались. На ст. Ц средняя численность БП составила (7,3 ± 0,79) × 10^6, объем – 0,078 ± 0,0038 мкм^3, биомасса – 558 ± 55 мг/м^3, а на ст. ЦФ – (7,6 ± 0,96) × 10^6 кл/мл, 0,078 ± 0,0072 мкм^3 и 586 ± 92 мг/м^3, соответственно. В фоновом биотопе пики концентрации БП наблюдались в апреле, мае, июле и августе, а в зоне влияния цапель – в апреле, первой и второй половине июня и августе. Коэффициент вариации биомассы БП на ст. Ц (32,8 %) был ниже, чем на ст. ЦФ (52,0 %).

На всех исследованных участках литорали преобладали мелкие (< 2 мкм) одиночные клетки, которые составляли более половины (на разных участках в среднем от 80 до 89 %) общей биомассы БП. На ст. ЧФ доля агрегированных бактерий достигала 32 % биомассы БП в августе. На ст. Ч возрастания их доли не отмечалось. На ст. Ц доля агрегированных бактерий варьировала в широких пределах и превышала 20 % в апреле, первой половине июня и августе, что совпадало с пиками концентрации БП. Нитчатые бактерии были минорным компонентом микробного сообщества в течение всего периода наблюдений.

Статистически достоверных отличий уровня количественного развития БП между участками, испытывающими влияние колониальных поселений гидрофильных птиц и фоновыми биотопами, с помощью критерия Стьюдента выявить не удалось. Полученные коэффициенты $t_ф$ не превышали коэффициент достоверности при $p \leq 0,05$. Недостоверность различий была подтверждена с помощью рангового Т-критерия Уилкоксона.

Однако достоверные отличия коэффициентов вариации биомассы БП показывают, что поселения птиц влияли на интенсивность колебаний этого показателя. Причем в защищенной литорали вблизи колонии чаек бактериальная биомасса варьировала сильнее, чем в фоновом биотопе, а в открытой литорали около поселения цапель – слабее.

Аллохтонные органические и неорганические субстраты, соединения биогенных элементов и бактерии в процессе жизнедеятельности чаек поступают в водоем непосредственно, а «отходы» цапель – опосредованно, с талыми водами и дождевым стоком.

Достоверные отличия концентрации РОУ выявлены только между участками защищенной литорали. Но концентрация ОСА была достоверно выше в воде обоих биотопов, испытывающих орнитогенную нагрузку (рис. 2).

С использованием корреляционного анализа было установлено, что в местах колоний чаек и цапель происходили нарушения взаимосвязей между БП и факторами, регулирующими его развитие «снизу» и «сверху».

В фоновом биотопе открытой литорали обнаружены умеренные положительные корреляции биомассы БП с концентрацией РОУ (r = 0,33) и ОСА (r = 0,34). В зоне влияния цапель установились отрицательные корреляции: слабые с РОУ (r = –0,25) и умеренные с ОСА (r = –0,40), причем на ст. Ц наиболее сильные корреляции зафиксированы между концентрацией РОУ и бактериями, ассоциированными с детритом (r = –0,69), а также между ОСА и одиночными бактериями (r = –0,47).

Ст. ЧФ сходна со ст. Ц по характеру и силе взаимосвязей БП с РОУ (r = –0,37) и ОСА (r = –0,38). На ст. Ч между БП и этими параметрами также преобладали отрицательные корреляции. Однако если на фоновом участке защищенного мелководья РОУ и ОСА были наиболее тесно связаны с агрегированными бактериями (r = –0,54 и r = –0,63, соответственно), то в зоне влияния чаек – как с агрегиро-

ванными (r = –0,59 и r = –0,54, соответственно), так и с одиночными (r = –0,59 и r = –0,54, соответственно). В результате на ст. ЧК регистрировались самые тесные взаимосвязи БП с РОУ (r = –0,43) и ОСА (r = –0,77)

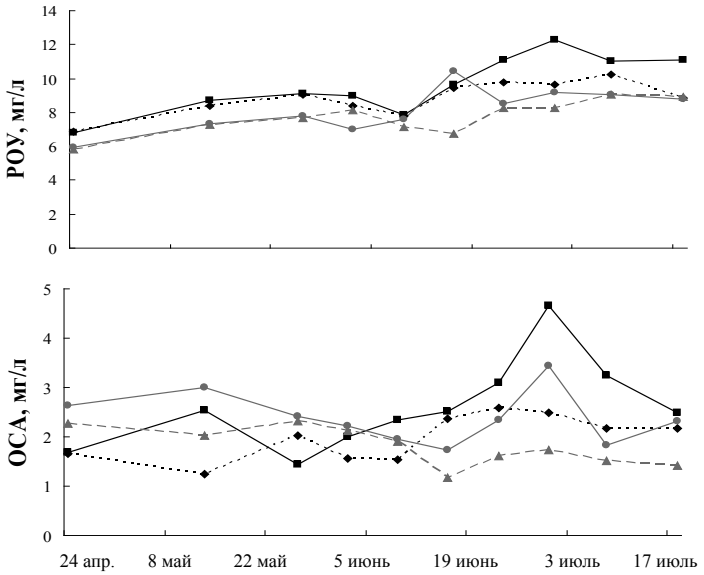


Рис. 2. Динамика концентрации растворенного органического углерода (РОУ) и общего связанного азота (ОСА) на разных участках литорали Рыбинского водохранилища: ---◆--- ст. ЧФ, —■— ст. Ч, – –▲– – ст. ЦФ, —✱— ст. Ц

Количество ВП и ГНФ возрастало к концу лета на всех участках литорали и было максимальным в июле – августе (рис. 3). Однако если численность ВП в среднем была выше в зонах орнитогенной нагрузки, то ГНФ – в фоновых биотопах. Кроме того, на участках гнездования птиц количество ГНФ и число их видов были менее вариабельными.

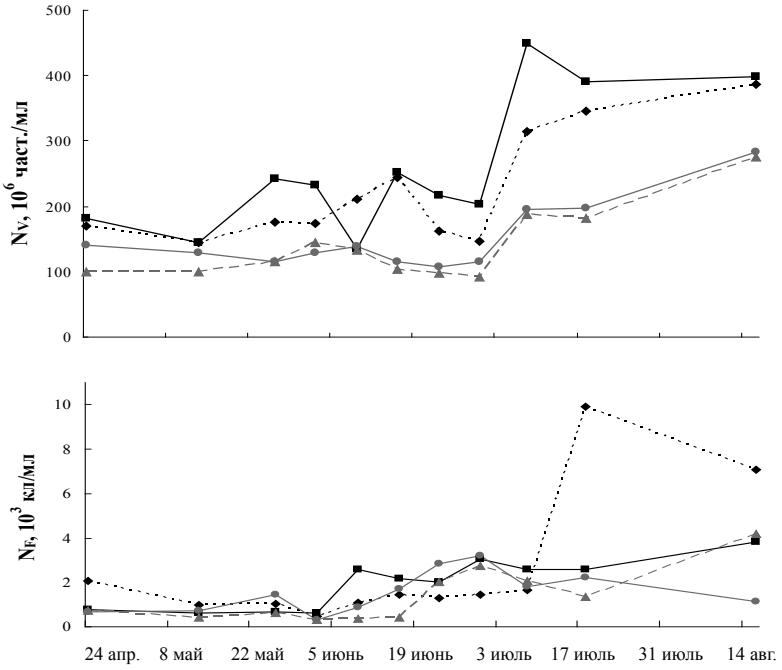


Рис. 3. Динамика численности гетеротрофных нанофлагеллят ($N_Г$) и вириопланктона (N_V) на разных участках литорали Рыбинского водохранилища:
---◆--- ст. ЧФ, —■—ст. Ч, – –▲– –ст. ЦФ, —✱—ст. Ц

В фоновых биотопах литорали выявлялись только положительные умеренные и сильные корреляции между численностью ГНФ и БП, т. е. постепенному увеличению или уменьшению количества бактерий соответствовали постепенный прирост или убыль числа их основных потребителей. Вблизи поселения цапель, наоборот, действовали довольно слабые взаимосвязи между численностью БП и ГНФ (r = 0,19). Причем коэффициенты корреляции ГНФ с одиночными бактериями, по сравнению с таковыми в фоновом биотопе, оставались положительными (r = 0,41), а с агрегированными – становились отрицательными (r = –0,57). Вероятно, в зоне влияния цапель жгутиконосцы бактериодетритофаги быстро выедали агрегированных бактерий и оказывали влияние на общую численность БП. На ст. Ч взаимосвязи ГНФ с БП ослабевали и практически все принимали отрицательный знак. В зоне влияния чаек сильные корреляции, как и на ст. Ц, устанавливались между ГНФ и агрегированными бактериями (r = –0,70).

В зоне влияния чаек, по сравнению с фоновым участком в защищенной литорали, где наблюдались умеренные положительные корреляции (r = 0,50), взаимосвязи между численностями ВП и БП ослабевали (r = 0,22), а в отношении агрегированных бактерий принимали отрицательный знак (r = –0,19). На участке около поселения цапель корреляции становились умеренными положительными (r = 0,36), тогда как в фоновом биотопе открытой литорали они были сильными (r = 0,80).

Таким образом, наиболее высокие значения численности и биомассы бактерий отмечались на участке защищенного мелководья вблизи гнезд чаек, что, по-видимому, связано с поступлением продуктов жизнедеятельности этих птиц и изоляцией участка от русловой части водохранилища. В открытой литорали вблизи поселения цапель не было обнаружено значительных различий в количественном развитии БП по сравнению с фоновым биотопом. Однако в период гнездования цапель наблюдалось увеличение численности и биомассы бактерий, отсутствовавшее на фоновом участке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 09-04-00080 и 10-04-01009.

Литература

Копылов А.И., Косолапов Д.Б. Бактериопланктон водохранилищ Верхней и Средней Волги. М.: СГУ, 2008. 377 с.

Крылов А.В., Касьянов Н.А. Влияние колониальных поселений речной крачки на зоопланктон мелководий Рыбинского водохранилища // Биол. внутр. вод. 2008. № 2. С. 40–48.

Крылов А.В., Кулаков Д.В., Касьянов Н.А. и др. Зоопланктон защищенного зарастающего мелководья Рыбинского водохранилища в условиях влияния колониального поселения птиц // Биол. внутр. вод. 2009. № 2. С. 56–61.

Кулаков Д.В., Косолапов Д.Б., Крылов А.В. и др. Планктон высокотрофного озера в условиях влияния продуктов жизнедеятельности колонии серой цапли (*Ardea cinerea* L.) // Поволжский экол. журн. 2010. № 3. С. 274–282.

Чуйков Ю.С. Экология массовых видов планктонных беспозвоночных в водоемах, находящихся под влиянием колониальных поселений птиц: Автореф. дис. ...канд. биол. наук. М., 1982. 21 с.

Benner R., Strom M. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation // Mar. Chem. 1993. Vol. 41. P. 153–160.

Girdwood R.W.A., Fricker C.R., Munro D. et al. The incidence and significance of salmonella carriage by gulls (Larus spp.) In Scotland // Journal of Hygiene Camb. 1985. Vol. 95. P. 229–241.

Gould D.J., Fletcher M.R. Gull droppings and their effects on water quality // Water Research. 1978. Vol. 12. P. 665–672.

Hagström Å., Larsson U., Hörstedt P., Normark S. Frequency of dividing cells, a new approach to the determination of bacterial growth rates in aquatic environments // Applied Environmental Microbiology. 1979. Vol. 37. P. 805–812.

Horner-Devine M.C., Leibold M.A., Smith V.H., Bohannan B.J.M. Bacterial diversity patterns along a gradient of primary productivity // Ecol. Lett. 2003. Vol. 6. P. 1030–1042.

Jezbera J., Hornak K., Simek K. Food selection by bacterivorous protists: insight from the analysis of the food vacuole content by means of fluorescence in situ hybridization // FEMS Microb. Ecol. 2005. Vol. 52. P. 351–363.

Kitchell J.F., Schindler D.E., Herwig B.R. et al. Nutrient cycling at the landscape scale: The role of diel foraging migrations by geese at the Bosque del Apache National Wildlife Refuge, New Mexico // Limnology and Oceanography. 1999. Vol. 44, N 3. P. 828–836.

Levesque B., Brousseau P., Bernier F. et al. Study of the bacterial content of Ring-billed gull droppings in relation to recreational water quality // Wat. Res. 2000. V. 34, N 4. P. 1089–1096.

Lindstrom E.S., Kamst-Van Agterveld M.P., Zwart G. Distribution of typical freshwater bacterial groups is

associated with pH, temperature and lake water retention time // Appl. Environ. Microbiol. 2005. Vol. 71. P. 8201–8206.
Noble R.T., Fuhrman J.A. Use of SYBR Green I for rapid epifluorescence counts of marine viruses and bacteria // Aquat. Microb. Ecol. 1998. Vol. 14, N 2. P. 113–118.
Porter K.G., Feig Y.S. The use of DAPI for identifying and counting of aquatic microflora // Limnol. Oceanogr. 1980. Vol. 25, N 5. P. 943–948.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ВОДОХРАНИЛИЩ ВЕРХНЕЙ ВОЛГИ

И.Л. Григорьева
Иваньковская НИС Института водных проблем РАН, г. Конаково
e-mail: Irina_Grigorieva@list.ru

Как известно, к биогенным веществам относятся минеральные вещества, наиболее активно участвующие в жизнедеятельности водных организмов. Это соединения азота, фосфора и кремния. Недостаточное содержание железа может быть одним из лимитирующих факторов развития фитопланктона, поэтому часто железо также включают в группу биогенных элементов состава вод [Никаноров, 2008].

Многолетние исследования гидрохимических режимов водохранилищ Верхней Волги, в частности, Верхневолжского, Иваньковского и Угличского показали, что для большинства показателей и ингредиентов химического состава воды, в том числе и для биогенных элементов, характерна внутригодовая и межгодовая динамика [Волга и ее жизнь, 1978; Иваньковское водохранилище..., 1978; Экологические проблемы..., 2001]. Исследование содержания биогенных элементов в воде Верхневолжского и Иваньковского водохранилищ проводилось автором в различные сезоны года (зима, весна, лето и осень) в 2008–2011 гг., а в воде Угличского водохранилища в 2010–2011 гг. 2008 и 2009 гг. отличались повышенной водностью, а в 2010 и в 2011 гг. сумма выпавших осадков была близка к норме (табл. 1). Пробы воды отбирались из поверхностного горизонта, на русле. В Верхневолжском водохранилище отбор проб производился в 3 створах; в Иваньковском – в 7; в Угличском – в 8 створах наблюдений.

Таблица 1

Годовые суммы осадков по метеостанции Тверь за 2008–2011 гг.

Год	2008	2009	2010	2011	Среднее за 1944–2011 гг.
Величина, мм	776	858	698	660	623

Основные морфометрические характеристики исследованных водоемов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Морфометрические характеристики исследуемых водохранилищ Верхней Волги

Характеристика, при НПУ	Водохранилище		
	Верхневолжское	Иваньковское	Угличское
Год создания	1845	1937	1939
Площадь водного зеркала, км^2	179,0	327	249
Объем полный, км^3	0,79	1,12	1,245
Средняя глубина, м	4,4	3,4	5,0
Длина, км	92	120	143
Наибольшая ширина, км	4,4	8,0	5,0

Химический анализ отобранных проб воды производился в гидрохимической лаборатории Иваньковской НИС ИВП РАН по аттестованным методикам. Массовая концентрация железа общего определялась фотометрическим методом с 1,10-фенантролином, массовая концентрация

фосфатов и полифосфатов фотометрическим методом, массовая концентрация ионов аммония фотометрическим методом с реактивом Несслера, массовая концентрация нитрит-ионов фотометрическим методом с реактивом Грисса, массовая концентрация нитрат-ионов фотометрическим методом с салициловой кислотой, массовая концентрация кремния фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты.

Неорганические соединения азота (аммоний, нитриты и нитраты) образуются в воде в результате биохимического разложения и окисления органических остатков как природного происхождения, так и попадающих в реки и водоемы со сточными водами [Зенин, Белоусова, 1988]. Высокие концентрации аммонийного иона характерны для болотных вод и могут свидетельствовать о свежем фекальном загрязнении водного объекта. Повышенное содержание нитритов в воде указывает на усиление процессов разложения органических остатков в условиях более медленного окисления NO_2^- до NO_3^-, что говорит о загрязнении водного объекта [Зенин, Белоусова, 1988]. Повышенные концентрации нитратов в воде свидетельствуют о загрязнении водоема. Для нитратов характерна внутригодовая и межгодовая динамика. Большое количество нитратов может поступать в водные объекты в местах сброса промышленно-бытовых сточных вод и поступления стоков с сельскохозяйственных полей.

Предыдущие исследования показали, что для водных масс Иваньковского и Угличского водохранилищ характерен относительно высокий уровень содержания азота и фосфора, что обусловлено влиянием антропогенных факторов [Экологические проблемы..., 2001]. Повышенные концентрации азота и фосфора в воде Верхневолжского водохранилища обусловлены прежде всего природными особенностями водосборного бассейна, для которого характерны торфяно-болотные почвы, которые, обладая повышенной кислотностью, уменьшают минерализацию поверхностных вод и обогащают ее органическими и биогенными веществами [Proceedings of Freshwater Research, 2006].

Наши исследования показали, что во входном створе оз. Волго (Верхневолжское водохранилище) концентрации аммонийного азота за период наблюдений варьировали в интервале от 0,27 мгN/л (осень 2008 г.) до 1,08 мгN/л (зима 2009 г.), в створе Ясенское (средний створ оз. Волго) – от 0,18 мгN/л (зима 2009 г.) до 0,64 мгN/л (зима 2008 г.); у Верхневолжского бейшлота – от 0,13 мгN/л (весна 2010 г.) до 0,63 мгN/л (осень 2008 г.). В воде Иваньковского водохранилища концентрации аммонийного азота варьировали в зимний период от 0,12 до 0,63 мгN/л, весной – от 0,06 до 0,46 мгN/л, летом – от 0,07 до 0,50 мгN/л, осенью – от 0,10 до 0,43 мгN/л. Диапазон изменения концентраций аммонийного азота в воде Угличского водохранилища составил 0,11–0,43 мгN/л.

Концентрации нитритного азота в воде водохранилищ Верхней Волги, как правило, ниже ПДК для рыбохозяйственных водоемов и в период наших исследований изменялись в Верхневолжском водохранилище, в основном, в интервале – от 0,003 до 0,018 мгN/л, в Иваньковском – от 0,002 до 0,032 мгN/л, в Угличском – от 0,002 до 0,064 мгN/л. Увеличение концентраций нитритного азота вниз по течению Волги обусловлено прежде всего влиянием промышленно-бытовых стоков.

Среди минеральных форм азота в воде водохранилищ Верхней Волги преобладают нитраты, для которых характерны значительные сезонные изменения концентраций. В Верхневолжском водохранилище, по нашим данным, диапазон изменения концентраций нитратного азота составил 0,09–1,57 мгN/л, в Иваньковском – 0,07–0,96 мгN/л, а в Угличском – 0,06–2,21 мгN/л. Более высокие концентрации нитратного азота в Угличском водохранилище по сравнению с другими водоемами, обусловлены влиянием сточных вод, содержащих значительное количество азота и фосфора. Максимальная концентрация минерального азота в Верхневолжском водохранилище зафиксирована также в районе поступления сточных вод (от п. Пено).

Во всех отобранных пробах воды определялись растворенный минеральный и растворенный общий фосфор. Обычно высокие концентрации фосфатов в водных объектах связаны с антропогенными факторами, в частности, с поступлением хозяйственно-бытовых сточных вод и стоком с сельскохозяйственных территорий. В воде Верхневолжского и Иваньковского водохранилищ концентрация растворенного минерального фосфора не превышала 46–48 мкг/л, а растворенного общего фосфора – 75–90 мкг/л. В Угличском водохранилище, вследствие поступления загрязненных

стоков в водохранилище, максимальные концентрации растворенного минерального фосфора достигали 344 мкг/л, а концентрации растворенного общего фосфора – 423 мкг/л.

Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот – гуматами. Для региона Верхней Волги характерна высокая степень заболоченности водосборов, вследствие чего болотные воды играют значительную роль в питании водоемов и водотоков и определяют повышенные концентрации железа в воде водных объектов. В воде Верхневолжского водохранилища концентрации железа общего во все периоды наблюдений были выше ПДК для рыбохозяйственных водоемов (0,1 мг/л) и изменялись от одного до 9 ПДК, при этом наибольшие концентрации были зафиксированы зимой и весной. В Иваньковском и Угличском водохранилищах максимальные концентрации железа общего обычно не превышают, по нашим наблюдениям, 4 ПДК.

В пресных водах концентрации кремния обычно колеблются в интервале от 1 до 20 мг/л. Наши исследования показали, что концентрации кремния в воде верхневолжских водохранилищ не выше 5 мг/л.

О межсезонной и межгодовой динамике концентраций биогенных элементов в воде водохранилищ Верхней Волги можно судить по табл. 3.

Таблица 3

Содержание биогенных элементов в замыкающих створах верхневолжских водохранилищ в различные сезоны года

№ п/п	Показатель	Ед. измерения	Год	Верхневолжское, бейшлот				ВБ Иваньковской ГЭС				ВБ Угличской ГЭС			
				Зима	Весна	Лето	Осень	Зима	Весна	Лето	Осень	Зима	Весна	Лето	Осень
1	NH_4^+	мгN/л	2008	0,42	–	0,34	0,63	0,31	0,20	0,24	0,15	–	–	–	–
			2009	0,20	–	0,44	–	0,26	0,09	0,17	0,29	–	–	–	–
			2010	–	0,13	0,56	0,62	–	0,06	0,14	0,43	0,27	0,15	0,14	0,34
			2011	0,34	0,20	0,50	0,31	0,63	0,39	–	–	0,53	0,20	0,28	0,18
2	NO_2^-	мгN/л	2008	0,016	–	0,010	0,015	0,009	0,015	0,015	0,015	–	–	–	–
			2009	0,014	–	0,014	–	0,011	0,018	0,013	0,020	–	–	–	–
			2010	–	0,004	0,003	0,005	–	0,012	0,004	0,008	0,005	0,012	0,001	0,005
			2011	0,005	0,004	0,002	0,002	0,004	0,014	–	–	0,016	0,019	0,001	0,020
3	NO_3^-	мгN/л	2008	0,39	–	0,16	0,20	0,96	0,67	0,11	0,55	–	–	–	–
			2009	0,39	–	0,28	–	0,67	0,24	0,22	0,14	–	–	–	–
			2010	–	0,45	0,11	0,13	–	0,19	0,16	0,08	0,75	0,86	0,25	0,38
			2011	0,47	0,59	0,13	0,23	0,77	0,21	–	–	2,21	0,34	0,08	0,45
4	$(P_{мин})_{раств}$	мкг/л	2008	9	–	8	12	36	27	4	41	–	–	–	–
			2009	17	–	4	–	34	14	25	15	–	–	–	–
			2010	–	8	2	1	–	5	3	7	14	30	2	66
			2011	11	3	6	18	45	38	–	–	21	8	14	40

Таким образом, исследование содержания биогенных элементов в воде Верхневолжского, Иваньковского и Угличского водохранилищ в различные сезоны и в годы с различной водностью показало, что для всех определяемых ингредиентов характерна пространственно-временная изменчивость.

В Верхневолжском водохранилище повышенные концентрации аммонийного азота и железа общего обусловлены высокой степенью заболоченности водосбора и значительным распространением торфяно-болотных почв. Повышенные концентрации азота и фосфора в воде Иваньковского и Угличского водохранилищ обусловлены в основном сельскохозяйственной освоенностью и значительной застройкой береговой зоны, а также значительным поступлением недостаточно очищенных сточных вод, особенно в Угличское водохранилище.

Для уменьшения биогенной нагрузки на Иваньковское и Угличское водохранилища необходимо предусмотреть комплекс природоохранных мероприятий, направленных на соблюдение режима водоохранных зон и модернизацию очистных сооружений, с которых поступают загрязненные стоки в водоемы.

Литература

Волга и ее жизнь. Л.: Наука, 1978. 350 с.
Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 239 с.
Иваньковское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука, 1978. 304 с.
Никаноров А.М. Гидрохимия. Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 462 с.
Экологические проблемы Верхней Волги. Ярославль: ЯГТУ, 2001. 427 с.
Proceedings of Freshwater Research. Vol. 1. Upper Volga Expedition 2005 – Technical Report. Der Andere Verlag, 2006. 140 p.

СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ МАЛЫХ ПРИТОКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Е.А. Чекмарева
Институт водных проблем РАН, Москва
e-mail: S_Taya@list.ru

Химический состав речных вод переменчив во времени и в пространстве и отличается различным содержанием органических, биогенных веществ и их форм (растворенных и взвешенных, органических и минеральных) нахождения в водной среде. Данные наблюдения за количественным состоянием процессов, ведущих к накоплению или освобождению органических и биогенных веществ в водоемах и водотоках, помогут сделать заключение о содержании их в водных экосистемах, полноте и характере циркуляции, доли поступлений с водосборной территории и с подземным стоком и т. д.

Малые реки представляют собой водотоки длиной не более 100 км, с площадью водосбора не более 1–2 тыс. км^2, с условиями формирования гидрологического режима в одной природной зоне [Малые реки…, 1998]. Малая река – специфическая природная система, в состав которой входят более мелкие водотоки речной сети и водосборная площадь, где формируется речной сток (поверхностный и подземный сток воды, сток наносов и тепла). Состав речных вод малого водотока выявляет гидрохимические особенности местности. Впадая в крупный водоем или водоток, речной сток влияет на общую концентрацию органических и биогенных веществ в водоеме, особенно в приустьевых участках. Пространственное изменение содержания органических и биогенных компонентов состава поверхностных вод связано с влиянием природных условий на формирование речного стока, а также с антропогенным воздействием рассредоточенных и точечных источников загрязнения.

В период с 2009 по 2011 гг. автором проводились наблюдения за динамикой содержания органического вещества и биогенных элементов в воде малых притоков Иваньковского водохранилища в ряде створов от истока к устью. Пробы воды отбирались ежемесячно из поверхностного горизонта на русле. Объектами исследования были реки Дойбица, Донховка, Орша, Созь, Сучок (табл. 1), водосборные бассейны которых расположены на территории Конаковского, Кимрского, Калиниского (Тверская область) и Клинского районов (Московская область).

Таблица 1

Морфологические характеристики малых притоков Иваньковского водохранилища

Наименование притоков	Длина, км	Площадь водосбора (в устье), км^2
Дойбица	24	192
Донховка	24	192
Орша	72	752
Созь	34	306
Сучок	16,5	58,3

Химический анализ отобранных проб воды производился в гидрохимической лаборатории отдела охраны водной среды ФГБУН ИВП РАН (свидетельство аттестации № РОСС RU.001.518693) согласно утвержденным методикам выполнения измерений. Фотометрические методы (прибор – КФК-2МП) использовали для определения цветности воды, общего железа (с ортофенантролином), кремния (в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты), соединений фосфора (с восстановлением аскорбиновой кислотой), концентрации соединений азота с применением реактива Несслера (для аммония), реактива Грисса (для нитритов), с применением салициловой кислоты (для нитратов). Для определения перманганатной окисляемости использовали титриметрический метод.

Истоки рек Донховки, Дойбицы и Сучка расположены в болотистом березово-осиновом мелколесье, в районе бывших торфоразработок (Конаковский Мох). Указанные реки являются правыми притоками Иваньковского водохранилища и протекают в наиболее освоенном населением жилом районе. Реки Орша и Созь берут начало из озер Оршино и Великое и протекают по сильно заболоченной, малонаселенной местности [Григорьева и др., 2000]. Иваньковское водохранилище – мелководное водохранилище руслового типа площадью (при НПУ 124.0 м) 327 км^2, длиной 127 км и площадью водосбора 41000 км^2. В зоне влияния подпора, создаваемого водохранилищем, гидрологический и гидрохимический режимы рек аналогичны режимам водохранилища [Григорьева и др., 2000].

Сезонные колебания содержания органического вещества и биогенных элементов в воде рек связаны с характером питания рек. В период паводков основную роль в питании рек играет поверхностный сток. Во время летней и зимней межени преобладает подземное питание рек грунтовыми и подземными водами [Григорьева и др., 2000].

Косвенную характеристику содержания в воде органического вещества можно получить по значениям цветности (ЦВ), перманганатной окисляемости (ПО) и БПК$_5$ (табл. 2, 3).

Цветность воды исследуемых малых рек за период наблюдений изменялась в пределах от 17 до 565 град. Pt-Co шкалы и зависела от сезонных изменений в гидрохимическом режиме реки (табл. 2) и от водности года. Минимальные значения ЦВ наблюдались в летнюю межень [Григорьева и др., 2000] и осенью, максимальные значения ЦВ отмечены в период весеннего половодья, что связано с поступлением в водоток окрашенного органического вещества. Вода рек Дойбицы, Сучка и Донховки отличается наибольшими значениями ЦВ: 565; 399; 355 град. Pt-Co шкалы соответственно.

Таблица 2

Динамика средних за сезон значений ЦВ (град Pt-Co шкалы) малых притоков Иваньковского водохранилища в различные сезоны 2009–2011 гг.

Река	2009				2010				2011			
	зима	весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень
Дойбица	125	245	80	77	–	302	–	73	176	377	54	22
Донховка	70	125	51	56	46	170	167	61	126	178	70	44
Орша	175	233	93	–	–	332	–	275	253	179	84	160
Созь	175	192	202	–	–	289	172	191	266	166	112	108
Сучок	100	60	47	–	–	208	82	58	–	208	64	76

Примечание. Прочерк здесь и далее в табл. означает отсутствие данных.

Для значений ПО характерна внутригодовая динамика, которая аналогична ходу изменений значений ЦВ. В притоках Иваньковского водохранилища величины ПО достигают высоких значений – до 68,7 мгО/л.

Таблица 3

Показатели содержания органического вещества в воде малых притоков Иваньковского водохранилища в различные сезоны 2009–2011 гг.

Река	2009			2010				2011			
	зима	лето	осень	зима	весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень
БПК$_5$, мгО$_2$/л											
Дойбица	–	2,7	7,5	–	7,4	–	0,9	0,9	2,2	2,8	4,6
Донховка	–	1,8	2,9	3,7	1,4	2,2	1,4	1	2,1	2,4	1,6
Орша	–	1	–	–	1,7	–	1,5	1,1	1,2	3,1	1,6
Созь	–	2,4	–	–	1,9	3,5	2,4	0,2	1,4	3,5	1,6
Сучок	–	1	–	–	1,2	–	1,3	–	6,3	3,9	3,2
ПО, мгО/л											
Дойбица	18,8	13,3	14	–	36,7		6,1	19	44,6	15,4	5,7
Донховка	12,9	10,5	12,4	18,5	26,7	21	6,8	18	25,4	20,4	12,2
Орша	27,7	15,8	–	–	39,5		35	32	29	17,8	37,8
Созь	36,7	3,3	–	–	34,5	28	33	38	29	23,5	29,9
Сучок	18,2	11,2	–	–	32	14	10		60,7	25,8	27,2

Биохимическое потребление кислорода дает количественную оценку легкоокисляющихся органических веществ по количеству кислорода, потребляемого при биохимическом окислении этих веществ за определенный промежуток времени (обычно за 5 суток) [Никаноров, 2008]. Отмечены высокие содержания $БПК_5$ на участках, близких к истоку (Донховка, Созь), а также в районах плотной застройки водосборной территории (Дойбица, Донховка, Сучок).

Исследования показали, что концентрации минеральных форм азота сильно изменяются по сезонам года и зависят от развития фитопланктона, полноты и характера циркуляции воды в водоеме, а также от поступления азота из почв и грунтовых вод, притока его с водосборного бассейна и т. д. Средние за сезон концентрации аммонийного азота в притоках Иваньковского водохранилища изменяются от 0,11 до 1,25 мгN/л (табл. 4). Максимальные значения наблюдаются в различные сезоны и обусловлены состоянием водотока (объемом речного стока, температурным режимом, развитием растительности и т. д.). Содержание нитритного азота в водах малых притоков незначительно и составляет от 0 до 73 мкгN/л (см. табл. 4). Средние за сезон концентрации нитратного азота в воде малых притоков составляют от 0,09 до 2,35 мгN/л (см. табл. 4). Максимальные значения содержания нитратов в природных водах малых рек зафиксированы в периоды половодья, за исключением локальных скачков содержания нитратов (р. Созь) в пределах населенных пунктов.

Таблица 4

Динамика средних за сезон концентраций минерального азота в поверхностном горизонте воды малых притоков Иваньковского водохранилища (2009–2011 гг.)

Река	2009				2010				2011			
	зима	весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень
Аммонийный азот, мгN/л												
Дойбица	0,64	0,93	0,24	0,11	–	0,48	–	0,44	0,44	0,46	0,23	0,27
Донховка	0,13	0,4	0,08	0,19	0,49	0,23	0,25	0,52	0,32	0,32	0,37	0,28
Орша	0,5	0,78	0,38	–	–	0,39	–	0,2	0,51	0,48	0,24	0,52
Созь	0,54	0,61	0,6	–	–	0,55	1,08	0,43	0,55	0,47	0,29	0,52
Сучок	0,26	0,49	0,31	–	–	0,3	0,43	0,31	–	0,3	0,41	1,25
Нитратный азот, мгN/л												
Дойбица	0,5	0,68	0,2	0,09	–	0,68	–	0,84	1,11	0,96	0,21	1,07
Донховка	0,47	0,81	0,15	0,09	0,81	0,86	0,14	0,38	0,95	1,43	0,13	0,27
Орша	0,42	0,6	0,28	–	–	0,28	–	0,64	0,68	0,72	0,32	0,64
Созь	0,47	0,39	0,36	–	–	0,22	0,2	0,21	0,34	0,56	2,35	0,64
Сучок	0,23	1,04	0,11	–	–	0,38	0,14	0,61	–	0,58	0,15	0,21
Нитритный азот, мкгN/л												
Дойбица	3	36	15	7	0	16	0	25	3	11	4	12
Донховка	6	6	15	16	8	7	6	26	3	12	5	9
Орша	3	22	23	0	0	7	0	18	2	9	11	11
Созь	2	25	45	0	0	4	6	4	3	5	5	11
Сучок	6	0	18	0	0	6	5	10	0	72	3	11

Малые притоки Иваньковского водохранилища, водосборы которых имеют в основном сельскохозяйственное использование, привносят в водохранилище значительное количество минерального азота, что способствует евтрофированию водоема [Григорьева и др., 2000]. В настоящее время доля сельского хозяйства заметно сократилась, по визуальным наблюдениям и данным Тверского статуправления, например, посевная площадь в хозяйствах всех категорий Конаковского района уменьшилась в 11 раз за период с 2000 по 2009 гг. Несмотря на сокращение сельскохозяйственно освоенной площади, содержание соединений азота и фосфора в речных водах не уменьшилось.

Для оценки антропогенного воздействия на качество воды были определены концентрации хлоридов в воде исследуемых рек. Увеличение концентраций хлоридов по сравнению с фоновыми значениями свидетельствует о техногенном воздействии, обусловленном поступлением контролируемых и неконтролируемых бытовых и промышленных сточных вод непосредственно в водоток или на его водосборную площадь. В воде рек Дойбицы, Донховки и Сучка отмечены высокие концентра-

ции содержания хлоридов, превышающие фоновые значения, что связано с увеличением поступления промышленно-бытовых сточных вод с водосборной площади. Минимальное антропогенное воздействие выявлено для рек Орши и Созь.

Существенная часть переносимых реками соединений фосфора поступает с хозяйственно-бытовыми сточными водами. Обогащение весенних вод соединениями фосфора связано с сельскохозяйственной освоенностью водосбора рек. Содержание общего растворенного фосфора увеличивается в жаркие и маловодные годы, например, летом 2010 г. содержание растворенного фосфора достигло наибольших значений за весь период наблюдения и составило 419 мкг/л для общего фосфора и 300 мкг/л для минерального фосфора (табл. 5). Осенью содержание фосфора в речных водах уменьшается, а зимой фосфор поступает в реки в основном со сточными водами.

Таблица 5

Динамика средних за сезон концентраций растворенных форм минерального и общего фосфора в различные сезоны 2009–2011 гг., мкг/л

Река	2009				2010				2011			
	зима	весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень	зима	весна	лето	осень
Растворенный минеральный фосфор												
Дойбица	70	109	8	3	0	66	0	26	75	58	25	28
Донховка	29	30	8	3	55	32	86	28	61	42	41	34
Орша	35	58	22	0	0	40	0	36	59	47	23	47
Созь	15	17	10	0	0	8	5	5	8	14	6	5
Сучок	27	32	9	0	0	36	18	8	0	23	17	13
Растворенный общий фосфор												
Дойбица	105	156	22	24	0	126	0	82	106	113	62	56
Донховка	60	63	20	16	90	90	161	62	87	84	88	60
Орша	70	105	34	0	0	96	0	74	91	83	26	76
Созь	49	39	13	0	0	50	19	19	31	43	35	20
Сучок	55	72	29	0	0	89	40	28	0	68	52	45

В целом природные условия формирования речного стока малых притоков Иваньковского водохранилища способствуют насыщению поверхностных вод окрашенными соединениями органического происхождения (повышение значений ЦВ, ПО, $БПК_5$, аммонийного азота). Влияние освоенных сельскохозяйственных территорий выражается в увеличении концентраций соединений минерального азота и растворенного фосфора в речных водах. Селитебные территории оказывают значительное влияние на качество воды малых водотоков, и в пределах населенных пунктов отмечены высокие концентрации минерального растворенного фосфора и нитратного азота. Сброс хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод влияет на тепловой режим реки, повышая ее температуру, что приводит к значительному евтрофированию водотока, зарастанию мелководий и заболачиванию прибрежных участков [Григорьева и др., 2000].

Литература

Ветвицкая Т.В., Хромов В.М., Цыцарина О.Г. Многолетняя динамика минеральных форм азота и фосфора в воде верхнего участка Москвы-реки в процессе ее евтрофирования // Водные ресурсы. 1994. Т. 21, № 3. С. 344–349.

Григорьева И.Л., Ланцова И.В., Тулякова Г.В. Геоэкология Иваньковского водохранилища и его водосбора. Конаково, 2000. 248 с.

Иваньковское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука, 1978. 304 с.

Калиниченко Н.П. Защита малых рек. М.: Экология, 1992. 354 с.

Леонов А.В., Дубинин А.В. Взвешенные и растворенные формы биогенных элементов, их соотношение и взаимосвязь в основных притоках Каспийского моря // Водные ресурсы. 2001. Т. 28, № 3. С. 261–279.

Малые реки волжского бассейна. М.: МГУ, 1998. 234 с.

Никаноров А.М. Гидрохимия. Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 462 с.

Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. 760 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ГОДОВОГО И СЕЗОННОГО СТОКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В УЧИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

Д.И. Соколов
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Красновидовская УНБ, Москва
e-mail: Dmitriy.Sokolov@yandex.ru

Высокое содержание органических веществ (ОВ) в воде – недостаток многих водохранилищ, используемых для водоснабжения городов, в частности, главная проблема Волжского источника водоснабжения г. Москвы. Удаление из воды ОВ до нормы сопряжено с большими трудностями и затратами.

В то же время известно, что в водохранилищах (особенно слабопроточных) благодаря их самоочищающей способности происходит изменение состава речных водных масс, и содержание в них ОВ, как правило, снижается [Францев, 1963; Даценко, 2007]. В фундаментальной работе Б.А. Скопинцева [Скопинцев, 1950] приводятся следующие факторы убыли ОВ в природных водах: физические (седиментация под влиянием силы тяжести и др.), химические, физико-химические (адсорбция на почвенных взвесях и др.), биохимические и биологические (окисление при участии микроорганизмов и др.).

Этот перечень факторов относится к органическому веществу в целом. Различные по составу и происхождению ОВ подвержены внутриводоемной трансформации в разной степени. Величина биохимического потребления кислорода (БПК) служит количественной оценкой лабильных, т. е. наименее консервативных биохимически нестойких ОВ (в первую очередь автохтонных ОВ планктонного происхождения). Величины перманганатной окисляемости (ПО) и цветности (ЦВ) воды характеризуют в первую очередь содержание биохимически стойких аллохтонных гумусовых веществ, в значительно меньшей степени подверженных внутриводоемной трансформации. По величине бихроматной окисляемости (БО) принято судить о суммарном содержании ОВ [Скопинцев, 1950].

Сравнение содержания ОВ в водных массах, поступающих в водохранилище и сбрасываемых из него, и оценка роли водохранилищ в перехвате стока ОВ имеют важное практическое значение [Францев, 1963]. Объектом исследований в настоящей работе выбрано Учинское (Акуловское) водохранилище, относящееся к системе канала им. Москвы, расположенное между Пестовской, Пяловской и Акуловской плотинами [Бочаров, 1987]. Учинское водохранилище является отстойным водоемом и используется только для целей водоснабжения г. Москвы: из него осуществляется водозабор Восточной водопроводной станции и ¾ объема водозабора Северной водопроводной станции. Водный баланс водохранилища определяется уравнением:

$$W_{Пе} + W_{Б} - W_{П} - W_{Уч} - W_{Кор} - W_{ВВС} - 0{,}75\ W_{СВС} = \Delta W,$$

где $W_{Пе}$ – поступление воды из Пестовского водохранилища; $W_{Б}$ – боковой приток воды с водосборного бассейна самого водохранилища (не превышает 4 % приходной части баланса); $W_{П}$ – потери на фильтрацию и испарение (не более 4 % расходной части); $W_{Уч}$ – сброс воды в нижний бьеф Акуловского гидроузла для обводнения р. Учи; $W_{Кор}$ – водозабор г. Королева; $W_{ВВС}$ – водозабор Восточной водопроводной станции; 0,75 $W_{СВС}$ – водозабор Северной водопроводной станции из Учинского водохранилища; ΔW – аккумуляция воды в водохранилище.

Использованная в работе гидрологическая информация включает ежедекадные значения составляющих водного баланса Учинского водохранилища $W_{Уч}$, $W_{Кор}$, $W_{ВВС}$, $W_{СВС}$ и ΔW за период с 1984 по 2002 гг., а также ежемесячные значения за период с 1957 по 2008 гг. Составляющие $W_{Б}$ и $W_{П}$ в материалах службы Управления канала им. Москвы приводятся для водораздельного бьефа канала в целом; их значения для Учинского водохранилища рассчитаны через соотношение площадей водосбора и зеркала всего канала и непосредственно водохранилища. Объем перекачки из Пестовского водохранилища в Учинское рассчитан по уравнению водного баланса как неизвестная составляющая.

В системе мониторинга качества воды Волжского источника водоснабжения Учинское водохранилище представлено тремя пунктами контроля качества воды: Пестово (характеризует параметры водных масс $W_{Пе}$), водозабор Северной водопроводной станции из Учинского водохранилища

(храктеризует состав $W_{СВС}$) и Листвянская ГЭС (подходит для описания состава вод $W_{Уч}$, $W_{Кор}$, $W_{ВВС}$). В данной работе использованы данные наблюдений гидрологической службы Управления канала им. Москвы за период с 1984 по 2002 гг. за показателями БО, ПО, ЦВ, $БПК_5$ (частота наблюдений в указанных пунктах – 2–3 раза в месяц), а также среднемесячные величины показателей ПО, ЦВ за период с 1957 по 2008 гг. и БО, $БПК_5$ за период с 1976 по 2006 гг.

В методологии гидрохимических исследований для оценки влияния водохранилищ на сток веществ и формирование качества воды часто применяется принцип вещественных балансов, заключающийся в сопоставлении приходных и расходных статей баланса веществ. Для Учинского водохранилища достаточно информативными являются так называемые внешние балансы, которые состоят в сопоставлении балансовых составляющих на «входе» в водохранилище и на «выходе» из него:

$$ОВ_П – ОВ_Р = ±ΔОВ,$$

где $ОВ_П$ и $ОВ_Р$ – массы ОВ (в тоннах), соответственно поступающие в водоем с притоком и удаляющиеся из него со стоком воды за тот или иной расчетный период (декаду, месяц, год); ±ΔОВ – искомое изменение запаса ОВ в воде водохранилища. Отнеся ΔОВ к $ОВ_П$, получим величину, называемую в гидроэкологии коэффициентом удержания вещества в водоеме $К_R$:

$$К_R = (ОВ_П – ОВ_Р) / ОВ_П$$

При расчете балансов суммарного содержания ОВ масса ОВ (в тоннах), содержащаяся в том или ином объеме воды W (млн $м^3$), вычислялась по формуле:

$$ОВ = 0{,}7875\ БО \times W,$$

где БО (мгО/л) – среднее значение БО в данном объеме воды, 0,7875 БО (мг/л) – содержание ОВ в этом объеме [Скопинцев, 1950]. Для расчета балансов биохимически стойких и лабильных ОВ вместо величин БО использовались соответственно значения ПО и $БПК_5$. Такая замена производилась, исходя из допущения, основанного на общепринятых представлениях о природе ОВ и преобладании разных групп в его составе: если 1 мгО/л БО соответствует 0,7875 мг/л суммарного содержания ОВ [Скопинцев, 1950], то 1 мгО/л ПО соответствует 0,7875 мг/л биохимически стойких фракций ОВ, а 1 $мгО_2$/л $БПК_5$ – 0,7875 мг/л лабильных ОВ, поддающихся окислению по методу БПК за 5 суток. При оценке баланса окрашенных ОВ вместо 0,7875 БО использованы соответствующие значения ЦВ; очевидно, что размерность полученных балансовых составляющих (град Pt-Co шкалы × млн $м^3$) не имеет физического смысла, тем не менее анализ соотношения этих условных составляющих позволил оценить роль водохранилища в снижении стока окрашенных ОВ.

Внешние балансы позволяют оценивать суммарное влияние водохранилища на сток веществ. В этом случае все внутриводоемные процессы оцениваются по интегральной результирующей за расчетный период. Очевидно, что корректная оценка роли этих процессов при помощи внешнего баланса возможна лишь за длительный период, когда приток и сток (как водный, так и вещественный) генетически сопоставимы. Месячные же (и тем более декадные) балансы в этом отношении не могут быть показательными из-за невозможности учесть время добегания веществ до водозаборов. В данной работе основное внимание уделено годовым внешним балансам; расчет декадных и месячных балансов производился в первую очередь для оценки сезонных изменений коэффициентов удержания в зависимости от внутригодовой изменчивости притока и стока воды и ОВ.

В общем случае влияние совокупности внутриводоемных процессов на изменение запаса и состава веществ в водохранилище в первую очередь зависит от его проточности: при уменьшении коэффициента водообмена характеристики самоочищающей способности водохранилища усиливаются (чем больше период водообмена, тем полнее утилизация аллохтонных органических веществ биотой, больше интенсивность седиментации взвесей и соосаждения загрязняющих веществ).

Таким образом, логично предположить наличие обратной зависимости между удержанием ОВ в Учинском водохранилище и показателями водности за те или иные периоды. Такая связь снижения цветности в Учинском водохранилище с коэффициентом его водообмена получена [Даценко, 2007],

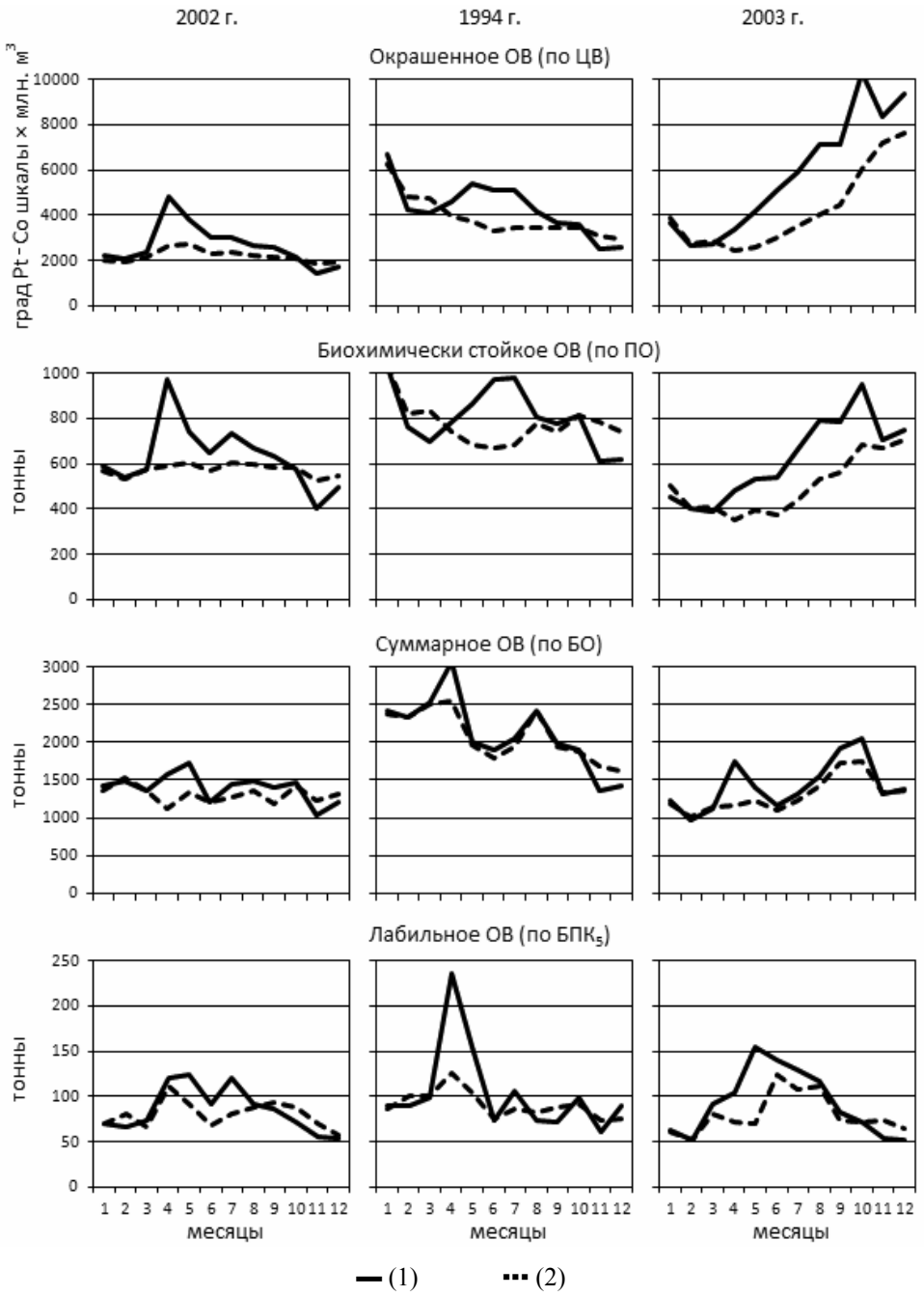
схожая отрицательная связь между среднегодовым эффектом обесцвечивания и годовым притоком речных вод установлена для Иваньковского водохранилища [Соколов, 2007]. Однако подробный анализ результатов расчетов внешних вещественных и водных балансов (декадных, месячных, сезонных, годовых и многолетних), в котором характеристики удерживающей способности водохранилища (± ΔОВ, $К_R$, снижение показателей БО, ПО, ЦВ, $БПК_5$) сопоставлялись с показателями водности (коэффициент водообмена, объем притока в Учинское водохранилище и в канал им. Москвы, модульный коэффициент притока и др.), не выявил ни статистически значимых связей между рассмотренными характеристиками по сезонам, ни каких-либо многолетних трендов удерживающей способности Учинского водохранилища.

Это может объясняться сочетанием нескольких особенностей гидрологического и гидрохимического режима Учинского водохранилища, обусловленных его положением в системе канала им. Москвы. Во-первых, водность года практически никак не сказывается на работе водозаборных сооружений этого отстойного водохранилища. Его годовой водообмен – наименьший из всех водоемов канала и изменяется в незначительном диапазоне ($К_В$ = 6–9). Во-вторых, в отличие от Иваньковского водохранилища, питающегося речным стоком, Учинское заполняется водой вышерасположенных водохранилищ водораздельного бьефа канала им. Москвы. Состав водных масс, поступающих в Учинское водохранилище, успевает значительно трансформироваться по мере прохождения водоемов канала; тем самым, режимом работы гидротехнических сооружений канала нарушаются сезонные закономерности поступления вод того или иного генезиса и состава.

Среднесезонные величины притока $ОВ_П$ и стока $ОВ_Р$ органических веществ, коэффициенты удержания $К_R$, относительные изменения цветности ΔЦВ (град Pt-Co шкалы), перманганатной ΔПО (мгО/л), бихроматной ΔБО (мгО/л) окисляемости, биохимического потребления кислорода $БПК_5$ ($мгО_2$/л), рассчитанные для Учинского водохранилища за многолетний период с 1957 по 2008 гг.

Сезон (фаза водного режима)	Органическое вещество							
	окрашенное, град Pt-Co шкалы × млн м³		стойкое, т		суммарное, т		лабильное, т	
	$ОВ_П$ / $ОВ_Р$	$К_R$ / ΔЦВ	$ОВ_П$ / $ОВ_Р$	$К_R$ / ΔПО	$ОВ_П$ / $ОВ_Р$	$К_R$ / ΔБО	$ОВ_П$ / $ОВ_Р$	$К_R$ / $ΔБПК_5$
Зимнее равновесие (январь – март)	11570 / 10515	9 % / 5	1875 / 1845	2 % / 0,2	5200 / 5010	4 % / 1,2	275 / 275	0 % / 0,0
Весеннее наполнение (апрель)	5260 / 3650	31 % / 7	760 / 620	18 % / –0,2	2080 / 1690	19 % / –0,4	160 / 120	25 % / 0,1
Летне-осеннее равновесие (май – июль)	13950 / 9860	30 % / 18	2100 / 1665	21 % / 2,3	5250 / 4640	12 % / 3,1	380 / 340	11 % / 0,2
Летне-осеннее равновесие (август – октябрь)	12900 / 9890	23 % / 13	2085 / 1800	14 % / 1,6	5500 / 5040	8 % / 2,7	320 / 300	6 % / 0,1
Зимняя сработка (ноябрь – декабрь)	7280 / 6880	5 % / 10	1160 / 1240	–7 % / 0,8	3180 / 3480	–10 % / 1,5	170 / 185	–10 % / 0,1
За год	51050 / 40760	20 % / 12	7960 / 7140	11 % / 1,2	21750 / 20380	6 % / 1,7	1320 / 1230	6 % / 0,1
За год (минимальное за период)		10 % / 4		3 % / 0,3		–3 % / –0,5		–4 % / –0,1
За год (максимальное за период)		37 % / 25		24 % / 2,4		12 % / 3,4		24 % / 0,3

Обобщенные результаты расчетов внешних балансов ОВ для Учинского водохранилища, осредненные за многолетний период, представлены в табл. Сезоны выделены в соответствии с фазами водного режима водоема. На рис. представлены графики внутригодовых изменений притока и стока ОВ в Учинском водохранилище для трех лет с характерной степенью удержания ОВ в водоеме – 2002, 1994 и 2003 гг. (годовые величины коэффициентов удержания $К_R$ в эти годы близки соответственно к среднемноголетним, минимальным и максимальным за период показателям).



Приток в Учинское водохранилище (1) и сток из него (2) органических веществ в годы со средним (2002 г.), минимальным (1994 г.) и максимальным (2003 г.) удержанием ОВ

Независимо от водности лет, можно выделить следующие характерные черты внутригодового хода поступления, стока и удержания ОВ в водохранилище. Зимой после сработки водохранилища приток ОВ незначительно превышает сток. Основное поступление ОВ в Учинское водохранилище происходит в апреле – мае, за счет интенсивного притока воды в фазу наполнения водохранилища; при этом относительное содержание ОВ в водных массах, наполняющих водоем, невелико. В течение лета, несмотря на сравнительно низкие расходы притока, высокое поступление ОВ сохраняется за счет максимальных значений показателей ОВ в воде, поступающей из Пестовского водохранилища. Содержание ОВ в водах, забираемых и сбрасываемых из Учинского водохранилища, тем временем минимально, поскольку в водозаборы и нижний бьеф поступают водные массы, бедные ОВ, которыми водохранилище

заполнялось весной. В начале зимы, во время сработки водохранилища, в условиях минимального за год притока воды заметно снижается и поступление в водоем ОВ. В низовьях водохранилища содержание ОВ осенью и зимой постепенно растет по мере продвижения летних вод, богатых ОВ; поэтому в ноябре – декабре сброс ОВ, как правило, превышает приток (в среднем на 10 % для суммарного ОВ).

За многолетний период Учинское водохранилище перехватывает согласно расчетам около 1400 т ОВ в год, снижая суммарный сток ОВ на 6 % (среднегодовые значения БО в воде снижаются после прохождения водными массами водоема на 1,7 мгО/л). Среди различных по составу и происхождению фракций ОВ минимальное влияние водохранилище оказывает на баланс легкоокисляемого биохимически ОВ (его сток снижается на 6 %, что соответствует понижению значений $БПК_5$ на 0,1 $мгО_2$/л). Большая часть лабильного ОВ продуцируется в самом водоеме в результате фотосинтеза и окисляется в водной толще, не достигая дна при осаждении; таким образом, доля данной фракции во внешнем балансе минимальна. Намного заметнее удерживающая способность Учинского водохранилища в отношении биохимически стойких аллохтонных ОВ: в водоеме задерживается в среднем 11 % (до 24 %) биохимически стойких ОВ, среднегодовые значения ПО снижаются на 1,2 мгО/л. Максимально самоочищающая способность водохранилища проявляется в эффекте обесцвечивания воды: сток окрашенных ОВ снижается в среднем на 20 % (до 37 %), а величина ЦВ – на 12 град. Pt-Co шкалы.

Колебания показателей содержания ОВ на «выходе» из Учинского водохранилища в целом качественно повторяют характер их изменений в створе Пестово, отличаясь гораздо меньшей амплитудой, более низкими значениями, а также отставанием, соответствующим времени добегания. Именно добеганием при наличии внутригодового тренда к увеличению или уменьшению содержания ОВ (т. е. непоказательностью баланса) можно объяснить отличие 1994, 2003 гг. (см. рис.) и ряда других лет, характеризующихся повышенными и пониженными по сравнению со среднемноголетним коэффициентами удержания.

Результаты выполненных расчетов показывают, что Учинское водохранилище можно рассматривать как звено технологической цепи очистки питьевой воды, осуществляющее предварительную очистку вод в результате действия природных процессов самоочищения.

Литература

Даценко Ю.С. Эвтрофирование водохранилищ. М.: ГЕОС, 2007. 252 с.

Бочаров В.В., Быков Л.С., Даценко Ю.С. и др. Канал имени Москвы: 50 лет эксплуатации / Под ред. Л.С. Быкова и А.С. Матросова. М.: Стройиздат, 1987. 240 с.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л.: Гидрометеоиздат, 1950. 290 с.

Соколов Д.И. Применение математического моделирования для расчета цветности воды слабопроточных водоемов // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов. Труды Международной научно-практической конференции. Т. 2. Пермь, 2007. С. 76–81.

Францев А.В. Окраска верхневолжской воды, ее обесцвечивание и расширение волжского водоснабжения Москвы // Учинское и Можайское водохранилища. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1963. С. 16–27.

ВНУТРИСУТОЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВАЛОВОЙ ПЕРВИЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ФИТОПЛАНКТОНА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МОЖАЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

М.Г. Гречушникова[1], Е.Р. Кременецкая[2]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт водных проблем РАН, Москва
e-mail: allavis@mail.ru

[2] Институт водных проблем РАН, Москва
e-mail: ekrem@front.ru

Сложность учета процесса образования O_2 в процессе фотосинтеза фитопланктона при моделировании кислородного режима водоемов состоит в том, что он чутко реагирует на изменение метеоусловий. Величина валовой продукции (ВП) фитопланктона зависит от численности водорослей и от условий их обитания, однако влияние этих факторов неоднозначно (например «световое насы-

щение» – прекращение увеличения первичной продукции (ПП) и снижение при дальнейшем росте освещенности [Йоргенсен, 1985]). Еще одна характерная особенность фотосинтеза состоит в том, что его температурные оптимумы у разных видов растений различны [Одум, 1975]. По [Хендерсон-Селлерс, Маркленд, 1990] для «цветения» водоема достаточно, например, содержания в воде фосфора в период перемешивания водной толщи в количестве 0,01 мг/л. Однако в стратифицированном водоеме могут возникать изолированные слои, в которых запас биогенных веществ может истощаться. Интенсивность фотосинтеза в водах мелководий водохранилища довольно тесно связана с их типом, т. е. с теми экологическими условиями, в которых развивается фитопланктон [Пырина и др., 1976]. На защищенных и полузащищенных мелководьях фотосинтез, как правило, выше, чем в глубоководной зоне. При штиле на мелководных станциях наблюдаются более высокие величины фотосинтеза, чем в глубоководной зоне, а в ветреную погоду различие между ними сглаживается. Скорость фотосинтеза обычно соответствует количеству фитопланктона и содержанию пигментов [Башкатова, 1976]. Более высокие величины на мелководных станциях отмечаются во время массового развития здесь синезеленых водорослей. Защищенные и полузащищенные мелководья характеризуются более высокой интенсивностью биохимических процессов, связанных с обменом биогенных веществ, на что указывают повышенные скорости оборота фосфатов в прибрежье [Былинкина, Генкал, 1974].

Целью данной работы было проследить изменения в суточном ходе фотосинтеза на мелководьях и в глубоководной части долинного водохранилища при разной гидрологической структуре водной толщи.

Исследования проводились на Можайском водохранилище [Комплексные исследования…, 1979] летом 2011 г. В составе фитопланктона Можайского водохранилища отмечены 6 отделов водорослей: зеленые, диатомовые, синезеленые, золотистые, пирофитовые, евгленовые [Каниковская, Садчиков, 1985]. Причем доминировали в разные периоды – синезеленые, пирофитовые, диатомовые. Судя по [Хрусталева, 1973; Моделирование…, 1995] в Можайском водохранилище запас биогенных веществ достаточно высок и лимитирования развития фитопланктона по биогенным веществам не должно быть.

Полевые наблюдения за пространственно-временной изменчивостью продукционно-деструкционных процессов были организованы в пределах Красновидовского плеса: продукционная станция размещалась на буйке, заякоренном над затопленным руслом р. Москвы с глубиной около 12–13 м. Для исследования пространственной неоднородности пробы воды отбирались в центре мелководного залива в 200 м от буйка с глубинами не более 3–4 м. Экспозиция склянок длилась не менее 3 часов. Содержание растворенного кислорода определяли методом Винклера. Постановка продукционной станции краткосрочной экспозиции обоснована в [Гаврилов и др., 1977]: короткая экспозиция (от 2 часов) дает возможность зарегистрировать изменения, связанные с внутрисуточным ходом освещенности и облачности, не успевают накопиться токсичные продукты метаболизма при интенсивном цветении, т. е. нет угнетения популяции. Для анализа синоптических условий использовались данные Можайской метеостанции с интернет-ресурса [www.rp5.ru]. Также в распоряжении авторов имелись данные анализа изменения внутрисуточного содержания общего и минерального фосфора на 27.06, а также дневные пробы за 27.07; 01.08; 04.08 и 09.08.

Оба периода наблюдений (26.06–06.07 и 06–11.08) охватили фазы нагревания и охлаждения синоптических циклов. При этом, несмотря на то, что в июне – июле суточные температуры воздуха были выше (до 29,4 °С), фаза нагревания была более выражена в августе за счет большей разности температур наиболее теплого и наиболее холодного дня периода (от 9,4 до 27 °С), их внутрисуточный размах был также больше (до 14,1 °С). В конце лета наблюдались большие скорости ветра, как средние, так и максимальные. Первый период был более дождливым, с частыми грозами, второй – отличался в среднем меньшей облачностью. Особенности погоды привели к формированию различной гидрологической структуры водной массы водохранилища и различному содержанию биогенных веществ (в частности минерального фосфора), что обусловило особенности продукционных процессов в эти два периода.

Первый период наблюдений характеризовался сильной стратификацией водной толщи (средний градиент температуры по вертикали изменялся от 0,86 до 1,03 °С/м). Синоптический слой

скачка плотности наблюдался на глубине 2–3 м, а в дневные часы возникал и подповерхностный пикноклин. Толщина перемешанного слоя воды в этот период в среднем составляла менее 1 м, лишь к концу периода увеличиваясь до 4–5 м. В гиполимнионе (начиная с глубины 8 м) содержание O_2 было менее 1 мг/л. Содержание O_2 в поверхностном слое воды при толщине перемешанного слоя воды составляло 130–140 % насыщения, причем суточный ход O_2 был не выражен (по 27.06). При увеличении толщины перемешанного слоя воды до 4–5 м насыщение поверхностного слоя воды O_2 снизилось до 98 %. Насыщение воды на мелководьях кислородом изменялось от 100 до 160 %, увеличиваясь в послеполуденные часы (к 15–16 час). Прозрачность воды на рейдовой вертикали изменялась от 1,25 до 1,8 м, на мелководьях от 1 до 1,6 м. Валовая продукция фитопланктона над затопленным руслом изменялась от 0,1 до 0,4 мгO_2/(л·ч) (на 0,5 м), а на мелководьях от 0,15 до 0,58. Причем, в июне – июле максимальные значения валовой продукции наблюдались в 9–11 часов (а не при наибольшем поступлении солнечной радиации). Содержание минерального фосфора ($P_{мин}$) в верхнем слое на рейдовой вертикали (по данным 27.06.11) изменялось от 1 до 6 мкг/л, причем минимальные значения получены в дневные часы, а утром содержание $P_{мин}$ составляло 6 мкг/л. Снижение к полудню содержания $P_{мин}$ до 1 мкг/л могло угнетать развитие фитопланктона.

В августе наблюдения происходили после периода похолодания. Слой скачка опустился до глубины 7–8 м, средний градиент температуры по вертикали уменьшался до 0,51 °С/м. Прозрачность воды изменялась от 0,8 до 1,4 на рейде и от 0,7 до 1,5 на мелководьях, причем к вечеру обычно снижалась. Насыщение воды кислородом в поверхностном слое на рейдовой вертикали увеличивалось от 85–90 % в утренние часы до 120 % к вечеру. На мелководье насыщение воды кислородом менялось от 85–98 % в утренние часы до 122–131 % к вечеру (в период 6.08–9.08). 11.08 насыщение воды кислородом было 57–65 %. К началу второго периода наблюдений содержание $P_{мин}$ в эпилимнионе (4.08) составило 12 мкг/л, т. е. по содержанию $P_{мин}$ в августе создались условия, благоприятные для цветения фитопланктона (по [Хендерсон-Селлерс, Маркленд, 1990] – 10 мкг/л). Содержание $P_{мин}$ в дневные часы над затопленным руслом не опускалось ниже 6–7 мкг/л, в заливе – 8 мкг/л, т. е. содержание фосфора не лимитировало развитие фитопланктона. Валовая продукция фитопланктона над руслом изменялась от 0,08 до 0,8 мгO_2/(л·ч), а на мелководье – от 19 до 0,75 мгO_2/(л·ч).

Сравнение двух серий наблюдений показало, что в синоптическом масштабе выражено изменение (увеличение) абсолютных величин валовой продукции ($П_{вал}$) на горизонте 0,5 м между сериями наблюдений в июне – июле и августе, связанное со вспышкой цветения синезеленых водорослей. Их массовое размножение началось после существенного похолодания в конце июля с ливневыми дождями и паводками, обусловившими поступление в водохранилище дополнительных порций органических веществ, необходимых для развития водорослей. Кроме того, увеличение содержания фосфора связано с **аноксидными условиями в гиполимнионе**. При отсутствии кислорода в придонной воде окисное железо восстанавливается до закисного и вместе с фосфором диффундирует в воду из донных отложений [Мартынова, 1977]. Уже в конце июня, начиная с 7–8 м глубины, содержание O_2 было менее 1 мг/л. Аноксидные условия у дна сохранились и в августе. Содержание минерального фосфора в придонной водной массе с конца июня к концу июля увеличилось с 50–100 мкг/л до 500 и даже 590 мкг/л к 9 августа.

Немаловажную роль сыграло и изменение гидрологической структуры водоема: толщина перемешанного слоя с конца июня к началу августа увеличилась от 2 до 5–6 м, за период с 4 по 8 августа до 8 м, а 9 и 11 августа толщина перемешанного слоя с однородным распределением температуры воды достигла 10 м. Подобная однородность создает благоприятные условия для рециркуляции биогенных веществ [Ершова и др., 2000]. На горизонте 2 м величины валовой продукции за августовскую серию наблюдений ниже, чем в июне – июле из-за уменьшения прозрачности воды с 100–120 см до 50–70 см, обусловленного массовым развитием водорослей в вышележащих слоях и затенением. Однако при уменьшении интенсивности фотосинтеза на горизонте 0,5 м в период с 10 до 15 часов, на горизонте 2 м валовая продукция в эти часы повышена. Очевидно, это связано с тем, что в этот период доминировали синезеленые водоросли, способные регулировать свою плавучесть и избегать избыточной инсоляции в верхнем слое воды, опускаясь глубже.

Фактор солнечной радиации статистически значимо выражен для первой серии наблюдений и определяет четко выраженные максимумы валовой продукции в безоблачные дни 29.06 (12:30–16:50), 30.06 (9:15–13:30) и 6.07 (7:40–12:35). В августе зависимость положительна, но тренд слабо выражен (солнечных безоблачных дней кроме 7.08 в данной серии наблюдений не было). Однако же значения валовой продукции в среднем на 40 и 50 % (на мелководьях и рейдовой вертикали соответственно) выше, чем в первую серию.

Обращает на себя внимание различный внутрисуточный ход в сериях наблюдений: для первой серии характерен максимум валовой продукции до 12 часов, что связано с уменьшением содержания минерального фосфора в дневные часы, отмеченного в ходе наблюдений 27.06, а также с развитием кучевой облачности во второй половине дня. В течение второй серии большая облачность, наоборот, наблюдалась в первой половине дня, а содержание минерального фосфора более 6 мкг/л лимитирующим фактором не являлось. Полученные результаты расширяют представление о внутрисуточном максимуме продукции в зависимости от внешних условий (например, при безоблачном небе он наблюдался в 17:00–19:00 [Гаврилов и др., 1977; Сапожников и др., 1979]) и подтверждают большую чувствительность процесса фотосинтеза к изменению физико-химических характеристик среды обитания.

Проведенные учащенные наблюдения за продукционными процессами выявили существенную синоптическую неоднородность, выражающуюся в изменении абсолютных значений валовой продукции и зависимость ее внутрисуточного хода от метеорологических условий (например, облачности) и изменения содержания минерального фосфора; пространственную неоднородность, обусловленную сгонно-нагонными явлениями и процессами рециркуляции фосфора при взмучивании донных отложений и в результате ветрового и конвективного перемешивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-05-00176.

Литература

Башкатова Е.Л. Фитопланктон прибрежной зоны Рыбинского водохранилища по наблюдениям 1971–1972 гг. Гидробиологический режим прибрежных мелководий Верхневолжских водохранилищ // Труды Инст. биол. внутр. вод АН СССР. Вып. 33 (36). Ярославль, 1976. С. 84–105.

Былинкина А.А., Генкал Л.Ф. Скорость оборота минерального фосфора и поглощения глюкозы в воде прибрежной и глубоководной части Рыбинского водохранилища. Биогенные элементы и органическое вещество в водохранилищах // Труды Инст. биол. внутр. вод АН СССР. 1974. Вып. 29 (32). Рыбинск, 1974. С. 7–16.

Гаврилов И.Т. и др. Возможности и перспективы использования установок для изучения процесса фотосинтеза // Гидрохимические исследования поверхностных подземных вод района Можайского водохранилища. М.: МГУ, 1977. С. 5–16.

Ершова М.Г. и др. Внутрисуточная трансформация состава воды в Можайском водохранилище // Водные ресурсы. 2000. Т. 27, № 4. С. 485–497.

Йоргенсен С.Э. Управление озерными системами. М.: Агропромиздат, 1985. 159 с.

Комплексные исследования водохранилищ, Можайское водохранилище. М.: Изд-во МГУ, 1979. Вып. 3. 467 с.

Каниковская А.А., Садчиков А.П. Сезонные изменения взаимоотношений фито- и бактериопланктона в толще воды мезотрофного водоема // Деп. ВИНИТИ. М., 1985.

Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 740 с.

Мартынова М.В. Об участии донных отложений в круговороте фосфора в водоеме // Гидрохимические исследования поверхностных подземных вод района Можайского водохранилища. М.: МГУ, 1977. С. 52–61.

Моделирование режима фосфора в долинном водохранилище / Под ред. К.К. Эдельштейна. М.: МГУ, 1995. 79 с.

Пырина И.Л., Башкатова Е.Л., Сигарева Л.Е. Первичная продукция фитопланктона в мелководной зоне Рыбинского водохранилища в 1971–1972 гг. Гидробиологический режим прибрежных мелководий Верхневолжских водохранилищ // Труды Инст. биол. внутр. вод АН СССР. Вып. 33 (36). Ярославль, 1976. С. 106–132.

Сапожников В.В. и др. Процессы формирования качества воды в питьевых водохранилищах. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 25.

Хендерсон-Селлерс Б., Маркленд Х.Р. Умирающие озера. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 278 с.

Хрусталева М.А. Режим биогенных элементов в Можайском водохранилище // Комплексные исследования водохранилищ. Вып. 2. М.: МГУ, 1973. С. 71–75.

www.rp5.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОРОДНОГО РЕЖИМА СТРАТИФИЦИРОВАННОГО ВОДОЕМА

О.Н. Ерина
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: tamiblack@yandex.ru

Содержание растворенного кислорода (РК) является одной из важнейших характеристик качества воды водохранилищ, так как служит интегральным показателем продукционно-деструкционных и динамических процессов, протекающих в водных экосистемах. Особенную важность эта характеристика приобретает при изучении стратифицированных водоемов в связи с тем, что возникающая плотностная стратификация препятствует обмену РК между эпилимнионом, где происходит его продуцирование в результате процесса фотосинтеза, и гиполимнионом, где в результате расходования кислорода при биохимическом окислении к концу летнего периода он может полностью исчезнуть. В результате формирования аноксидных условий в гиполимнионе наблюдается резкое ухудшение качества воды, развитие болезнетворных бактерий и формирование заморных явлений. Математическое моделирование служит удобным инструментом для изучения водных экосистем в связи с тем, что при наличии качественной модели позволяет проследить за изменением их состояния без проведения регулярных гидролого-гидрохимических съемок и определения большого количества компонентов химического состава воды.

В данной работе приводятся результаты расчетов содержания растворенного кислорода, проведенных на основе боксовой гидрологической модели водохранилища ГМВ МГУ, разработанной на кафедре гидрологии суши [Пуклаков, 1999]. Объектом исследований было выбрано хорошо изученное слабоэвтрофное Можайское водохранилище, входящее в систему водохранилищ москворецкого источника водоснабжения г. Москвы.

В модели ГМВ расчет величины содержания растворенного кислорода выполняется в отдельной подпрограмме OXYGEN по схеме связей, представленной на рис. 1.

Рис. 1. Схема связей в кислородном блоке ГМВ

Верификация кислородного блока ГМВ проводилась по данным 10 гидролого-гидрохимических съемок, выполненных в течение 1984 г. примерно через равные промежутки времени с частотой станций наблюдения, равной 1 станция на 0,5 км^2 акватории водоема. Водохранилище было схематизировано в виде 18 расчетных отсеков. Статистическая оценка результатов верификационного расчета показала, что среднеквадратическое отклонение рассчитанных значений содержания РК от фактических для всего периода расчета (361 сутки) составило ± 2,12 мг/л, а средняя ошибка расчета – 0,61 мг/л (при длине ряда n = 609). Такая оценка свидетельствует о вполне адекватном отображении моделью кислородного режима водохранилища в течение всего годового цикла.

Максимальная погрешность расчета приходится на период половодья, когда в водоеме наиболее интенсивно происходят динамические процессы, в особенности, когда после схода льда увеличивается скорость роста температуры и усиливается конвективное перемешивание, которое в течение нескольких дней охватывает весь водоем. Весной также наблюдаются максимальные ошибки и в расчете температуры, и электропроводности.

В вегетационный период расхождения могут вызываться погрешностями в расчете биомассы фитопланктона. По результатам моделирования ярко выраженных вспышек цветения в 1984 г. не наблюдалось, тогда как по данным наблюдений четко прослеживается рост содержания РК в поверхностном горизонте в мае и июле до величин более 10 мг/л (рис. 2). Однако при оценке качества моделирования следует помнить, что процессы цветения водорослей в водоеме происходят очень неоднородно в пространстве. Данные съемок, по которым проводится верификация модели, представляют собой наблюдения в отдельных точках плесов, тогда как в результатах расчета для каждого горизонта выдаются характеристики, осредненные по всей площади расчетного отсека.

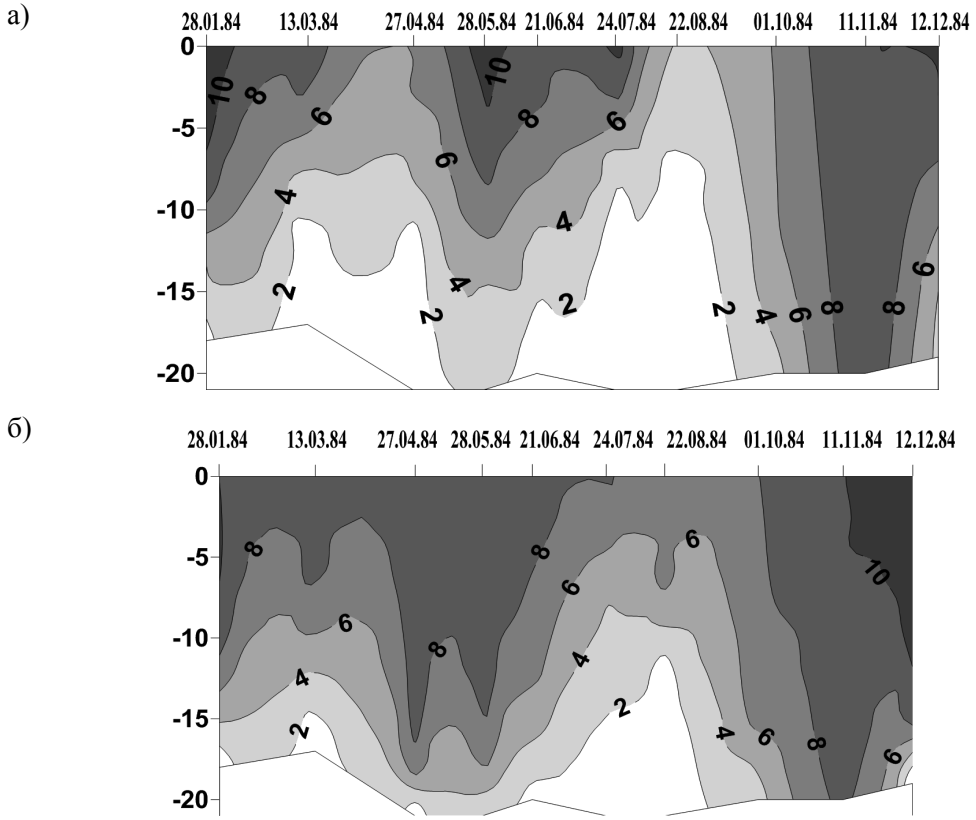


Рис. 2. Распределение содержания растворенного кислорода по данным натурных наблюдений (а) и результатам моделирования (б) в приплотинном расчетном отсеке

В качестве расчетных лет для анализа кислородного режима и формирования зон аноксии в водохранилище и были выбраны 1984, 1996, 1998, 2000 гг. и летний период 2011 г., что связано с проведением в эти годы гидролого-гидрохимических съемок всего водоема, которые позволяют оценивать сходимость результатов моделирования с данными наблюдений. Помимо этого, выбранные годы различаются по синоптическим условиями, интенсивности водообмена, режимам регулирования стока гидроузлом, что определяет существенные различия в протекании внутриводоемных процессов эти годы.

Результаты моделирования показали, что в зимний период в водохранилище происходит постепенное истощение запасов растворенного кислорода, связанное с отсутствием газообмена с атмосферой и затратами его на деструкцию органического вещества. В это время в водоеме важную роль начинают играть плотностные течения [Пуклаков и др., 2001], которые осуществляют перенос растворенного в речных водах кислорода в придонные горизонты и тем самым препятствуют его полному

истощению в водах донной водной массы. В расчетные годы преобладали плотностные течения, направленные от верховьев к плотине гидроузла, однако во время оттепелей при поступлении менее плотных паводочных вод и при достаточно слабом стоковом течении могут возникать и плотностные течения, направленные вверх по водохранилищу. Помимо плотностных течений истощению запасов растворенного кислорода препятствуют также зимние оттепели, во время которых поступление талых вод, обогащенных РК, также препятствует истощению его запасов в водоеме. В целом же для всех расчетных лет свойственно плавное увеличение объема зоны аноксии в течение периода ледостава, с некоторой ее стабилизацией в конце зимы, что вызвано замедлением скорости деструкции органического вещества в результате процесса самоочищения воды (рис. 3).

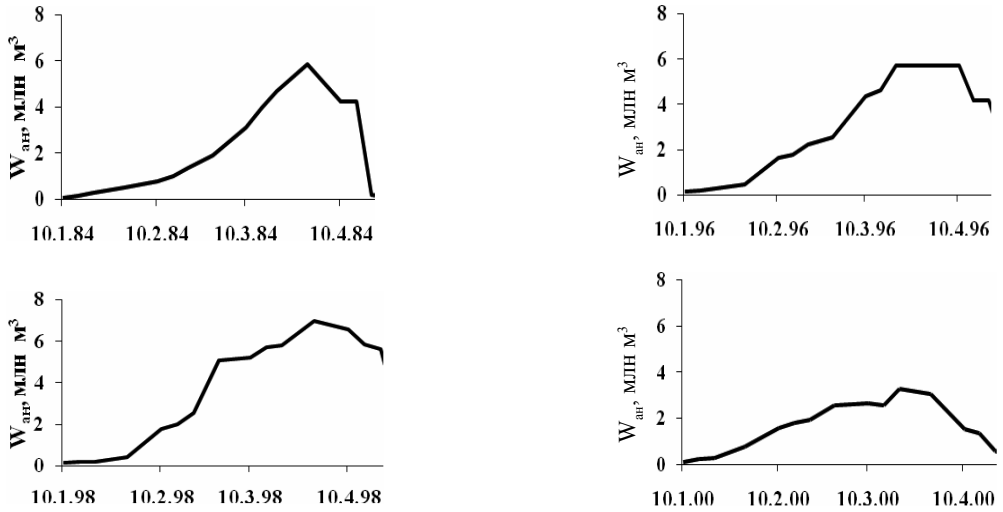


Рис. 3. Изменение объема зоны аноксии с содержанием РК менее 2 мг/л (млн м^3) в Можайском водохранилище в зимний период по результатам моделирования

С момента начала поступления в водохранилище первых порций вод весеннего половодья, насыщенных растворенным кислородом, начинается увеличение его общего запаса в водоеме. Наименее насыщенные кислородом воды зимней донной водной массы сбрасываются в нижний бьеф, одновременно в этот период интенсифицируются стоковые течения, с которыми растворенный кислород переносится из верховьев в центральную часть водоема. Все это приводит к быстрому уменьшению аноксидной зоны в период, предшествующий разрушению ледяного покрова. После освобождения водоема ото льда в нем интенсифицируются процессы конвективного перемешивания, что приводит к полному разрушению зимней гидрологической структуры и выравниванию содержания растворенного кислорода по вертикали. При этом концентрация РК в поверхностных горизонтах снижается в связи со смешением с обедненной растворенным кислородом придонной водной массой.

Во второй половине весны происходит дальнейший прогрев водной толщи и формирование летней гидрологической структуры вод. Как правило, в это время наблюдается возникновение слоя температурного скачка и оксиклина. На май обычно приходится первый всплеск цветения фитопланктона. В это время активно развиваются диатомовые водоросли и концентрация РК в поверхностных горизонтах заметно увеличивается.

В летний период в водоеме формируется прямая температурная стратификация, которая и определяет распределение содержания растворенного кислорода по вертикали. В фотическом слое мощным источником кислорода внутриводоемного происхождения выступает фотосинтез активно развивающихся в это время водорослей. В то же время наличие слоя температурного скачка почти полностью прекращает вертикальный обмен эпилимниона с нижележащими горизонтами. Это приводит к постепенному истощению запасов растворенного кислорода в гиполимнионе, где источники его поступления отсутствуют, в то время как потребление кислорода на окисление детрита, поступающего в придонные слои в результате седиментации, происходит постоянно. И чем интенсивнее происходит цветение фитопланктона в поверхностных слоях, тем больше растворенного кислорода затрачивается

на деструкцию органического вещества в гиполимнионе и тем быстрее здесь истощаются запасы РК. В результате описанных выше процессов в водохранилище в течение летнего периода наблюдается увеличение объема зоны аноксии с содержанием РК менее 2 мг/л. Наиболее интенсивно этот процесс происходит в условиях маловодного и жаркого лета. При прохождении летних паводков, возникающих в периоды циклональной погоды, которая обычно сопровождается понижением температуры воздуха и увеличением скорости ветра, происходит нарушение температурной стратификации и уменьшение объема зоны аноксии в результате кратковременного перемешивания. По окончании паводочного периода слой скачка обычно быстро восстанавливается и дальнейшее истощение кислорода в гиполимнионе продолжается. Такая ситуация сохраняется в водоеме до тех пор, пока в период осеннего охлаждения не происходит полного конвективного перемешивания всей водной толщи. В качестве примера пространственно-временных изменений содержания РК в водоеме на рис. 4 приведены расчетные распределения растворенного кислорода в летний период 2000 г.

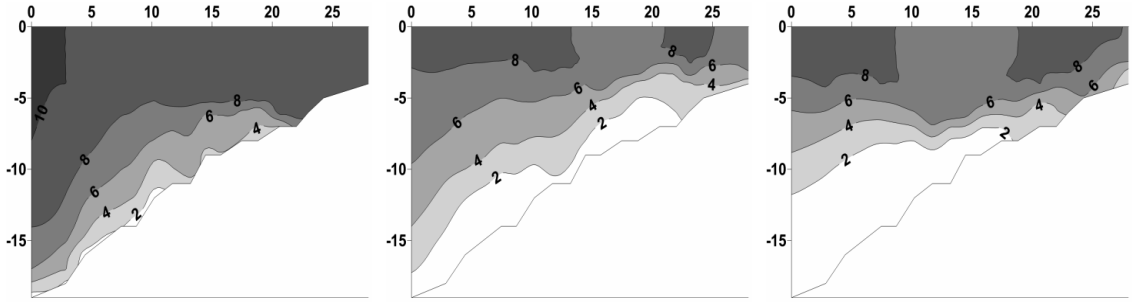


Рис. 4. Распределение растворенного кислорода (мг/л) в Можайском водохранилище в летний период 2000 г.

Полученные по результатам моделирования сведения об изменении объема зоны аноксии в летний период позволяют сделать вывод о том, что ее максимальные значения достигаются в конце меженного периода в августе, когда практически весь кислород в гиполимнионе израсходован на окисление оседающего органического вещества автохтонного происхождения, а также органического вещества, привнесенного во время половодья и летних паводков. В это время в отдельные годы в гиполимнионе центральной и приплотинной частей водоема кислород может отсутствовать полностью, в связи с чем там образуются восстановительные условия и начинают происходить анаэробные процессы. Сама форма графиков определяется синоптическими особенностями каждого конкретного лета (рис. 5).

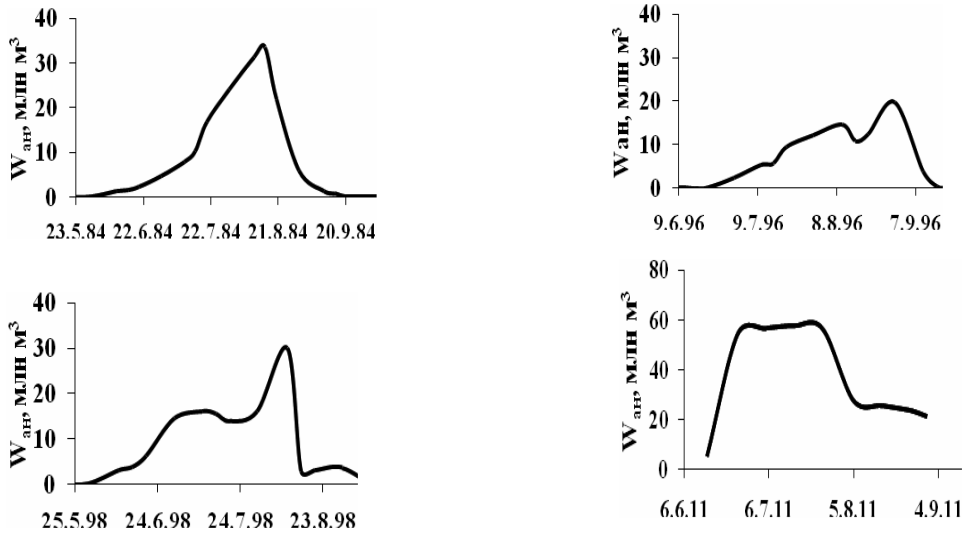


Рис. 5. Изменение объема зоны аноксии (млн м^3) в Можайском водохранилище в летний период по результатам расчета

Осенью в водохранилище в результате полного конвективного перемешивания устанавливается равномерное распределение растворенного кислорода по глубине, абсолютные концентрации изменяются от 7–8 мг/л в сентябре до 12 мг/л в ноябре, что связано с увеличением растворимости кислорода при уменьшении температуры. В таком состоянии водоем находится вплоть до момента установления ледостава.

Таким образом, расчеты содержания растворенного кислорода позволяют рассмотреть пространственно-временные изменения этой величины в водохранилище, а также количественно оценивать изменения запаса РК в водоеме за короткие промежутки времени, что приобретает особую важность в периоды с неблагоприятно складывающимися кислородными условиями. Помимо этого, с использованием моделирования становится возможным нахождение такого варианта регулирования, при котором в водохранилище будут сохраняться наиболее благоприятные кислородные условия даже в годы пониженной водности и антициклональным режимом погоды.

Литература

Пуклаков В.В. Гидрологическая модель водохранилища: руководство для пользователей. М.: ГЕОС, 1999. 96 с.

Пуклаков В.В., Эдельштейн К.К. Расчеты плотностных течений в Можайском водохранилище // Метеорология и гидрология. 2001. Т. 26, № 5. С. 94–104.

ЦВЕТНОСТЬ И ОКИСЛЯЕМОСТЬ ВОД ВОЛЖСКОГО ИСТОЧНИКА ВОДОСНАБЖЕНИЯ г. МОСКВЫ: ОЦЕНКА ТРАНСФОРМАЦИИ, ПРОГНОЗ И ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Ю.С. Даценко
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: yuri0548@mail.ru

Высокая цветность и окисляемость воды – главный недостаток качества воды Волжского источника водоснабжения г. Москвы. Этот недостаток был известен еще на стадии проектирования и создания системы водоснабжения столицы волжской водой, однако избежать или ликвидировать его как раньше, так и в настоящее время не представляется возможным из-за чисто природной (ландшафтной) причины повышенного содержания органического вещества в водах Верхней Волги. В бассейне Верхней Волги и особенно ее крупнейшего на этом участке притока – р. Тверцы расположены крупные болотно-торфяные массивы. Формирование химического стока в таких ландшафтах определяет сложный и труднопредсказуемый характер содержания органического вещества (ОВ) в бассейнах рек в различные фазы гидрологического режима [Скопинцев, 1976; Рощупко, Литвинов, 1985].

Волжская система водоснабжения г. Москвы включает водосбор Иваньковского водохранилища на Верхней Волге, из которого через канал им. Москвы и ряд небольших водохранилищ водораздельного бьефа канала вода перекачивается в строго охраняемое в санитарном отношении Учинское водохранилище, питающее станции водоподготовки г. Москвы. Результаты многолетних наблюдений (1960–2004 гг.) за качеством воды позволили проанализировать трансформацию цветности (ЦВ) и перманганатной окисляемости (ПО), а также мутности в системе Волжского источника водоснабжения г. Москвы. При этом рассматривались следующие отдельные участки сложной водохозяйственной системы источника водоснабжения, характеризующиеся различной интенсивностью водообмена и поэтому оказывающие различное влияние на трансформацию содержания ОВ:

1 – Иваньковское водохранилище (пункты наблюдений: д. Городня – 1 паромная переправа канала им. Москвы);

2 – канал им. Москвы и водохранилища водораздельного бьефа – Икшинское, Пестовское (пункты наблюдений: 1 паромная переправа – Пестово),

3 – Учинское водохранилище (пункты наблюдений: Пестово – ЛГЭС).

В этой системе водохранилищ Волжского источника водоснабжения происходит статистически значимое снижение среднемноголетних значений рассматриваемых показателей по мере перемещения речных вод Волги к водозаборам станций. Величина удерживающей способности (среднегодового относительного снижения значений показателя) различается в отдельных участках системы (табл.).

Главным фактором процесса снижения содержания ОВ является интенсивность водообмена водоема (или участка системы), поэтому наибольший эффект снижения содержания ОВ наблюдается в Учинском водохранилище, характеризующемся самым низким коэффициентом водообмена. Проточность водохранилищ водораздельного бьефа вместе с каналом им. Москвы близка проточности Иваньковского водохранилища, но степень снижения цветности и ПО в них намного выше.

Удерживающая способность по цветности, ПО и мутности (%) в различных частях Волжской системы источника водоснабжения г. Москвы по среднемноголетним данным

Участок системы	ЦВ	ПО	Мутность
Д. Городня – 1 п/п	3,2	1,4	17,5
1 п/п – Пестово	12,8	8,3	15,8
Пестово – ЛГЭС	21,3	10,9	42,0
Д. Городня – ЛГЭС	33,5	19,4	59,0

Это объясняется наличием в Иваньковском водохранилище дополнительных источников повышенных значений содержания ОВ, а именно: впадающих в водохранилище ниже створа д. Городня рек Орши и Созы, дренирующих обширные торфяные массивы.

Анализ сезонных изменений удерживающей способности по ОВ показал, что в водохранилищах водораздельного бьефа и в Учинском водохранилище максимальные ее значения наблюдаются весной в период максимальной мутности, когда водохранилища заполнены содержащими большое количество взвешенных веществ водами половодья. Весенние взвеси способствуют коагуляции веществ в водохранилищах, когда в процессе сорбции и соосаждения вместе со взвесью из водной толщи водоемов удаляются как органические, так и минеральные вещества. Статистические связи между мутностью и удерживающей способностью по ОВ характеризуются значимыми коэффициентами корреляции, высокими в Иваньковском водохранилище (0,81) и минимальными в Учинском (0,67), в котором при замедленном водообмене в большей степени проявляются другие факторы самоочищения экосистемы от органического вещества – фотоокисление, бактериальное окисление. Определенное значение может иметь также и новообразование гумифицированного органического вещества в результате отмирания высшей водной растительности, поэтому связь удерживающей способности водохранилища ПО с мутностью слабее связи снижения цветности с мутностью.

В практике водоподготовки на станциях Мосводоканала чрезвычайно важное значение имеет прогноз цветности и окисляемости в исходной для станций воде. Главный фактор, определяющий колебания стока органического вещества в бассейне Верхней Волги, – изменение величины водного стока [Даценко, 1977]. При отсутствии долгосрочных прогнозов стока единственно возможный путь разработки алгоритма прогноза – поиск статистических зависимостей между показателями качества воды, основанных на оценках времени добегания. По воднобалансовым характеристикам водных объектов системы водоснабжения, а также в результате анализа взаимокорреляционных функций колебаний цветности и ПО время добегания воды от входного створа Иваньковского водохранилища до водозаборов водопроводных станций оценивается примерно в 3 месяца. В такой схеме прогноза предикторами могут быть значения прогнозируемых показателей, полученные на наиболее удаленных от водозаборов водопроводных станций пунктах водоисточника: р. Волга – г. Тверь и р. Тверца – г. Тверь, а также пункт на Иваньковском водохранилище ниже слияния рек Волги и Тверцы у д. Городня. Однако на тесноту статистических связей существенно влияет выявленная ранее потеря сезонной цикличности в колебаниях показателей у водозаборов. Поэтому при поиске регрессионных зависимостей нами исключался годовой ход среднемноголетних значений прогнозируемых показателей. В результате были получены ряды значений отклонений цветности и окисляемости от месячных норм, которые и использовались для корреляционного анализа. Полученные уравнения регрессии позволяют прогнозировать величину цветности у водозаборов станций Учинского водохранилища со стандартной ошибкой 5 градусов цветности и 1,1 мгО/л ПО.

Уравнения множественной линейной регрессии, соответствующие выбранным схемам прогноза для водозабора ЛГЭС, имеют следующий вид:

$$\Delta ЦВ_{ЛГЭС} = 0{,}216 \cdot \Delta ЦВ_{Гор} + 0{,}187 \cdot \Delta ЦВ_{Т} + 0{,}102 \cdot \Delta ЦВ_{В}$$

$$\Delta ПО_{ЛГЭС} = 0{,}292 \cdot \Delta ПО_{Гор} + 0{,}182 \cdot \Delta ПО_{В} + 0{,}055 \cdot \Delta ПО_{Т}.$$

Пример расчета цветности для водозабора ЛГЭС за 2003–2004 гг. приведен на рис. 1.

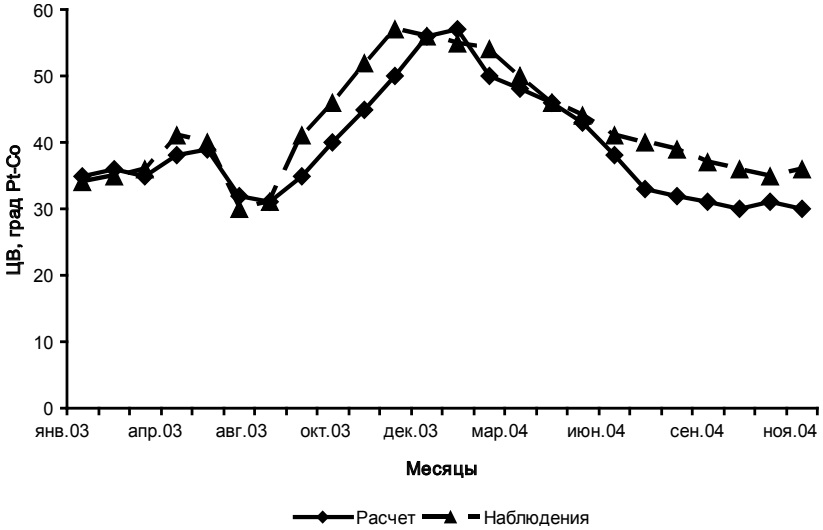


Рис. 1. Рассчитанные и фактические значения цветности у водозабора Учинского водохранилища в 2003–2004 гг.

С созданием Вазузской гидротехнической системы (ВГТС) в системе источников водоснабжения г. Москвы возникла уникальная возможность крупномасштабного регулирования качества воды в Волжской системе путем использования водных ресурсов созданной ВГТС. Возможность направленного воздействия на качество воды этого участка водоисточника основана на разбавлении высокоцветных вод Верхней Волги относительно малоцветными водами попусков из Вазузского водохранилища, что приводит к снижению цветности и окисляемости воды. Сбросами Вазузского водохранилища разбавляются воды участка р. Волга от истока до г. Зубцова, а именно на этом верхнем участке волжской части водосбора Иваньковского водохранилища притоки р. Волги оказывают наиболее существенное влияние на формирование стока органического вещества.

Ниже г. Ржева р. Волга принимает сравнительно небольшое количество притоков – рек Бойня, Вазуза, Держа, Холохольня и уже перед Тверью – самый крупный приток Волги на этом участке – р. Тьма. Эти притоки, в отличие от притоков верхнего участка характеризуются сравнительно невысокими и малоизменяющимися значениями ЦВ и ПО. ЦВ вод Вазузского водохранилища даже в периоды половодья не превышает 40 град. Pt-Co шкалы, что значительно ниже, чем в эти же периоды в р. Волге выше г. Зубцова.

Для оценки влияния попусков Вазузского водохранилища на ЦВ воды, поступающей в Иваньковское водохранилище, использована простая балансовая модель. Величину снижения цветности и окисляемости в р. Волге у г. Твери можно рассчитать из уравнения баланса цветности при полном перемешивании вод притоков. Это уравнение для рассматриваемого участка речной системы имеет вид

$$ЦВ_{ВТ} = (ЦВ_{ВОЛ} + \lambda \cdot \omega \cdot ЦВ_{БОК} + \alpha \cdot ЦВ_{ВАЗ})/(1 + \lambda + \alpha),$$

где $ЦВ_{ВТ}$ – цветность вод р. Волги у г. Твери,

$ЦВ_{ВОЛ}$ – цветность вод р. Волги у г. Зубцова,

$ЦВ_{БОК}$ – цветность вод условного потока, образованного слиянием боковых притоков на участке р. Волги от г. Зубцова до г. Твери,

$ЦВ_{ВАЗ}$ – цветность вод, сбрасываемая из Вазузского водохранилища,
λ – отношение расхода воды притоков р. Волги ниже г. Зубцова к расходу воды р. Волги у г. Твери,
ω – среднемноголетнее отношение цветности вод притоков р. Волги ниже г. Зубцова к цветности р. Волги у г. Зубцова,
α – параметр управления качеством воды, равный отношению попуска из Вазузского водохранилища к расходу воды в створе г. Твери.

Допущением приведенной балансовой модели является предположение о постоянстве величин ω и λ в период регулирования качества воды. Наиболее вероятным периодом регулирования предполагается осенний период, поскольку именно в это время наиболее актуально регулируемое снижение цветности вод водоисточника после высоких осенних паводков на Верхней Волге. В этот период расходы воды р. Волги изменяются, как правило, незначительно, поэтому указанное допущение вполне приемлемо. В связи с отсутствием оперативной информации об изменениях цветности и окисляемости вод в модели предполагалось постоянство их значений в притоках р. Волги и в сбросах из Вазузского водохранилища в период регулирования. Для расчета нами были использованы значения параметров λ и ω, полученные обобщением многолетних данных о соотношении расходов воды в притоках Иваньковского водохранилища и данных экспедиционных обследований Верхней Волги.

Для градаций цветности, сбрасываемой из водохранилища в диапазоне 10–50 градусов, что соответствует реальным колебаниям цветности вазузских вод, получены простые номограммы, позволяющие оценивать величину снижения цветности волжских вод на участке между створами городов Зубцов и Тверь (рис. 2).

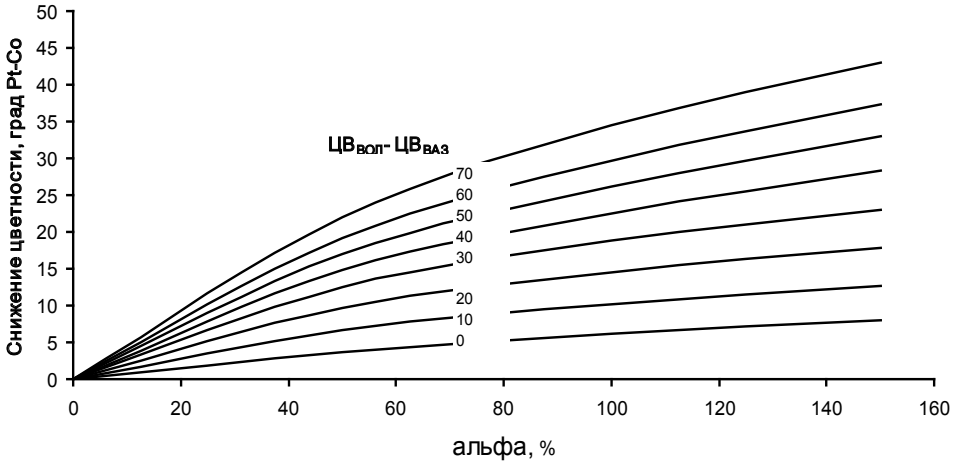


Рис. 2. Номограмма для расчета снижения ЦВ воды в р. Волге в результате попусков воды из Вазузского водохранилища

Для наиболее вероятных ситуаций, когда величина α не превышает 0,3, снижение цветности может составлять 8–10 град., что приводит к существенной экономии коагулянта при водоподготовке на станциях Волжского источника водоснабжения г. Москвы.

Таким образом, статистический анализ результатов многолетних наблюдений за качеством воды Волжской водохозяйственной системы водоснабжения г. Москвы позволил установить основные закономерности изменения режима основных показателей трудноокисляемого органического вещества в отдельных участках системы, разработать алгоритм статистического прогноза цветности и окисляемости воды, подаваемой на станции водоподготовки, и предложить пути регулирования содержания ОВ в бассейне Иваньковского водохранилища.

Литература

Даценко Ю.С. К вопросу о связи стока притоков и цветности вод Иваньковского водохранилища // Тр. ВНИИ ВОДГЕО. 1977. Вып. 69. С. 154–162.

Рощупко В.Ф., Литвинов А.С. Многолетние колебания цветности и перманганатной окисляемости в основных притоках Иваньковского водохранилища // Водные ресурсы. 1985. № 3. С. 102–109.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в воде Волги и ее водохранилищ // Биологические продукционные процессы в бассейне Волги. Л.: Наука, 1976. С. 25–40.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ (C_1 – C_5) И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА РЕКИ ВОЛГИ

Н.С. Сафронова[1], Е.С. Гришанцева[1], Г.С. Коробейник[2]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

e-mail: shes99@mail.ru

[2] Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

e-mail: korobeinik@geokhi.ru

В работе представлены результаты исследования состава углеводородных газов (C_1–C_5) и определения содержания суммарных показателей органического вещества в донных осадках Иваньковского водохранилища в 1995, 2004 и 2005 гг. (рис. 1). Для исследования состава донных отложений использовали метод парофазной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором («Цвет-500», Россия), инструментальный пиролитический газо-хроматографический метод (ROCK-EVAL 2/TOC, FIN BEICIP-FRANLAB, Франция) и масс-спектрометрический метод определения органического углерода δ $13C_{орг}$ («Delta S» и «Delta Plus»).

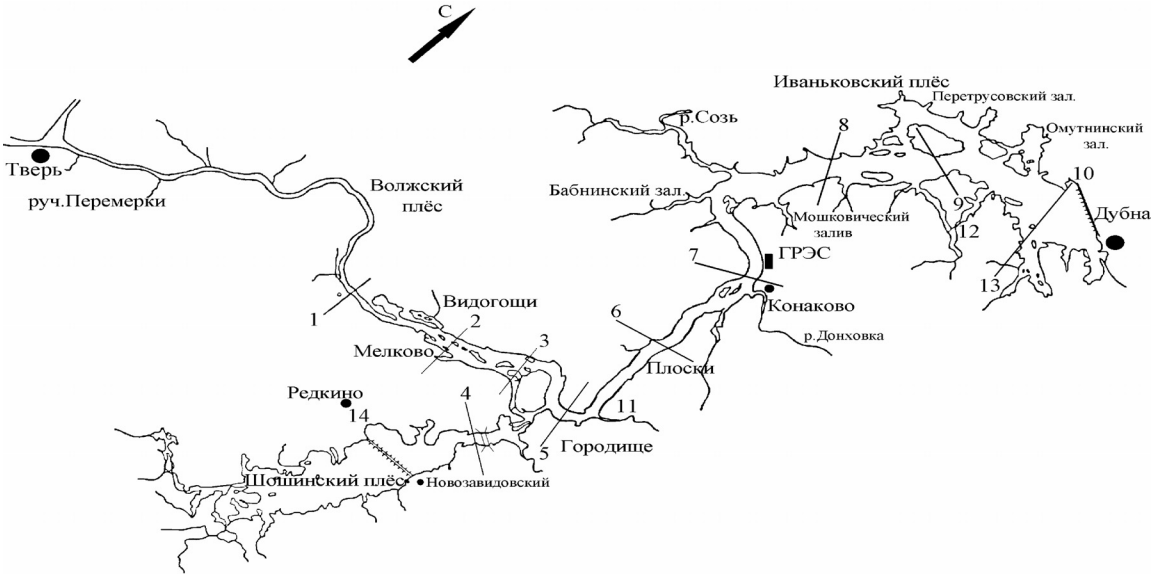


Рис. 1. Схема створов отбора проб донных отложений на Иваньковском водохранилище:

Створы: 1– Городня, 2 – Мелково, 3 – Низовка-Волга, 4 – Низовка-Шоша, 5 – Городище, 6 – Плоски, 7 – Конаково, 8 – Корчева, 9 – Клинцы, 10 – Дубна. Заливы: 11– залив Весна, 12 – Федоровский залив, 13 – Коровинский залив, 14 – Редкинский канал

Газовое поле донных отложений весьма изменчиво в различных районах водохранилища как по уровню газонасыщенности, так и по спектру углеводородных газов. Это свидетельствует о неоднородности состава органического вещества осадков и о различии условий его поступления и процессов преобразования. Гетерогенность ОВ определяет разную устойчивость его составляющих к разложению и обусловливает различный вклад образовавшихся газообразных УВ в суммарный состав газовой фазы ДО. В газах выявлены предельные углеводороды от метана до пентана C_1–C_5, включая изомеры i-C_4-i-C_5 и непредельные соединения C_2–C_4. Преобладающим компонентом среди предельных УВ является метан, он присутствует во всех исследованных пробах, на его долю приходится от 75 до 99 % от суммарного содержания газов C_1–C_5 ($CH_4/\sum C_1$–$C_{5\ предельн.}$). Как показали исследования

[Korobeinik et al., 2002; Кодина и др., 2008], гомологи метана углеводороды фракции C_2–C_3 могут образоваться в результате биохимической трансформации терригенного ОВ пресноводных речных бассейнов, каким является экосистема Иваньковского водохранилища. Генезис углеводородов фракции C_4–C_5 может быть связан как с терригенным ОВ и пресноводным планктоном, так и с техногенным загрязнением, так как пентан открывает по существу газолиновый ряд жидких нефтяных УВ. Концентрация метана варьирует в довольно широких пределах от 96×10^{-4} до 2429×10^{-4} мл/кг в зависимости от места и периода отбора образцов.

Состав углеводородов газовой фазы донных отложений створов Видогощи, Конаково, Корчева и устьевой части Мошковического залива, отобранных в 1995 г., характеризуется невысокими концентрациями метана и других предельных углеводородов. Такой состав донных отложений соответствует преобразованию органического вещества преимущественно природного генезиса на незагрязненных участках водоема. Состав углеводородных газов донных осадков по створам и заливам, отобранных в 2005 г., изменился. Невысокие содержания метана и предельных углеводородов фракций C_2–C_3 соответствуют створам Городня, Городище, Плоски, Клинцы, русловой части створа Дубна и заливам Весна, Коровинскому и выходу Перетрусовского. Характерными особенностями состава газов донных отложений Мошковического залива являются высокие содержания метана и присутствие его гомологов C_2–C_5. В 1995 г. в этом створе выявлены повышенные содержания предельных углеводородов ряда C_2–C_4, в 2005 г. обнаружены углеводороды ряда C_5. В Мошковический залив поступают коммунально-бытовые стоки г. Конаково, а также промстоки ГРЭС и других предприятий г. Конаково. В составе газов Шошинского плеса около автомобильного моста трассы Москва – Санкт-Петербург наряду с высокими содержаниями метана также определены концентрации его гомологов до C_5. В донных осадках створа Низовка – Шоша в 2004–2005 гг. также зафиксированы углеводороды до C_5. Это подтверждает, что техногенное загрязнение от автомобильного и железнодорожного транспорта продолжает оказывать негативное влияние на экологическое состояние водохранилища.

В большинстве образцов обнаружены также непредельные углеводороды. Непредельные углеводороды C_2–C_4 являются промежуточными продуктами деструкции органического вещества. Присутствие в газах этих соединений в относительно высоких концентрациях указывает на то, что в донные отложения постоянно поступает «свежее» биодоступное органическое вещество, подвергающееся интенсивной переработке в результате процессов биодеградации, что приводит к постоянному восполнению непредельных углеводородов и даже их накоплению. В исследуемых образцах среди непредельных углеводородов наиболее высокие концентрации имеет этилен, его содержание в широком диапазоне концентраций, от 2 до 2500 раз, превосходит содержание ближайшего предельного углеводорода этана. В качестве показателя интенсивности протекающих процессов используется величина соотношения предельных и непредельных углеводородов – коэффициент $K = C_2–C_{4\ пред}/C_2–C_{4\ непред.}$ Чем меньше величина коэффициента К, тем более интенсивно проходит процесс трансформации органического вещества. Значение коэффициента К значительно меньше единицы, варьирует в пределах от 0,003 до 0,49 (в большинстве точек до 0,08), что свидетельствует о весьма активных процессах, протекающих в донных осадках Иваньковского водохранилища, хотя и разной интенсивности. В 1995 г. максимальное значение коэффициента К (0,12), было получено для донных осадков створа Плоски, расположенного несколько ниже створа Городище. В 2004–2005 гг. концентрация этилена в пробах значительно увеличилась. Выделяются два района, в которых величина коэффициента К увеличивается на порядок, а, следовательно, интенсивность микробиологических процессов снижается. Донные осадки, отобранные в створе Городня, ниже по течению от г. Твери, и в створе Городище, в месте смешения богатых органическим веществом вод Шошинского плеса и загрязненных вод р. Волги, ниже г. Твери, имеют величину этого показателя 0,49 и 0,2 соответственно. В створе Городня происходит активное накопление техногенного органического вещества, поступающего в составе хозяйственно-бытовых и промышленных вод, преобразование которого в природных условиях затруднено. Шошинский плес дренирует болотистую местность, богатую органикой. Ниже по течению, в створе Городище, процессы преобразования техногенного органического вещества происходят более интенсивно, что, вероятно, связано с поступлением вод Шошинского плеса, обогащенных природным органическим веществом.

Сравнение значений величин коэффициентов К, полученных для осадков, отобранных в идентичных створах в 1995 и 2005 гг., показало, что для большинства представленных районов значение коэффициентов К в среднем снизилось в 2,5 раза. В Мошковическом заливе значение коэффициента К не изменилось. Это свидетельствует о том, что в районе Мошковического залива улучшения экологической обстановки не произошло. Исключением являются створы Городня и Конаково, в которых значение коэффициента К выросло в 8 и 1,5 раза соответственно. Таким образом, если в створе Конаково происходит незначительное повышение содержания техногенного органического вещества, то в створе Городня накопление техногенного органического вещества происходит весьма значительно. Это определяет не только уровень содержания органического вещества, но указывает на возможность изменения форм нахождения и миграционной способности тяжелых металлов.

Углеводороды предельного ряда C_4–C_5 в течение исследуемого периода были обнаружены на разных участках водохранилища: в районах Шошинского плеса и Плоски в 1995 г.; в районах Мелково, Низовка-Шоша, Плоски и Клинцы в 2004 г.; в створах Низовка-Волга, Низовка-Шоша, Мошковический залив и Дубна в 2005 г.

Плотина рядом с г. Дубна, расположенная в нижней части водохранилища, служит механическим барьером, где снижается скорость течения реки, а как следствие – осаждается обломочный материал, что сопровождается накоплением органического вещества, здесь же накапливаются газы, происхождение которых может быть связано с терригенным органическим веществом и пресноводным планктоном, что обусловливает высокие концентрации всех углеводородов в газовой фазе осадков. Повышенными концентрациями тяжелых гомологов метана характеризуются образцы района Шошинского плеса и ниже расположенного створа Низовки-Шоши. Можно предположить, что повышенное содержание соединений бутана и пентана в этих точках связано с техногенным влиянием на водохранилище автомобильного и железнодорожного транспорта магистрали Москва – Санкт-Петербург. На это указывает и характер распределения углеводородных компонентов в газовой фазе донных осадков. В раннем диагенезе органического вещества возможно образование высокомолекулярных углеводородов в процессе хемогенной генерации. При этом, как правило, соблюдается в процессе хемогенной генерации общая закономерность в распределении компонентов: $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$. В нашем случае эта закономерность нарушается за счет повышенных содержаний углеводородов нефтяного ряда и приобретает вид: $C_3 < C_5$, $C_4 < C_5$. Следует отметить, что повышенное содержание суммы предельных углеводородов (C_4, $C_{5\ пред}$) в образцах, отобранных в створах Мелково и Низовки-Волги, объясняется, по-видимому, влиянием другого участка той же автомобильной магистрали, которая проходит вдоль берега р. Волги, выше створа Мелково, а также влиянием поступающих от г. Твери загрязненных вод.

В то же время в районах г. Конаково и Мошковического залива, где значительное влияние на состояние окружающей среды оказывает Конаковская ГРЭС, уровень содержания предельных углеводородов C_4, C_5 практически не изменился. Таким образом, увеличение в топливном балансе ГРЭС экологически более чистого газового топлива привело к стабилизации экологического состояния окружающих районов, на что указывает не изменяющееся в течение рассматриваемого периода содержание нефтяных углеводородов в донных отложениях водохранилища.

Проведенный корреляционный анализ и сопоставление характера кривых распределения концентраций метана в исследуемых образцах в 1995, 2004 и 2005 гг. (общее количество проб 67) и концентрацией его более высокомолекулярных гомологов, показывает идентичность, что подтверждает их генетическую связь. Результаты корреляционного анализа показали значимую положительную связь между содержанием метана и суммарным содержанием его гомологов в донных отложениях.

Отбор донных осадков для определения содержания $C_{орг}$ также проводили на основных створах водохранилища. Кроме этого в 2005 г. также были отобраны донные отложения в зарастающих водной растительностью заливах. Пробы донных осадков отбирались из-под корней водной растительности. Суммарное содержание органического вещества в твердой фазе донных осадков ($C_{орг}$) для исследуемых створов с 1995 по 2005 гг. изменяется в широком диапазоне, от 0,02 до 29 %, которые генерируют (0,2–9,9) мг/г породы легких углеводородов (S1). Самые высокие содержания $C_{орг}$, от 3 до 29 %, получены для заливов, зарастающих водной растительностью. Содержание высокомолекулярных углеводородов и углеводородов крекинга (S2) изменяется в широком интервале (0,1–42) мг/г породы, и от 0,3 до 23 мг/г породы варьирует содержание CO_2 при крекинге остаточного органического вещества (S3).

На образование свободных углеводородов C_1–C_{10} (S1 / $C_{орг}$) тратится от 5 до 17 % $C_{орг}$. Самые высокие значения этой величины (>10 %) относятся к створам Видогощи, Низовки-Шоши, Бабнинскому, Мошковическому и Коровинскому заливам. Это свидетельствует, что основная масса органических веществ (более 80 %) представлена тяжелыми нелетучими соединениями. В случае автохтонных углеводородов это соотношение (S1 / $C_{орг}$) коррелирует с параметром S1 / S1 + S2, которое характеризует степень реализации углеводородного потенциала органического вещества. Следует отметить, что высокие абсолютные значения параметра S1, проявляющиеся в образцах указанных створов, являются признаком присутствия нефтяных углеводородов в верхних слоях донных осадков. Самые высокие значения параметра S1 проявляются в Мошковическом, Коровинском заливах, а также в середине Омутнинского заостровного мелководья. Относительно высокие значения Т-параметра при высоком содержании свободных, в том числе газообразных углеводородов, указывает на возможную миграцию углеводородов, а, следовательно, опасность встретить в нижележащих слоях углеводородные скопления. Это ярко проявляется для Мошковического залива в месте сброса вод с очистных сооружений, Бабнинского, Коровинского заливов (макрофитные донные осадки) и Омутнинского заостровного мелководья.

По величине индекса HI/OI, определяющего соотношение S2/S3, можно оценить тип органического вещества, его источники и характер преобразованности. Можно выделить органическое вещество водорослевого, планктоногенного и терригенного происхождения. В донных осадках створов Городня, Видогощи, Шошинского плеса, Дубна, в районе очистных сооружений Мошковического залива, устья Донховки, зарослей растительности Мошковического, Перетрусовского, Коровинского, Омутнинского, Федоровского заливов и створа Низовки-Шоши проявляется кероген водорослевого происхождения (высокие S2 и низкие S3, HI/OI > 1), что, очевидно, зависит от микробиологических процессов, определяющих степень разложения обильно произрастающей водной растительности в этих створах, а также определяется физико-химическими параметрами и структурой донных осадков. В створах Плоски, Конаково, Корчева, в руч. М. Перемерки, на выходе Мошковического залива, в русле створа Низовки-Волги степень зрелости органического вещества увеличивается (высокие показатели S3, низкие S2, отношение HI/OI < 1) и в донных осадках проявляется кероген терригенного происхождения.

На примере образцов 2004 г., отобранных в основных створах водохранилища с разным гранулометрическим и литологическим составом, рассмотрим влияние гранулометрического состава на содержание органического вещества в донных осадках. Низкие его значения (0,02–0,6 %) характерны для песчаных и супесчаных проб, что на порядок ниже содержания $C_{орг}$ в глинистых и суглинистых пробах (1,0–29,0 %). Минимальные значения $C_{орг}$ соответствуют пробам, отобранным в районах руч. Перемерки, створов Мелково и Низовка-Волга, которые по гранулометрическому составу идентифицируются соответственно, как супесь легкопесчаная, песок связный мелкозернистый и песок связный крупнозернистый. В створах Перемерки и Низовки-Волги наблюдается минимальное содержание метана и его предельных и непредельных гомологов, что свидетельствует о незначительном поступлении свежего органического вещества. В створе Мелково значительно возрастают концентрации метана и его гомологов, на фоне низкой концентрации $C_{орг}$. Это говорит об увеличении доли техногенной составляющей в составе поступающего органического вещества. Значение коэф. К указывает на интенсивный процесс преобразования органического вещества в этих районах водохранилища. Распределение суммарных показателей углеводородов (S1, S2, S3) в исследуемых пробах идентично распределению $C_{орг}$. Данное распределение подтверждается высокими положительными значениями коэффициента корреляции между S1, S2, S3 и $C_{орг}$. Однако количественные соотношения индексов HI и OI в исследуемых пробах отличаются. В донных осадках створа Низовка-Волга, где высокий индекс кислорода, в молекулах органического вещества преобладают кислородные структуры. Кислородные структуры преобладают и в донных осадках створа Мелково, расположенного вблизи створа Низовки-Волги. В створе руч. М. Перемерки более высокий водородный индекс, следовательно, в молекулах органического вещества донных осадков преобладают водородные структуры.

В ходе наших исследований впервые были выполнены исследования изотопного состава органического углерода донных отложений Иваньковского водохранилища. Наиболее низкие значения –29 –30 ‰ характеризуют органический углерод в створах Конаково, Низовка-Шоша, Мелково, Низовка-Волга. Наиболее высокие δ^{13} C от –26 до –28 ‰ характерны для районов Плоски, Клинцы,

М. Перемерки. Как говорилось ранее, параметр (HI/OI) определяется соотношением кислородных и водородных атомов в органическом веществе. В терригенном материале содержится много кислородных функциональных групп. Поэтому он обладает низким отношением (HI/OI), при этом терригенное органическое вещество обладает более низкими значениями δ^{13} C. Это районы Конаково, Мелково и Низовка-Волга (HI/OI < 1, δ^{13} C –29 –30 ‰) – здесь главенствующий процесс – поступление терригенного органического вещества. В районах створов Плоски, Клинцы и М. Перемерки в донных осадках накапливается высокоокисленное органическое вещество (HI/OI>1) более тяжелого изотопного состава (HI/OI > 1, δ^{13} C –26…–28 ‰), что говорит о большом вкладе планктоногенного материала. Органическое вещество донных осадков руч. М. Перемерки также имеет своеобразные геохимические черты – равные значения водородного и кислородного индексов (HI/OI = 1) и среднее из всех исследованных проб значение δ^{13}C –28,77 ‰, что обусловлено поступлением техногенного органического вещества в составе сточных вод.

Литература

Кодина Л.А., Токарев В.Г., Коробейник Г.С. и др. Природный фон углеводородных газов (C_1–C_5) водной массы Карского моря // Геохимия. 2008. № 7. С. 721–733.

Korobeinik G.S., Tokarev V.G., Waisman T.I. Geochemistry of hydrocarbon gases in the Kara Sea sediments // Rep. Polar mar. Res. 2002. Vol. 419. P. 158–164.

Сафронова Н.С., Гришанцева Е.С., Коробейник Г.С. Углеводородные газы (C_1–C_5) и органическое вещество донных осадков Иваньковского водохранилища р. Волги // Водные ресурсы. (в печати)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ МИНЕРАЛЬНОГО АЗОТА В ВОДЕ ВОДОХРАНИЛИЩ ВОЛЖСКОЙ СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ г. МОСКВЫ

Е.П. Серенькая[1], Л.Е. Ефимова[2], М.М. Базова[2]
[1] Институт водных проблем РАН, Москва
e-mail: serenkaya93@mail.ru
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
e-mail:ef_river@mail.ru

К Волжской системе водоснабжения г. Москвы относятся Вышневолоцкая система водохранилищ, участок слияния р. Волги и р. Тверцы, Иваньковское водохранилище, канал им. Москвы и водохранилища водораздельного бьефа: Икшинское, Пестовское, Пяловское, Акуловское (Учинское), Клязьминское и Химкинское. Все эти водохранилища, за исключением Учинского, имеют сопряженные бьефы и соединены каналами. Около 90 % всей воды, поступающей в водохранилища водораздельного бьефа, перекачивается через водораздел из Иваньковского водохранилища насосными станциями ФГУП «Канал им. Москвы», оставшиеся 10 % приходной части водного баланса формируются за счет естественного притока с водосборной территории [Канал…, 1987].

Евтрофирование и «цветение» воды, наблюдающееся на многих водохранилищах [Даценко, 2007; Хорунжая, Флик, 2011], обусловлено поступлением биогенных веществ, важное место среди которых занимают азотные соединения. Очевидно, что контроль содержания соединений минерального азота – важный элемент системы контроля качества воды водоемов питьевого назначения, которыми являются водохранилища Волжской системы. Нами были рассмотрены особенности временных и пространственных изменений содержания минеральных форм азота в Иваньковском, Учинском и Пестовском водохранилищах за период 60–90 гг. XX века.

Объекты и информационная основа для исследования. Информационной основой для настоящего исследования послужили данные многолетних наблюдений за содержанием соединений минерального азота в притоках Иваньковского водохранилища (р. Волга – г. Тверь, р. Тверца – г. Тверь), а также во входном створе водохранилища (р. Волга – д. Городня) и в приплотинном участке (1 паромная переправа) за период 1963–1993 гг. Пробы отбирались 2 раза в месяц и анализировались по единым методикам. При проведении балансовых расчетов использовались результаты гидрологических

наблюдений в этот же период на сети Госкомгидромета. При анализе временных и пространственных изменений форм минерального азота в Пестовском (створ Пестовской плотины) и Учинском (Акуловский гидроузел) водохранилищах рассматривались данные за период 1970–1990 гг.

Результаты и обсуждение. Иваньковское водохранилище, осуществляя сезонное регулирование, способствует в основном перераспределению стока в году, мало изменяя его среднегодовую величину. По сравнению с другими водохранилищами каскада Иваньковское водохранилище наиболее значимо увеличивает зимний сток [Гидрометеорологический режим…, 1975].

Основную роль в наполнении и питании водохранилища играет Волга – 57 % общего стока. На долю Тверцы приходится 25 %, Шоши и притоков Шошинского плеса – 11 % общей величины поверхностного стока. В расходной части водного баланса Иваньковского водохранилища преобладает суммарный сброс воды через гидроузел (7,7 км^3, или 83 % общего расхода). Второй по величине составляющей расходной части водного баланса является забор воды в канал им. Москвы (14 %) [Иваньковское водохранилище…, 1978].

Многолетние изменения соединений минерального азота. Анализ многолетних изменений среднегодовых концентраций форм минерального азота в воде Иваньковского водохранилища и его основных притоков свидетельствует о том, что в период с начала 60-х до середины 70-х гг. XX века они заметно различались (рис. 1). В воде р. Тверцы преобладал аммонийный азот (0,24–0,28 мгN/л), его доля среди соединений минерального азота достигала 80 %, в воде р. Волги среднегодовая концентрация NH_4^+ была меньше в 1,5–2 раза, а его относительное содержание составляло около 45 % (см. рис. 1). Среднегодовая концентрация NO_3^- в воде р. Тверцы изменялась от 0,04 до 0,06 мгN/л, в воде р. Волги (д. Старица) она была больше в 3–5 раз. Во входном створе Иваньковского водохранилища в рассматриваемый временной период среди соединений минерального азота преобладал NH_4^+, среднегодовые концентрации которого были в пределах от 0,42 до 0,80 мгN/л. Для ряда лет среднегодовое содержание азота аммония превышало ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения. Максимальное содержание NH_4^+ в воде, поступающей во входной створ водохранилища (1,4–1,5 мгN/л), отмечено в зимний период. В воде приплотинного участка водохранилища среднегодовая концентрация аммонийной формы азота снижалась почти в 2 раза (0,25–0,5 мгN/л) вследствие окислительных процессов. При этом в рассматриваемый период пониженной водности (1963–1976 гг.) NH_4^+ преобладал среди соединений минерального азота.

С конца 70-х до начала 90-х гг. отмечен устойчивый рост концентрации NO_3^- как в самом водохранилище, так и в его притоках и увеличение доли в суммарном содержании $N_{мин}$. С конца 70-х до начала 90-х гг. среднегодовое содержание азота нитратов в воде р. Тверцы увеличилось почти в 10 раз, в воде р. Волги – в 3 раза (см. рис. 1). Рост среднегодовой концентрации NO_3^- отмечен также и в самом водохранилище, увеличившись в 2,5–3 раза, а его доля в суммарном содержании соединений $N_{мин}$ возросла до 45 %. Содержание азота аммония снизилось во входном створе водохранилища по сравнению с периодом 1963–1976 гг. до величин 0,30–0,50 мгN/л. В других рассматриваемых створах отмечено небольшое увеличение среднегодовой концентрации NH_4^+, вследствие чего его доля незначительно превышала среднегодовое содержание NO_3^-.

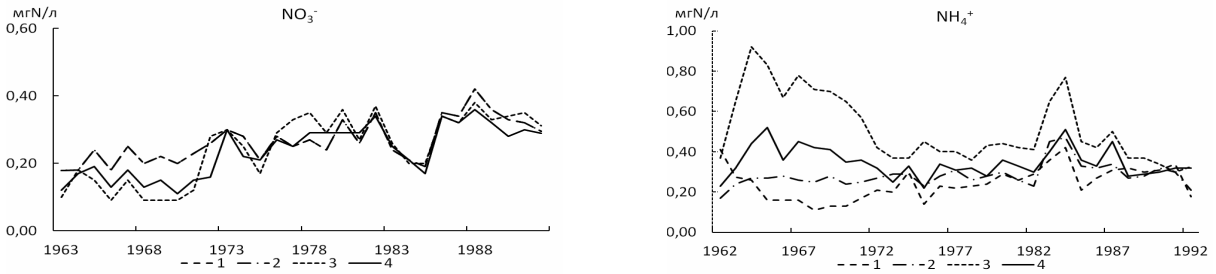


Рис. 1. Среднегодовые концентрации соединений минерального азота в период 1963–1992 гг.:

1. Р. Волга (г. Тверь), 2. Р. Тверца (г. Тверь), 3. Входной створ водохранилища (д. Городня), 4. Приплотинный участок (1 паромная переправа)

В среднегодовом содержании $N_{мин}$ доля NO_2^- не превышала 1–3 %, изменяясь в диапазоне от 0,002 до 0,010 мгN/л.

Анализируя многолетние изменения соединений минерального азота, наблюдавшиеся в Пестовском и Учинском водохранилищах, можно отметить, что в воде этих водохранилищ за период 1970–1980 гг. содержание азота нитритов и азота аммония характеризовалось достаточной устойчивостью в многолетнем плане. В воде Пестовского водохранилища на фоне ежегодных сезонных колебаний (0,007–0,015 мгN/л для NO_2^- , 0,17–0,36 мгN/л для NH_4^+) средний уровень содержания этих форм азота изменялся незначительно. Для среднегодовых концентраций NO_3^- в указанный период времени отмечалась тенденция их увеличения в воде (от 0,16 мгN/л в 1970 г. до 0,52 мгN/л в 1980 г.). Отметим, что среднегодовое содержание минеральных форм азота в изученные годы не превышало $ПДК_{рх}$. По сравнению с Пестовским водохранилищем, в 1970–1980 гг. для Учинского было характерно не только уменьшение доли азота аммония в общем количестве минерального азота, но и более низкие значения его концентрации в воде (0,13–0,20 мгN/л). При этом содержание азота нитратов и нитритов в воде обоих водоемов находится примерно на одном уровне. В 1970–1980 гг. в Учинском водохранилище отмечалось постоянное превышение содержания нитратной формы по сравнению с содержанием аммонийной. 50–65 % суммы неорганических соединений азота представлены NO_3^-, на долю NH_4^+ приходится 30–45 % суммы. Доля NO_2^- составляет от 1 до 3 % суммы минерального азота. Увеличение доли нитратов происходит не за счет повышения их концентрации, а за счет уменьшения концентрации аммония.

Изучение данных о содержании соединений азота в воде Учинского водохранилища более длинного ряда (1970–1990 гг.) подтверждает наличие выраженного тренда увеличения концентрации NO_3^- в течение этого периода. Также выявлена тенденция нарастания величин концентрации аммонийного азота. Сравнение рассчитанных средних концентраций за первое и второе десятилетия также указывает на увеличение содержания в воде нитратов и аммонийного азота и, соответственно, всей суммы $N_{мин}$. Тем не менее содержание аммонийного азота в среднем за весь период наблюдений составило 0,19 мг N/л, а среднегодовые значения не превысили 0,25 мг N/л.

Для сравнения средних многолетних данных о содержании соединений минерального азота в воде Иваньковского, Пестовского и Учинского водохранилищ рассмотрены периоды 1970–1980 гг. и 1980–1990 гг. (табл. 1).

Таблица 1

Среднемноголетние концентрации соединений минерального азота (мгN/л) в воде Иваньковского, Пестовского и Учинского водохранилищ в разные периоды

	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	$N_{мин}$
1970–1980 гг.				
Иваньковское вдхр. – входной створ	0,26	0,009	0,44	0,71
Иваньковское вдхр. – плотина	0,23	0,007	0,31	0,55
Пестовское вдхр. – плотина	0,28	0,008	0,25	0,54
Учинское вдхр. – Акуловский г/у	0,27	0,009	0,17	0,45
1980–1990 гг.				
Иваньковское вдхр. – входной створ	0,31	0,014	0,47	0,79
Иваньковское вдхр. – плотина	0,29	0,007	0,36	0,65
Учинское вдхр. – Акуловский г/у	0,29	0,009	0,19	0,49

Анализ данных свидетельствует об уменьшении содержания минерального азота в воде водохранилищ от Иваньковского к Учинскому. В воде Иваньковского водохранилища в оба рассматриваемых временных периода отмечено преобладание NH_4^+, обусловленное поступлением со сточными водами г. Твери, расположенного выше по течению от входного створа водохранилища. В самом водохранилище происходит заметное снижение аммонийного азота, чему способствуют благоприятные условия его окисления. По мере продвижения волжской воды по водораздельному бьефу происходит ее полное смешение с водным притоком с водосборов его водохранилищ. Воды Учинского водохранилища характеризуются наименьшими концентрациями как аммонийного, так и нитратного азота, а также преобладанием доли последнего в суммарном содержании $N_{мин}$. Учинское водохранилище и его берега являются строгой водоохранной зоной, на его акватории запрещено судоходство. Из водохранилища по каналу вода перекачивается на Восточную водопроводную станцию. В прибрежной зоне нет населенных пунктов, предприятий, т. е. отсутствуют основные источники загрязнения природных вод солями аммония. Это обеспечивает относительную чистоту Учинского водохранилища по аммонийным ионам.

Сезонные изменения соединений минерального азота. Многолетние колебания притока воды сочетаются с высокой межгодовой и сезонной изменчивостью элементов водного баланса и водообмена. Они в значительной мере контролируют вариацию содержания и соотношения форм $N_{мин}$ в водохранилище, поскольку влияют на интенсивность внутриводоемных процессов, состояние водных биоценозов.

Минимальная концентрация азота нитратов в воде изучаемых водохранилищ наблюдается в летнее время, когда эти вещества активно потребляются водными микроорганизмами – бактериями и фитопланктоном. Наименьшие значения концентрации нитратов достигаются к концу лета в августе – сентябре и составляют не более 0,20 мгN/л. Максимум концентрации азота нитратной формы достигается к концу зимы. В марте – апреле содержание нитратов в водохранилищах составляет обычно 0,30–0,50 мг N/л. Например, максимальные значения концентрации нитрат-ионов в Учинском водохранилище за период 1970–1990 гг. отмечены именно апреле и составили до 1,0–1,50 мг N/л. Достаточно высокое содержание нитратов поддерживается в мае во время и после прохождения половодья за счет смыва с водосбора. С июня обычно начинается спад содержания нитрат-ионов (табл. 2).

Таблица 2

Средние многолетние сезонные концентрации соединений минерального азота и их доли от $N_{мин}$ в воде приплотинного участка Иваньковского водохранилища (1963–1992 гг.)

	Единицы концентрации	Зима (XII–III)	Весна (IV–V)	Лето (VI–VIII)	Осень (IX–XI)
NO_3^-	мгN/л (%)	0,31 (42)	0,37 (60)	0,09 (28)	0,12 (36)
NO_2^-	мгN/л (%)	0,005 (1)	0,006 (1)	0,009 (3)	0,008 (2)
NH_4^+	мгN/л (%)	0,43 (57)	0,24 (39)	0,22 (69)	0,21 (62)
$N_{мин}$	мгN/л	0,75	0,61	0,32	0,34

Колебания в содержании нитритов также подвержены сезонной изменчивости. С конца зимы и весной концентрация NO_2^- возрастает и достигает наибольших значений в воде водохранилищ летом, в среднем составляя 0,008–0,009 мгN/л. Очевидно, что колебания содержания нитритного азота являются следствием внутриводоемных процессов в водохранилищах, а не результатом внешнего загрязнения с прибрежной территории.

К особенностям сезонной изменчивости аммонийного азота в Иваньковском, Пестовском и Учинском водохранилищах можно отнести увеличение концентрации этих соединений в конце зимы – начале весны (см. табл. 2). В апреле – мае высокий уровень содержания ионов аммония поддерживается за счет поступления вод половодья и выноса талыми водами с прилегающей территории. В целом, содержание аммонийного азота в воде Иваньковского и Пестовского водохранилищ во все сезоны выше, чем в воде Учинского водохранилища.

Важное представление о характере изменений концентраций и форм минерального азота и, следовательно, о степени влияния водохранилища на сток, дает анализ баланса веществ, суммарно учитывающего их поступление и сброс из водоема (табл. 3).

Таблица 3

Средние многолетние (1963–1993 гг.) значения составляющих баланса соединений $N_{мин}$ в Иваньковском водохранилище

Составляющие баланса	NO_3^- (т)	NH_4^+ (т)
Поступление	2590	4698
Сток	2284	3150
Аккумуляция	306	1548

Балансовые оценки свидетельствуют о снижении в водохранилище стока аммонийного азота (в среднем на 33 %) и нитратов (в среднем на 12 %). Наблюдаемые различия отражают особенности круговорота NO_3^- и NH_4^+ в условиях замедленного водообмена. Преобладание окислительных процессов в водохранилище способствует значительному снижению содержания аммонийного азота. Анализ многолетней изменчивости составляющих баланса нитратов свидетельствует о том, что в отдельные годы сток нитратов существенно превышает приток. Общий положительный баланс нитратов объясняется, по-видимому, седиментацией в водохранилище активно вегетирующего в летнее время фитопланктона, поскольку Иваньковское водохранилище относится к высокопродуктивным водоемам [Иваньковское водохранилище…, 1978].

Выводы

1. В период 1963–1992 гг. в Иваньковском водохранилище отмечен заметный тренд увеличения нитратов, при этом среди форм минерального азота преобладает аммонийный азот, хотя его доля снижается в период с середины 70-х до начала 90-х гг. В Учинском и Пестовском водохранилищах в 70–80 гг. наблюдается небольшой тренд нарастания нитратов и отсутствие тренда для нитритов и аммония.

2. Увеличение доли нитратов в сумме минерального азота в воде всех водохранилищ являлось результатом общего эвтрофирования водоемов Верхней Волги.

3. Вода Учинского водохранилища менее загрязнена аммонийными соединениями, чем вода Иваньковского и Пестовского водохранилищ, причем для Учинского водохранилища характерно не только уменьшение доли NH_4^+ в общем количестве минерального азота, но и более низкие значения его концентрации в воде.

4. Максимальные значения концентрации нитратов в Учинском водохранилище в рассматриваемые временные периоды отмечены в апреле, а нитритов – летом. Эти особенности являются следствием внутриводоемных процессов в водохранилищах, а не результатом внешнего загрязнения с прибрежной территории.

5. Водохранилища выполняют функцию улучшения качества воды. Роль Иваньковского водохранилища в снижении концентраций минеральных форм азота (нитратов и аммонийного азота) отражает особенности круговорота этих соединений в условиях замедленного водообмена. Преобладание окислительных процессов в водохранилище способствует значительному снижению содержания аммонийного азота.

Литература

Гидрометеорологический режим озер и водохранилищ СССР. Водохранилища Верхней Волги. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 301 с.

Даценко Ю.С. Эвтрофирование водохранилищ. М.: Геос, 2007. 252 с.

Иваньковское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука, 1978. 304 с.

Канал имени Москвы: 50 лет эксплуатации / Под ред. Л.С. Быкова и А.С. Матросова. М.: Стройиздат, 1987. 240 с.

Хорунжая Т.А., Флик Е.А. Пространственно-временные характеристики распределения соединений азота в Цимлянском водохранилище // Вода: химия и экология. 2011. № 10. С. 9–13.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ОТДЕЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗООПЛАНКТОННОГО СООБЩЕСТВА В ЭКОСИСТЕМЕ НОВОСИБИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Н.И. Ермолаева, С.Я. Двуреченская

Институт водных и экологических проблем СО РАН, Новосибирский филиал, Новосибирск

e-mail: hope@iwep.nsc.ru, dvur@ad-sbras.nsc.ru

Водохранилища Сибири существенно отличаются от водохранилищ европейской территории России по климатическим условиям и гидрологическим характеристикам. Большие объемы и глубины сибирских водохранилищ, довольно низкие температуры воды и сравнительно короткий безледоставный период обусловливают специфику гидрохимических и гидробиологических характеристик водоемов, влияют на формирование качества воды [Савкин, 2000]. Специфика водохранилищ (невысокая проточность, наличие застойных зон) может способствовать накоплению в них загрязняющих веществ, поступающих со сточными водами сельскохозяйственного и промышленного производства [Никаноров, Посохов, 1985]. С другой стороны, состав и распределение органических веществ в природных водах связаны как с поступлением загрязняющих веществ, так, в значительной степени, с жизнедеятельностью гидробионтов и внутриводоемными процессами.

В течение 1990–2011 гг. Институтом водных и экологических проблем СО РАН проводились комплексные исследования экосистемы Новосибирского водохранилища по гидрологическим, гидрохимическим и гидробиологическим показателям. Исследовались содержания биогенных элементов, органических веществ как по интегральным показателям ($БПК_5$ и ХПК), так и отдельных загрязняющих веществ (фенолов и нефтепродуктов), влияющих на экологическое состояние вод и биоты водохранилища. Анализ содержания гидрохимических показателей и качественных и количественных характеристик зоопланктона позволяет сделать следующие выводы далее.

Рис. 1. Карта-схема Новосибирского водохранилища

По длине водохранилища выделено 3 основные зоны влияния гидрохимического и гидрологического режимов на зоопланктон. Показано, что в верхней части водохранилища (а), где сохраняется влияние течения практически по всей ширине водоема, химический состав воды является определяющим фактором для развития зоопланктона, сохраняется влияние веществ, приносимых р. Обью в водохранилище. В средней части водохранилища (б) начинают преобладать внутриводоемные процессы наряду с локальным антропогенным влиянием на качественный и количественный состав зоопланктонных сообществ в районе населенных пунктов. В нижней (озерной) части (в) определяющую роль в функционировании зоопланктона начинают играть гидрологические параметры. В застойных зонах планктон развивается активнее, чем в транзитном потоке на затопленном русле.

В летнее время гидрохимические показатели, как правило, остаются достаточно стабильными, не зафиксированы устойчивые повышенные концентрации изученных химических веществ, что в целом достаточно благоприятно отражается на состоянии биоты Новосибирского водохранилища. Видовое разнообразие зоопланктона в верхней части водохранилища в летние месяцы в среднем составляет 20–25 видов на пробу, что является достаточно высоким показателем для открытой части водохранилищ.

Из гидрохимических показателей определяющими (в условиях относительной стабильности водоема) для зоопланктонных организмов оказались $БПК_5$, ХПК, аммонийный и нитритный азот, фенолы и нефтепродукты. В годы с различной водностью степень влияния как биогенных, так и органических веществ на количественные показатели зоопланктона несколько различна (табл. 1–3).

Таблица 1

Корреляционная матрица численности (N) различных групп зоопланктона и гидрохимических показателей Новосибирского водохранилища в верхней речной зоне (отмечены только корреляции, значимые при p < 0,05)

Гидрохимические показатели	Copepoda	Cladocera	Rotatoria	$N_{общая}$
Маловодные годы (коэффициент водообмена < 6)				
БПК	– 0,83	–	–	–
ХПК	–	–	0,93	0,91
Нитриты	–	–	– 0,81	– 0,78
Сульфаты	–	–	0,81	0,77
Нефтепродукты	–	–	– 0,92	– 0,91
Годы средней водности (коэффициент водообмена 6 < 7,5)				
pH	–	–	– 0,80	– 0,79
O_2	–	–	– 0,87	– 0,85
БПК	–	–	– 0,76	– 0,76
Нитриты	–	–	0,87	0,84
Нитраты	–	–	– 0,82	– 0,80
Сульфаты	–	–	0,87	0,87
Фосфаты	–	–	0,87	0,84
Фенолы	–	0,62	0,69	0,69
Многоводные годы (коэффициент водообмена > 7,5)				
pH		0,83		
Аммонийный азот		0,85		

В условиях повышенного $БПК_5$ (3–5 $мгO_2/л$) отмечено высокое видовое разнообразие коловраток рода Brachyonus, при этом общая численность и биомасса Rotatoria и Cladocera заметно снижаются (в 2–3 раза), по сравнению с участками, где показатели БПК не превышают 2 $мгO_2/дм^3$.

При повышении концентрации фенолов (до 0,03 $мг/дм^3$) и нефтепродуктов (до 0,04 $мг/дм^3$) отмечается снижение видового разнообразия коловраток и ветвистоусых, из последних на таких участках (д. Дресвянка, п.г.т. Ордынский) часто остается только эврибионт *Bosmina longirostris* (Müller), а среди коловраток начинает активно развиваться хищная *Asplanchna priodonta* Gosse. При этом возрастает численность и биомасса Copepoda, иногда на порядок.

Высокие показатели ХПК (9–20 $мгO_2/дм^3$) сдерживают численное развитие всех групп зоопланктона, практически не влияя на видовое разнообразие. В пробах встречается меньше молоди и яйценосных самок, но при этом усредненные линейные размеры организмов несколько возрастают и значительных отклонений по биомассе от более чистых участков не наблюдается.

Таблица 2

Корреляционная матрица численности (N) различных групп зоопланктона и гидрохимических показателей Новосибирского водохранилища в средней зоне (отмечены только корреляции, значимые при p < 0,05)

Гидрохимические показатели	Copepoda	Cladocera	Rotatoria	Общая численность
Маловодные годы (коэффициент водообмена < 6)				
достоверных корреляций нет				
Годы средней водности (коэффициент водообмена 6 < 7,5)				
ХПК	0,74	0,72	0,84	0,87
Нитриты	0,82	–	–	–
Нитраты	–	–	0,81	0,81
Фосфаты	0,82	–	–	–
Фенолы	–	0,93	–	–
Многоводные годы (коэффициент водообмена > 7,5)				
Аммонийный азот	0,96	0,86	–	–
Сульфаты	–	0,96	0,79	0,90
Фенолы	– 0,85	– 0,78	–	–

Аммонийный азот несколько стимулирует развитие Rotatoria и Cladocera, а нитратный его подавляет.

Для оценки влияния водности на состав зоопланктонного сообщества проанализированы количественные показатели коловраток в 2008 и 2010 гг. В 2008 г., экстремально маловодном году, речной режим в июле сохранялся вплоть до створа Ордынское – Нижнекаменка. Отмечено массовое развитие реофильных коловраток. В 2010 г. высокие уровни препятствовали развитию автохтонного зоопланктона, а численность аллохтонного была невысока (соответствовала показателям в р. Оби выше зоны выклинивания подпора). В озерной части и в маловодный и в многоводный год активно развиваются пелагические (лимнофильные) формы коловраток, поэтому показатели мало варьируют год от года и зависят, главным образом, от термического режима (рис. 2).

Таким образом, еще раз подтвердился вывод, что по длине водохранилища выделяются несколько зон, в которых гидрохимические и гидрологические параметры по-разному воздействуют на зоопланктон. Гидрохимические показатели являются одним из определяющих развитие зоопланктона факторов в верхней части водохранилища. В нижней (озерной) части ведущее место занимают гидрологические параметры. В озерном расширении как в маловодный, так и в многоводный годы ход уровней в течение вегетационного сезона намного стабильнее, чем в верхней и средней зонах водохранилища, что способствует стабилизации условий, в которых ежегодно развивается сообщество зоопланктона.

Таблица 3

Корреляционная матрица численности различных групп зоопланктона и гидрохимических показателей Новосибирского водохранилища в нижней озеровидной зоне (отмечены только корреляции, значимые при p < 0,05)

Гидрохимические показатели	Copepoda	Cladocera	Rotatoria	Общая численность
Маловодные годы (коэффициент водообмена < 6)				
Аммонийный азот	–	0,83	–	0,76
Нитраты	–	–	–	– 0,80
Фенолы	–	–	–0,92	–
Годы средней водности (коэффициент водообмена 6 < 7,5)				
Нефтепродукты	–	– 0,69	–	– 0,73
Фенолы	–	–	– 0,63	–
Многоводные годы (коэффициент водообмена > 7,5)				
БПК	– 0,64	–	–	– 0,64

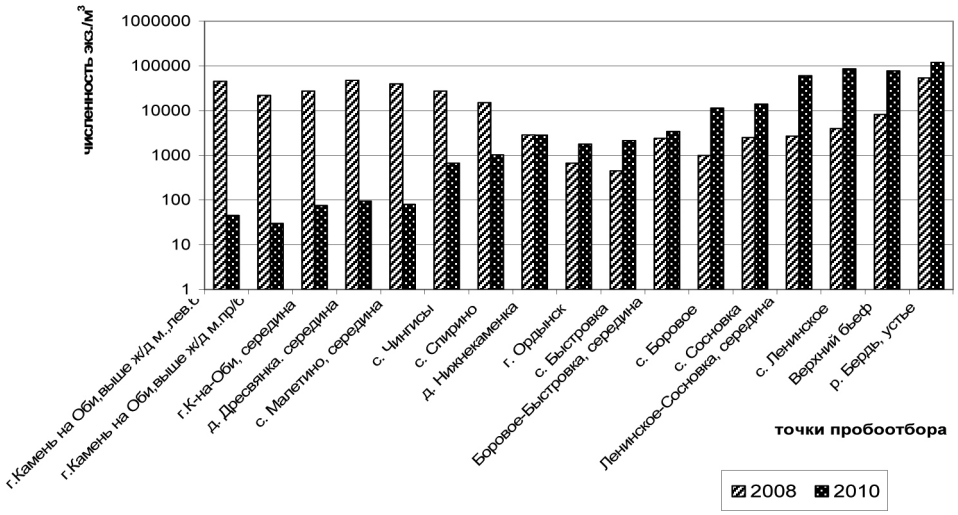


Рис. 2. Численность коловраток (экз./м^3) на разных участках Новосибирского водохранилища 2008, 2010 гг.

В верхней части водохранилища отмечены самые низкие значения индекса Шеннона (1,89) и индекса сапробности Пантле и Букк (1,55–1,64), т. е. участок можно охарактеризовать как олигомезотрофный. В русловой зоне озеровидного расширения значения индекса Шеннона колебались в пределах 2,27–2,47, индекса сапробности – 1,80–1,89, что соответствует мезотрофному состоянию водоема, т. е. в озерной части степень эвтрофикации заметно выше, чем в русловой части водохранилища. На участках Шарапского и Бердского заливов значения индекса сапробности Пантле и Букк иногда достигают значений 2,3–2,5, т. е. величин, характерных для β-мезосапробной зоны, что может указывать на процесс интенсивной эвтрофикации.

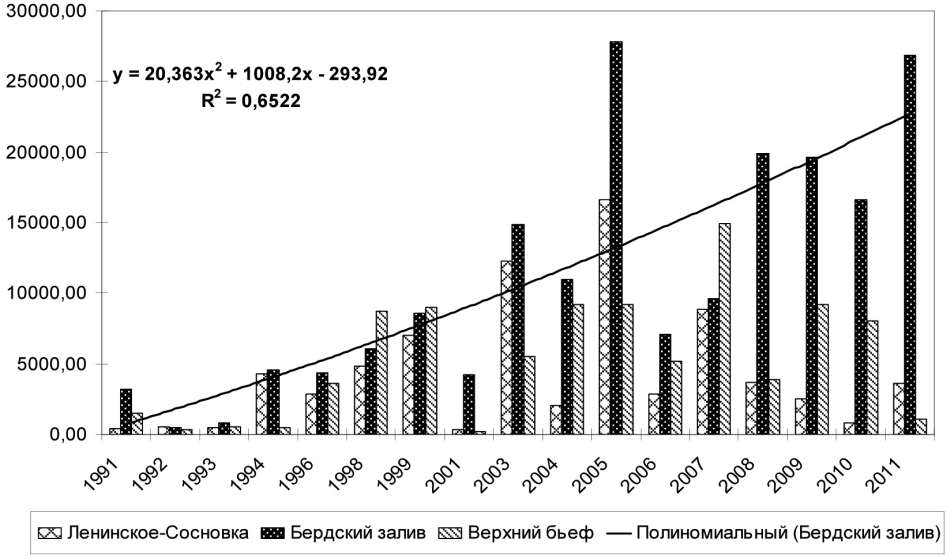


Рис. 3. Динамика численности (экз./м^3) зоопланктона в устьевой части Бердского залива Новосибирского водохранилища

В многолетнем разрезе в Бердском заливе наблюдается прирост биомассы зоопланктона независимо от гидрологических и метеорологических условий (рис. 3). По сравнению с началом 90-х гг., биомасса выросла более чем в 5 раз. При этом наблюдается активное летнее цветение синезеленых водорослей на данном участке. Очевидно, это антропогенная эвтрофикация. До 2010 г. гидрохимические показатели по легкоокисляемым органическим веществам в Бердском заливе во все сезоны не превышали показателей на всей акватории водохранилища. В 2010–2011 гг. на разрезе ниже устья р. Коен (нижняя часть Бердского залива, не подверженная разбавлению транзитными водами из

водохранилища) в июле отмечены повышенные показатели $БПК_5$ (до 5,9–6,1). В то же время значения $БПК_5$ на участке Ленинское – Сосновка и Верхний бьеф не превышали 3,4. Это может являться показателем того, что буферная емкость системы исчерпана, дальнейшее поступление загрязняющих веществ в залив может привести к значительному ухудшению качества воды.

Таким образом, на видовой состав и структуру зоопланктонного сообщества Новосибирского водохранилища в значительной степени влияют органические вещества и соединения биогенных элементов. На участках с повышенной антропогенной нагрузкой по органическим веществам необходим более тщательный контроль за состоянием экосистемы водохранилища.

Литература

Васильев О.Ф., Савкин В.М., Двуреченская С.Я., Попов П.А. Водохозяйственные и экологические проблемы Новосибирского водохранилища // Водные ресурсы. 1997. Т. 24, вып. 5. С. 581–589.

Никаноров А.М., Посохов Е.В. Гидрохимия. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1985. 232 с.

Савкин В.М. Эколого-географические изменения в бассейнах рек Западной Сибири. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 2000. 152 с.

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ВОДЕ БУРЕЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

В.П. Шестеркин, С.Е. Сиротский, Н.М. Шестеркина
Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск
e-mail: shesterkin@ivep.as.khb.ru

Фосфор является одним из основных биогенных элементов, которые определяют продуктивность водных объектов. В водоемы фосфор поступает с поверхности водосбора, в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, обмена с донными отложениями, хозяйственной деятельности человека и др.

Бурейское водохранилище – второй после Зейского водохранилища крупный искусственный водоем в бассейне Амура. Помимо использования энергетического потенциала реки его появление снизило риск возникновения наводнений, способствовало сохранению экологического состояния реки и судоходства в нижнем бьефе.

Плотина Бурейской ГЭС расположена в 186 км от устья р. Бурея. Максимальная глубина при НПУ 256 м составляет 121 м, длина водохранилища 140 км, площадь зеркала – 750 км^2, объем – 20,9 км^3, полезный объем – 10,7 км^3. Водохранилище располагается на территории Амурской области и Хабаровского края, площадь водосбора водохранилища составляет 64,8 тыс. км^2. Гидрологические параметры Бурейского водохранилища в 2003–2010 гг. приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры Бурейского водохранилища в 2003–2010 гг.

Характеристика	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Приток, км^3	24,6	30,6	24,9	21,9	22,8	20,7	34,1	29,5
Максимальный объем, км^3	3,7	6,8	9,2	13,5	14,3	17,5	19,8	20,3
Максимальная глубина, м	62	86	95	108	110	116	118	120

Заполнение Бурейского водохранилища началось в мае 2003 г. В начале его создания химический состав воды формировался в условиях высокого водного обмена, причем лишь в 2004, 2009 и 2010 гг. приток воды был выше среднемноголетнего значения (27,3 км^3). В первый год его эксплуатации коэффициент условного водообмена составлял 8,6, на третий и восьмой годы – 4,4 и 1,5 соответственно.

Во время строительства и ввода в действие агрегатов сброс воды проводился поэтапно на отметках в соответствии с проектом. Такие особенности его заполнения, связанные с выработкой электроэнергии на стадии строительства плотины, должны были снизить влияние затопленных почв и растительности на химический состав воды. Поэтому мониторинг качества воды Бурейского

водохранилища, проведенный в отличие от других водохранилищ Дальнего Востока с самого начала его заполнения, дал возможность рассмотреть динамику содержания фосфора в наиболее сложный период формирования химического состава воды.

Гидрохимические наблюдения на водохранилище в первый год заполнения осуществлялись на Приплотинном и Чеугдинском участках, в последующие годы по мере строительства плотины и повышения уровня воды – на пяти участках, полностью охватывающих его акваторию (рис.). Пробы воды отбирались с поверхности, среднего и придонного горизонтов зимой, летом и осенью в 2003–2008 гг., в 2010 и 2011 гг. – в июле. На Приплотинном и Чеугдинском участках образцы воды отбирались на трех, равномерно распределенных по ширине водоема вертикалях, на остальных участках – на одной вертикали на середине. Образцы воды анализировались в Межрегиональном центре экологического мониторинга гидроузлов (№ ROCC RU 0001. 515988) при ИВЭП ДВО РАН в г. Хабаровске. Содержание минерального растворенного фосфора определялось по [РД 52.24.382-2006].

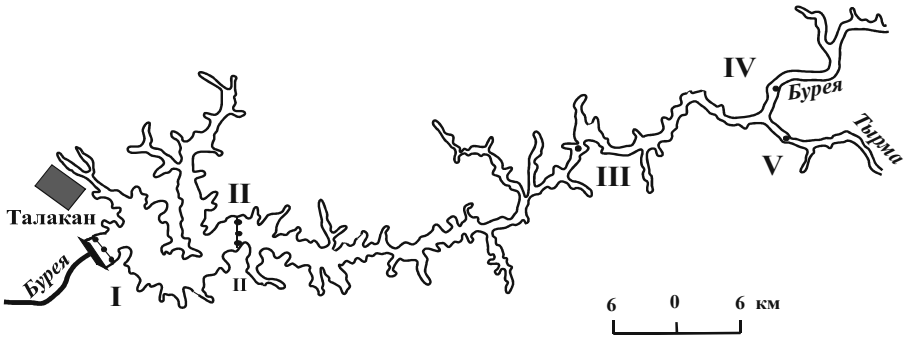


Схема Бурейского водохранилища:

Участки: I – Приплотинный, II – Чеугдинский, III – Сектаглинский, IV – Бурейский, V – Тырминский

В хозяйственном отношении бассейн Бурейского водохранилища характеризуется низкой освоенностью: численность населения не превышает 30 тыс. человек. В составе сточных вод ОАО «Ургалуголь» в русловую сеть р. Бурея общий фосфор в 2008 и 2009 гг. поступал в количестве 90 и 60 кг соответственно [Государственный доклад…, 2009], т. е. был достаточно низким.

Минерализация воды р. Бурея у с. Каменки в 1950–1974 гг., согласно материалам Дальневосточного управления УГМС, изменялась от 15,4 до 112,2 мг/л и в среднем составляла 38,6 мг/л [Шестеркин, 2008]. Вода характеризовалась низкой концентрацией главных ионов: калия не превышала 1 мг/л, натрия и хлоридов – 2 мг/л, т. е. мало отличалась от содержания в ледниковых озерах хр. Дуссе-Алинь [Шестеркин, 1998]. Концентрация минерального фосфора в воде р. Бурея изменялась от значений ниже предела обнаружения до 24 мкгР/л и составляла в среднем 5 мкгР/л [Мордовин и др., 2006]. В течение года максимальное его содержание отмечалось в любую из фаз водного режима, за исключением летней межени, когда фосфор в воде практически отсутствовал из-за потребления водной растительностью и планктоном.

В первый год заполнения водохранилища наибольшее содержание минерального фосфора отмечалось в начале летнего периода, когда в питании водохранилища преобладали талые снеговые воды. Некоторая часть фосфора поступала из затопленных почв и древесной растительности. Исследования свидетельствуют, что основное количество фосфора поступает из затопленных почв, древесной и травяной растительности в первые месяцы контакта с водой [Майстренко, Денисова, 1972]. Поэтому наиболее высокие концентрации фосфора наблюдались преимущественно в придонных горизонтах воды. Осенний приток воды в водохранилище объемом 8 км^3 обусловил повышение содержания фосфора в поверхностных горизонтах до значений, превышающих их содержание в придонных слоях. Среднегодовая концентрация составила 8 мкг Р/л. Подобное неравномерное распределение фосфора по акватории, глубине и сезонам года отмечалось в воде Вилюйского [Лабутина, 1985] и Зейского водохранилищ [Мордовин и др., 1997] в первые годы эксплуатации.

В марте 2004 г. содержание фосфора в придонных слоях воды Приплотинного участка составляло 14 мкгР/л, что было в 2 раза выше по сравнению с находящимися выше горизонтами. На остальных участках водохранилища больших различий в распределении содержания минерального фосфора между поверхностными и придонными слоями воды зафиксировано не было (табл. 2). Летом поступление большого объема воды в водохранилище (18,9 км^3) привело к снижению концентрации фосфора в водной толще, а на отдельных участках водохранилища и практически к полному его отсутствию, сглаживанию различий в содержании по глубине и акватории. Среднегодовое содержание фосфора в 2004 г. было ниже 4 мкгР/л.

Таблица 2

Изменение содержания минерального фосфора в воде Бурейского водохранилища по сезонам и годам, мкгР/л

2003–2004			2005 – 2006			2007–2008			2010–2011
Зима	Лето	Осень	Зима	Лето	Осень	Зима	Лето	Осень	Лето
Приплотинный									
5/10	6/8	9/8	5/4	12/15	17/8	14/16	4/5	7/<4	<4/4
Чеугдинский									
–	5/4	10/7	5/9	10/9	4/6	–	<4/4	5/11	<4/7
Сектаглинский									
5/5	<4/<4	5/<4	4/6	6/6	6/5	–	4/<4	6/4	<4/<4
Бурейский									
6/6	<4/<4	<4/<4	<4/<4	9/7	5/6	–	<4/<4	6/5	<4/<4
Тырминский									
–	<4/<4	<4/<4	4/<4	8/14	4/9	–	<4/4	7/6	<4/<4

Примечание. В числителе – поверхностный, в знаменателе – придонный слой.

На третий год заполнения водохранилища повышенные концентрации минерального фосфора продолжали фиксироваться в придонных горизонтах воды, однако различия в концентрациях по глубине были значительно меньше, чем в предыдущие годы. Снижение водного обмена наряду с затоплением новых лесных массивов обусловило незначительное повышение концентрации фосфора в воде (среднегодовое содержание составило 4 мкгР/л). Максимальное содержание (18 мкгР/л) отмечалось в придонном слое воды Тырминского участка в конце июня 2005 г.

Появление зимой 2006 г. дефицита растворенного кислорода в придонных горизонтах воды обусловило повышение в них концентраций фосфора (до 32 мкгР/л) и вызвало крайне неравномерное распределение фосфора по акватории и глубине. Наиболее резкие различия по глубине отмечались в нижней части водохранилища, менее значительные – на Тырминском и Буреинском участках, где кислородный режим был удовлетворительный.

Неравномерное распределение фосфора в воде, обусловленное снижением водного обмена (табл. 1) и затоплением значительных площадей болот и заболоченных земель Верхнебурейской равнины, сохранялось летом и осенью, когда уровень воды вырос на 10 м, а объем – на 4,1 км^3. В начале лета наибольшие концентрации фосфора отмечались в придонных горизонтах воды Приплотинного и Тырминского участков и в поверхностных слоях воды остальных участков. Различалось и распределение фосфора по глубине. На первых двух участках различия в содержании составляли 6–10 мкгР/л, на остальных практически не отличались. Такие особенности распределения содержания фосфора в воде в начале лета были обусловлены преобладанием на Приплотинном и Тырминском участках зимних вод прошлого водохозяйственного года, а на остальных участках – вод весеннего половодья.

Поступление вод дождевого паводка в июле и августе объемом 10 км^3 привело осенью к снижению концентраций фосфора в водоеме и сглаживаю различий по глубине (до 4–9 мкгР/л). На

Тырминском и Бурейском участках наибольшие концентрации отмечались в придонных горизонтах воды, на остальных участках – поверхностных.

Затопление заболоченных земель котловины в конечном итоге обусловило увеличение среднегодовой концентрации фосфора в воде Бурейского водохранилища до 9 мкгР/л. Аналогичная ситуация наблюдалась и на Вилюйском водохранилище в период заполнения [Лабутина, 1985].

Резкое снижение площади затапливаемых лесных и заболоченных массивов в 2007–2008 гг. (максимальные уровни воды составляли соответственно 245,2 и 250,9 м абс.) обусловило снижение среднегодовых концентраций фосфора в 2007 г. до 7 мкгР/л и в 2008 г. до 5 мкгР/л, т. е. до значений, сопоставимых с содержанием в воде р. Бурея до зарегулирования. Максимальные концентрации, как и ранее, отмечались лишь зимой (до 21 мкгР/л), летом и осенью они резко снижались, нередко до значений ниже предела обнаружения. По глубине и акватории фосфор распределялся достаточно мозаично. Наименьшие концентрации могли отмечаться в любом из горизонтов, максимальное значение не превышало 12 мкгР/л.

С выходом водохранилища в 2009 г. на НПУ в содержании фосфора происходят большие изменения. Исследования летом 2010 г. на Приплотинном участке и в 2011 г. на всей акватории водохранилища свидетельствуют о низкой концентрации фосфора в воде (табл. 2), более высоких его концентрациях в придонных слоях по сравнению с поверхностными горизонтами.

Сравнение среднегодовых концентраций за наблюдаемый период с прогнозной величиной (14 мкгР/л) свидетельствует о более низких их значениях, что позволяет сделать вывод о слабом влиянии затопленной растительности и почв на поступление фосфора в водную толщу в условиях поэтапного заполнения водохранилища.

Таким образом, поэтапный набор и сброс воды на проектных отметках обусловил в Бурейском водохранилище хорошую проточность придонных горизонтов воды, что привело к снижению влияния затопленного почвенного и растительного покрова на содержание фосфора.

Литература

Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Хабаровского края в 2009 году / Под ред. В.М. Шихалева. Хабаровск: ООО «Амурпринт», 2010. 258 с.

Лабутина Т.М. Формирование и прогнозирование гидрохимического режима водохранилищ Северо-Востока СССР. Якутск: Наука, 1985. 114 с.

Майстренко Ю.Г., Денисова А.И. К методике прогнозирования содержания органических и биогенных веществ в воде существующих и проектируемых водоемов // Гидрохимические материалы. 1972. Т. LIII. С. 86–114.

Мордовин А.М., Петров Ю.С., Шестеркин В.П. Гидроклиматология и гидрохимия Зейского водохранилища. Владивосток; Хабаровск: Дальнаука, 1997. 138 с.

Мордовин А.М., Шестеркин В.П., Антонов А.Л. Река Бурея: гидрология, гидрохимия и ихтиофауна. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2006. 149 с.

РД 52.24.382–2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом.

Шестеркин В.П. Характеристика химического состава воды ледниковых озер Дуссе-Алиня // Геолого-геохимические и биогеохимические исследования на Дальнем Востоке. Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 133–136.

Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Гидрохимия Бурейского водохранилища в период заполнения (2005–2006 гг.) // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов. Пермь: ПГУ, 2007. Т. II. С. 100–104.

Шестеркин В.П. Кислородный режим Бурейского водохранилища в первые годы заполнения // География и природные ресурсы. 2008. № 2. С. 50–55.

Шестеркин В.П., Сиротский С.Е., Таловская В.С. Минерализация и содержание органического вещества в воде Бурейского водохранилища в первые годы заполнения // Водное хозяйство России. 2011. № 4. С. 33–40.

МАЛЫЕ, СРЕДНИЕ ОЗЕРА И РЕКИ

СООБЩЕСТВА ПЛАНКТОННЫХ ВОДОРОСЛЕЙ СУЗДАЛЬСКИХ ОЗЕР (САНКТ-ПЕТЕРБУРГ) В УСЛОВИЯХ МЕНЯЮЩЕЙСЯ БИОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

О.А. Павлова, Н.В. Игнатьева
Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург
e-mail: ksana.pavlova@gmail.com

Суздальские озера – Верхнее, Среднее и Нижнее, находятся в северо-западной части г. Санкт-Петербурга, входят в систему водосбора оз. Лахтинский разлив и имеют сток через р. Каменку в Невскую губу Финского залива. Водоемы расположены каскадом (цепочкой) в направлении с юга на север и соединены между собой протоками, заключенными в нижнем течении в трубы. Водоемы испытывают постоянный антропогенный пресс: на прилегающих территориях расположены промышленные предприятия, автомагистрали, свалки, пригородные животноводческие комплексы, сельскохозяйственные угодья; непосредственно на берегах озер ведется строительство жилых массивов. Кроме того, озера традиционно используются как зоны массового отдыха.

В последние десятилетия наблюдается увеличение биогенной нагрузки на водоемы, особенно интенсивное в 1990-е гг. Наиболее заметные изменения гидрохимических показателей были отмечены в мелководном эвтрофном Нижнем оз., являющемся аккумулирующим звеном гидрографической сети [Водные объекты…, 2002], что во многом определило смену доминирующих видов и отделов водорослей. Система Суздальских озер изучается с 1995 г. в рамках комплексных исследований ИНОЗ РАН на водоемах Санкт-Петербурга.

По площади исследованные водоемы относятся к разряду малых, с площадью зеркала менее 1 км^2, имеют простые очертания с незначительной изрезанностью, глубоко вдающиеся заливы отсутствуют. Литоральная зона в двух первых озерах выражена слабо, что связано с более быстрым нарастанием глубин от берегов к центру. Озера имеют смешанный тип питания со значительным преобладанием снегового, что определяет характер внутригодового распределения стока, основной объем которого проходит в период весеннего половодья (апрель – май). В структуре водного баланса Верхнего и Среднего озер характерно преобладание склонового стока и подземного питания в приходной части баланса (до 80 % притока); в Нижнем доминирует поступление с речным стоком, составляющее более 50 % приходной части водного баланса [Региональные проблемы..., 1999].

По морфометрии, гидрологии и гидрохимии Верхнее и Среднее озера достаточно сходны; последнее отличается меньшей площадью зеркала и объемом водной массы и имеет более выровненную котловину. Водоемы аккумулятивные с замедленной проточностью (коэффициент условного водообмена 0,21–1,12), димиктические, термическая стратификация в них неустойчива и нарушается в летний период. Прозрачность воды в течение периода наблюдения изменялась от 0,9 до 2,6 м. Наиболее крупное и мелководное Нижнее оз. – аккумулятивно-транзитное среднепроточное, водная масса обновляется 5–6 раз в год [Богословский, 1960], полимиктическое; прозрачность, как правило, менее 1,0 м.

За период наблюдений содержание общего фосфора в воде Верхнего оз. изменялось от 23 до 40 мкг/л в приповерхностном слое и от 22 до 94 мкг/л у дна, в Среднем оз. – соответственно 14–40 и 24–37 мкг/л. Эти водоемы близки по среднегодовым величинам содержания $P_{общ}$ и его значениям в подледный период. Отмечается полное потребление фосфатов в эпилимнионе в период вегетации и накопление его во всей водной толще в холодное время. Содержание минерального фосфора в озерах, как правило, незначительно, органический фосфор постоянно преобладает над минеральным. Поступление соединений биогенных элементов в Нижнее оз. происходит главным образом с водами р. Старожиловки, на водосборе которой расположены сельскохозяйственные и промышленные предприятия. Концентрации минеральных форм составляют до 60 % от $P_{общ}$, в то время как в водах природных ландшафтов Северо-Запада России доля $P_{мин}$ составляет не более 25 % от содержания общего фосфора [Стравинская, Ульянова, 1984]. Концентрации $P_{общ}$ в воде Нижнего оз. высоки в течение всего года и могут достигать 200 мкг/л. Максимальные значения отмечаются в период весеннего половодья. Во всех трех озерах основная доля фосфора находится в составе взвешенных частиц.

На основании существующей типизации водоемов по содержанию общего фосфора [Vollenweider, Kerekes, 1980] Верхнее и Среднее Суздальские озера можно отнести к мезотрофным, Нижнее Суздальское – к эвтрофным.

Для Суздальских озер характерны высокие концентрации общего азота: в Верхнем 0,62–1,32 мг/л, в Среднем – 0,96–1,52 мг/л, в Нижнем – 0,87–1,65 мг/л на центральной станции и 0,92–1,92 мг/л в северной части возле впадения притока; максимальные значения (до 2,10 мг/л) отмечаются весной в начале половодья. Основная часть азота также находится в составе органических соединений. Из неорганических форм в поверхностном слое Верхнего и Среднего озер доминируют окисленные, главным образом нитраты. В придонном горизонте при снижении содержания растворенного кислорода основной формой становится аммонийная [Региональные проблемы..., 1999].

Отношение N:P в Верхнем Суздальском оз. изменялось в пределах 27–52, в Среднем – 33–75, Нижнем – 9–41. За период наблюдений снижение N:P отмечалось только для последнего водоема за счет увеличения концентрации фосфора. В настоящее время N:P на акватории Нижнего озера составляет в среднем 18, вблизи устья р. Старожиловки – 15. В первых двух озерах соотношения N:P подо льдом и в период открытой воды практически не отличались; в Нижнем N:P в подледных условиях было минимальным и не превышало 9–11. Считается, что азот становится лимитирующим фактором при соотношении N:P < 10–17 [Трифонова, 1990 и др.]. Ранее в экспериментах было показано, что в мезотрофном Верхнем Суздальском оз. развитие фитопланктона, представленного в основном зелеными и диатомовыми водорослями, весной и летом лимитировалось азотом, а осенью – фосфором. Состав доминирующих видов при этом практически не изменялся. В эвтрофном Нижнем оз. биомасса водорослей весной и летом лимитируется в основном содержанием фосфора. Осенью внесение азота вызывало значительное (до 5 раз) увеличение биомассы синезеленых, прежде всего *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anagn. et Kom. [Павлова, 2004].

Пробы фитопланктона отбирались в апреле подо льдом и с мая по октябрь 1–2 раза в месяц на станциях, расположенных в наиболее глубоких участках озер. Всего собрано и обработано более 600 количественных проб фитопланктона. Количественные пробы объемом 0,5 л отбирались батометром Руттнера, фиксировались раствором Люголя и обрабатывались осадочным методом. Подсчет и идентификацию водорослей проводили в камере Нажотта объемом 0,05 мл [Руководство по методам…, 1983] с использованием микроскопов МБИ-3 и Axiovert 40 CFL («Zeiss»). Биомассу определяли общепринятым способом по объемам клеток водорослей путем приравнивания их к наиболее близкому геометрическому телу [Гусева, 1959; Макарова, Пичкилы, 1970]. Содержание хлорофилла «а» в планктоне определяли стандартным спектрофотометрическим методом в смешанном ацетоновом экстракте (UNESCO, 1966) и рассчитывали по формуле Толлинга [Talling, 1974].

Верхнее Суздальское оз. В начале 1970-х гг. фитопланктон водоема характеризовался как хлорококково-динофитовый. Биомасса изменялась от 2,16 до 11,39 мг/л, основными доминантами были зеленые водоросли – *Scenedesmus obliquus* (Turp.) Kütz. и др. [Гутельмахер, 1986]. Во второй половине 1990-х гг. в период увеличения биогенной нагрузки, связанного с активным освоением водосбора, уровень фитопланктона составлял в среднем за сезон 2,01–2,80 мг/л; содержание хлорофилла «а» изменялось от 2,53 до 6,90 мкг/л. Наиболее массовыми были зеленые (27–51 % средней биомассы) – *Coelastrum reticulatum* (Dang.) Senn, *Tetraedron minimum* (A.Br.) Hansg., мелкие десмидиевые, динофлагелляты и диатомеи. В первой половине 2000-х гг. концентрации биогенов в водоеме постепенно стабилизировались. Среднесезонные величины в 2003–2011 гг. изменялись в пределах 1,81–4,25 мг/л. Роль Chlorophyta и Bacillariophyta снизилась, возросло значение криптомонад, а фитопланктон в целом характеризовался как зелено-динофито-криптофитовый. В 2009–2011 гг. в озере отмечалось увеличение численности видов рода *Anabaena* – *A. lemmermanii* P.Richt. (до 4,5 млн кл./л), *A. planctonica Brunnth.* (до 0,5 млн кл./л), и мелкоклеточных хлорококковых (до 10 млн кл./л), среднее значение Cyanophyta возросло до 11–15 %.

Среднее Суздальское оз. По данным А.А. Еленкина [1924], водоем в 1921 г. являлся диатомово-синезеленым по фитопланктону; отмечалось развитие *Asterionella formosa* Hass., *Fragilaria crotonensis* Kitt., *A. lemmermannii* и видов рода *Microcystis* – *M. aeruginosa* Kütz. emend. Elenk., M. wesenbergei Kom. В 1995–1997 гг. биомасса составляла в среднем за сезон 1,80–3,31 мг/л; концентрация хлорофилла «а» изменялась от 0,97 до 19,16 мкг/л. Доминировали диатомовые (18–50 %) – *Cyclotella bodanica*

Eulenst., *C. pseudostelligera* Hust., *A. formosa*, при участии золотистых (20–25 %) – *Dinobryon* spp., *Chrysococcus rufescens* Klebs., и динофлагеллят – *Ceratium hirundinella* (O.F.M.) Bergh. Cyanophyta в фитопланктоне Среднего оз. даже при максимальном развитии составляли не более 9 % общей биомассы, наиболее массовыми были *Microcystis wesenbergei*, *Aphanocapsa delicatissima* и *Snowella lacustris*. В 2003–2011 гг. средняя биомасса колебалась от 1,36 до 4,47 мг/л; как и в Верхнем оз., более высокие величины отмечались в середине 2000-х гг. В настоящее время диатомеи определяют 23–40 % среднего количества и вместе с Cryptophyta и Dinophyta являются ведущими группами фитопланктона.

Нижнее Суздальское оз. в 1972 г. характеризовалось как диатомово-динофитовое, биомасса составляла 1,5–9,3 мг/л [Гутельмахер, 1986], наиболее массовыми были *Fragilaria tenera* (W. Sm.) Lange-Bert., виды рода *Stephanodiscus* и *Ceratium hirundinella.* Синезеленые водоросли (*Snowella lacustris*) составляли не более 15 % общей биомассы.

В 1995–1997 гг. доминировали диатомовые (до 76 %) – *Aulacoseira ambigua* (Grun.) Sim., *Fragilaria* spp., и динофитовые водоросли; средняя биомасса составляла 7,2–11,0 мг/л. Содержание хлорофилла «а» достигало 12,27–48,98 мкг/л (в среднем 25,14 мкг/л). В конце 1990-х гг. было отмечено увеличение фосфорной нагрузки с 1,0–1,6 до 2,6 г/м^2, уровень которой в несколько раз выше соответствующих значений для озер Карельского перешейка [Алябина, Сорокин, 1999]. На этом фоне количество Cyanophyta, в первую очередь *Planktothrix agardhii*, резко возросло – до 51 % средней за сезон биомассы, а роль диатомей сократилась до 7–18 %. Абсолютные величины биомассы достигали 43,59 мг/л, хлорофилла «а» – 84,41 мкг/л (в среднем 45,03 мкг/л). На стадии цветения численность *Planktothrix* превышала 380 млн кл./л, биомасса – 40 мг/л.

С 2005 г. в условиях стабильного гидрохимического режима наблюдается постепенное снижение количества *P. agardhii* и фитопланктона в целом. Средняя биомасса водорослей сократилась с 20–25 (2003–2004 гг.) до 10–12 мг/л (2009–2011 гг.). Увеличилось таксономическое разнообразие альгофлоры, в первую очередь динофитовых и зеленых Desmidiales. Крупные динофлагелляты – *Ceratium hirundinella, Peridinium cinctum, Glenodinium gymnodinium, Peridinium latum* (с 2011 г.), в июле определяют до 60 % биомассы фитопланктона. Биомасса десмидиевых в летний период составляет до 90 % общего количества Chlorophyta. Изменился состав доминантов синезеленых водорослей – наряду с *Planktothrix* в массе развиваются нитчатые *Aphanizomenon gracile* Lemm. (до 44 млн кл./л), *A. elenkinii Kissel*. (до 8 млн кл./л), *Planktolyngbia limnetica, Limnothrix planctonica*, а также *Anabaena planctonica,* и различные хлорококковые – *Microcystis aeruginosa, M. wesenbergei, Woronichinia naegeliana.* Значение диатомовых при этом постепенно возрастает, в 2007–2011 гг. группа составляла 26–53 % среднесезонной биомассы. Наиболее массовыми являются виды родов *Cyclotella, Stephanodiscus, Aulacosira,* а также пеннатные *Diatoma tenue, Asterionella formosa*, виды рода *Fragilaria*. Наблюдается восстановление популяции *Aulacosira ambigua* (до 5 млн кл./л), практически исчезнувшей в конце 1990-х – начале 2000-х гг., и появление в планктоне *A. granulata* (до 7,3 млн кл./л) и *A. islandica,* ранее единично встречавшихся в качественных пробах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН № 11.

Литература

Алябина Г.А., Сорокин И.Н. Оценка внешней нагрузки на водные объекты в условиях урбанизированного ландшафта // Экологические и метеорологические проблемы больших городов и промышленных зон. Тез. докл. Всерос. науч. конф. СПб.: Изд-во РГГМУ, 1999. С. 9–11.

Богословский Б.Б. Озероведение. М., 1960. 249 с.

Водные объекты Санкт-Петербурга / Под ред. С.А. Кондратьева. СПб.: Символ, 2002. 348 с.

Воронцова Н.К., Спасская И.С. Природные особенности водосборных бассейнов и морфометрия озер // Особенности формирования качества воды в разнотипных озерах Карельского перешейка. Л.: Наука, 1984. С. 5–12.

Гусева К.А. К методике учета фитопланктона // Тр. Ин-та биологии водохранилищ. Л., 1959. Т. 2. С. 44–51.

Гутельмахер Б.Л. Метаболизм планктона как единого целого. Л.: Наука, 1986. 155 с.

Еленкин А.А. О годовой смене фитопланктона во 2-м озере в Озерках (окр. Ленинграда) // Ботан. мат-лы Ин-та Спор. раст. Гл. Бот. сада РСФСР. 1924. Т. 3, вып. 1–12. С. 56–62.

Макарова И.В., Пичкилы Л.О. К некоторым вопросам методики вычисления биомассы фитопланктона // Ботан. журн. 1970. Т. 55, № 10. С. 1488–1494.

Павлова О.А. Структура фитопланктона малых озер в условиях урбанизированного ландшафта (на примере Суздальских озер г. Санкт-Петербурга): Автореф. дис. …канд. биол. наук. СПб., 2004. 24 с.

Региональные проблемы сбалансированного развития процесса природопользования. Эколого-экономические, организационные и правовые аспекты / Под ред. О.П. Литовки. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1999. 508 с.

Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / Под ред. В.А. Абакумова. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 239 с.

Стравинская Е.А., Ульянова Д.С. Фосфорная нагрузка и концентрация биогенных элементов в воде озер // Особенности формирования качества воды в разнотипных озерах Карельского перешейка. Л.: Наука, 1984. С. 61–78.

Трифонова И.С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона. Л.: Наука, 1990. 184 с.

Talling J.F. Photosynthetic pigments: general outlines of spectrophotometric methods // A manual IBP. Handbook N 12 / Ed. Vollenweider R.A. Oxford, 1974. P. 22–26.

UNESCO working group N 17. Determination of photosynthetic pigments in seawater. Paris, 1966. 69 p.

Vollenweider R.A., Kerekes I. The loading concept as basis for controlling eutrophication philosophy and preliminary results of the OECD programme on eutrophication // Progr. Wat. Technol. 1980. Vol. 12, N 2. P. 5–38.

СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В КОНТРАСТНЫХ ОЗЕРАХ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

А.В. Чупаков[1], Л.С. Широкова[1], О.С. Покровский[1, 2]

[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск

[2] Лаборатория георесурсов и окружающей среды, Тулуза, Франция (GET, France)

e-mail: artem.chupakov@gmail.com

Органическое вещество (ОВ) является важнейшим неотъемлемым компонентом Мирового океана. Роль такого компонента в составе ОВ, как растворенный органический углерод (РОУ) сложно переоценить, особенно это важно при рассмотрении процессов, протекающих во внутренних циркумполярных водоемах. Лимнические системы бореальной зоны в основном характеризуются высоким содержанием РОУ аллохтонной природы (гумусовые вещества). Гумусовые вещества (ГВ) представляют собой гетерогенную смесь темноокрашенных органических макромолекул сложного состава, они содержатся в почвенных и водных экосистемах, являются эффективным резервуаром углерода и снижают эмиссию углекислого газа. В состав ГВ входит до 60–70 % общего углерода почв и 60–90 % общего углерода, растворенного в природных водах. Гуминовые вещества играют исключительно важную роль в изоляции, трансформации и переносе органических ксенобиотиков и минеральных примесей [Скопинцев, 1950; Ришар, Гийо и др., 2008].

Однако из-за постоянно высоких фоновых значений содержания РОУ в водоемах бореальной зоны, зачастую не представляется возможным оценить изменение его концентрации при смене годовых циклов, вызванных деятельностью гидробионтов. Экспериментальные исследования с применением радиоуглеродного метода показали, что РОВ продуцируется фитопланктоном в виде так называемой внеклеточной продукции, природа которой не совсем ясна. Помимо прижизненного выделения фитопланктонными клетками РОВ может образовываться и при их отмирании. Предполагается, что по абсолютному запасу полезной для бактериопланктона энергии РОВ эти источники примерно равнозначны [Лепская и др., 2005].

В данной работе рассмотрено вертикальное распределение РОУ, являющегося главным компонентом растворенного органического вещества, в толще воды двух сходных по морфологической структуре озер, с различным содержанием ГВ, находящихся в одних климатических и метеорологических условиях. В оз. Светлом «1» предполагается, что вклад ГВ в общий пул органического вещества незначителен, а в оз. Темном РОУ в основном сформировано ГВ.

Оз. Светлое «1» является первым озером в системе из пяти озер, представляет собой малое глубоководное меромиктическое (железо-марганцевый тип) озеро (максимально зафиксированная глубина составляет 39 м). Температурная и кислородная стратификация сохраняются во все гидрологические периоды. Воды озера негумифицированы, прозрачность по диску Секки до 14 м. Средние годовые значения pH поверхностных горизонтов соответствуют слабощелочной реакции среды,

придонных горизонтов – слабокислой. Удельная электропроводность 200–350 мкСм/см [Чупаков и др., 2011]. Берега озера крутые, сформированы песчаником и ледниковыми отложениям; питание озера – преимущественно за счет атмосферных осадков и грунтовых вод.

Оз. Темное также относится к малым глубоководным озерам, максимально зафиксированная глубина 38 м. Присутствуют признаки меромиктии, статичная анаэробная зона в придонных горизонтах. Однако резкого увеличения значений удельной электропроводности ко дну не наблюдается. Воды озера гумифицированы, прозрачность по диску Секки 2–3 м. Значения pH находятся в среднем от 6,50–5,70. Удельная электропроводность 23–30 мкСм/см. Северный берег крутой, сформирован песчаником; южный и западный берега заболочены. Питание озера осуществляется за счет атмосферных осадков и грунтовых вод.

В течение 2011 г. был осуществлен ежемесячный пробоотбор на реперных станциях озер Светлого «1» и Темного, которые были выбраны согласно проведенным ранее гидрологическим замерам. В момент отбора проводились измерения pH с погрешностью ± 0,02 ед., электропроводности, температуры воды и растворенного кислорода. После фильтрации проб в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы проводилось определение растворенного органического углерода методом каталитического сжигания РОУ на платиновом катализаторе при 900 °С с инфракрасным детектором CO_2 Shimadzu TOC 6000 (погрешность измерений ± 2 %, предел обнаружения 0,12 мг/л).

На рис. 1 и 2 представлены вертикальные профили содержания РОУ в различные месяцы 2011 г.

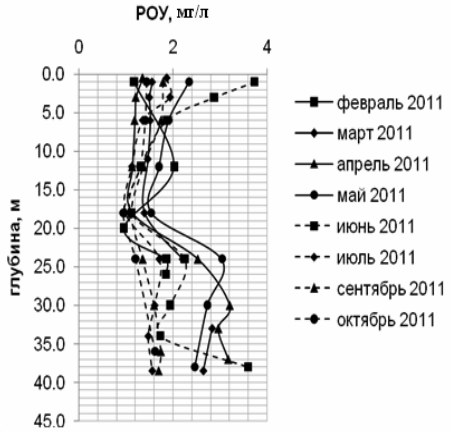


Рис. 1. Вертикальное распределение РОУ в воде оз. Светлого «1» в различные сезоны года

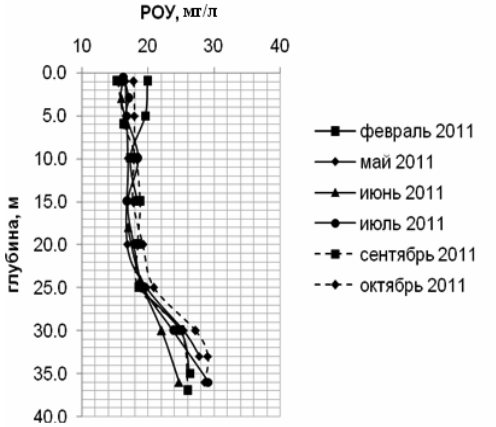


Рис. 2. Вертикальное распределение РОУ в воде оз. Темного в различные сезоны года

Как видно из рис. 1, 2, для озер Светлого и Темного характерна общая тенденция увеличения содержания РОУ от поверхности к придонным горизонтам. Причем увеличение происходит скачкообразно на горизонте ≈ 24–25 м, а для оз. Светлого «1» на этом горизонте характерен максимум, который, вероятно, связан с жизнедеятельностью выделенных здесь пурпурных бактерий, которые формируют розовый слой на вышеупомянутых глубинах. Данный горизонт представляет собой границу анаэробной зоны для оз. Темного и нижнюю границу хемоклина для оз. Светлого «1», т. е. происходит накопление РОУ в бескислородной зоне.

Наиболее ярко выраженные сезонные флуктуации концентрации РОУ в оз. Светлом «1» приурочены ко времени массового цветения диатомовых водорослей (поверхностный горизонт – май, июнь). Максимальные значения содержания РОУ в придонных горизонтах соответствуют марту, апрелю, маю, июню. Среднегодовые медианные концентрации РОУ для поверхностного и придонного горизонтов оз. Светлого «1» равны 1,4 и 2,1 мг/л соответственно и были близки к величинам, характерным для вод Мирового океана [Скопинцев, 1971; Романкевич, 1977].

Для оз. Темного значимые сезонные изменения наблюдаются только в поверхностных горизонтах, до ≈ 5 м и в придонных горизонтах. Среднегодовые медианные концентрации для поверхностного и придонного горизонтов равны 17,8 и 24,9 мг/л соответственно. Проведя сравнительный анализ амплитуд колебаний концентраций РОУ, можно видеть, что для оз. Светлого «1» она составляет максимально около 50 % от среднегодового тренда, тогда как в оз. Темном эти колебания сглажены высоким

фоновым содержанием гуминовых веществ. Однако отклонения от значений медианы среднегодовых значений будут примерно одинаковы и составят 1–2 мг/л.

Зоны изменения концентраций РОУ приурочены к фотическому слою водоемов, хемоклину (для оз. Светлого «1») и анаэробной зоне обоих озер. Следовательно, можно предположить, что для данных озер среднегодовые изменения концентрации РОУ в 1–2 мг/л связаны с процессами продукции органического вещества фототрофными организмами и деструкцией ОВ в анаэробной зоне водоемов. В целом содержание РОУ в контрастных озерах Архангельской области обусловлены их водосборными бассейнами. Флуктуации же напрямую зависят от внутриводоемных процессов и связанного с ними круговорота химических веществ, обусловленных, в свою очередь, происхождением, морфологией котловины, гидрологическими особенностями, термическим режимом озер.

Исследования выполняются при финансовой поддержке гранта РФФИ-Север № 11-05-98802, Проекта УрО РАН № 12-У-5-1014, а также программ Президиума УрО РАН № 12-У-5-1034 «Биогеохимические процессы и биоразнообразие экосистем в континууме озеро–река–зона смешения Белого моря» и Президиума РАН № 12-П-5-1021 «Биогеохимические исследования состояния и эволюции экосистем западного сегмента Арктики в условиях изменяющегося климата».

Литература

Лепская Е.В., Уколова Т.К., Калинина И.Б., Свириденко В.Д. Органическое вещество озер Курильское и Паланское (Камчатка), его взаимосвязь с элементами биоты // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. 2005. Вып. 3. С. 201–213.

Ришар К., Гийо Ж., Агуер Ж.-П. и др. Роль фракционирования при изучении фотохимических свойств гумусовых веществ // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 1. С. 107–113.

Романкевич Е.А.. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Тр. Гос. океаногр. ин-та. Л.: Гидрометеоиздат, 1950. Вып. 17 (29). 290 с.

Скопинцев Б.А. Современные достижения в изучении органического вещества вод океана // Океанология. 1971. Т. II, вып. 6. С. 939–956.

Чупаков А.В., Покровский О.С., Широкова Л.С. и др. Меромиктическое пресноводное озеро Светлое // Тез. докл. IV Междунар. науч. конф. «Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды», 12–17 сентября 2011 г. Минск–Нарочь, 2011. С. 191–192.

СОДЕРЖАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА И КРЕМНИЯ В МАЛЫХ ОЗЕРАХ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

О.Ю. Морева, А.А. Ершова, А.В. Чупаков
Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
e-mail: MapycR1@yandex.ru

Биогенные элементы входят в биогеохимический круговорот веществ, активно участвуют в биопродукционных процессах. Они являются компонентами живых организмов, активно участвуют в биосинтезе и лимитируют его интенсивность. Изучение внутриводоемных процессов круговорота веществ является наиболее актуальным для водоемов бореальной зоны из-за их низкой способности к самоочищению и высокой уязвимости к внешним воздействиям среды.

Целью работы было изучить закономерности содержания и распределения растворенных соединений минерального фосфора и кремния в малых озерах Северо-Запада России. Фосфор является одним из элементов, избыток которого может привести к евтрофированию водоема. Недостаток содержания кремния может привести к лимитированию развития диатомовых водорослей.

Исследования озер проводились регулярно с января 2010 г. и охватывают все климатические и гидрологические сезоны. Изучаемые озера расположены в Архангельской области, оз. Светлое расположено в 65 км от Архангельска в Приморском районе, оз. Темное в 70 км от Архангельска в Холмогорском районе. По своим морфометрическим признакам озера относятся к малым глубоководным (рис. 1). Озера примерно одинакового размера и максимальное значение глубины у них около 40 м.

Оз. Темное более гумифицировано, что указывает на более высокое содержание в нем растворенного органического углерода.

а)

б)

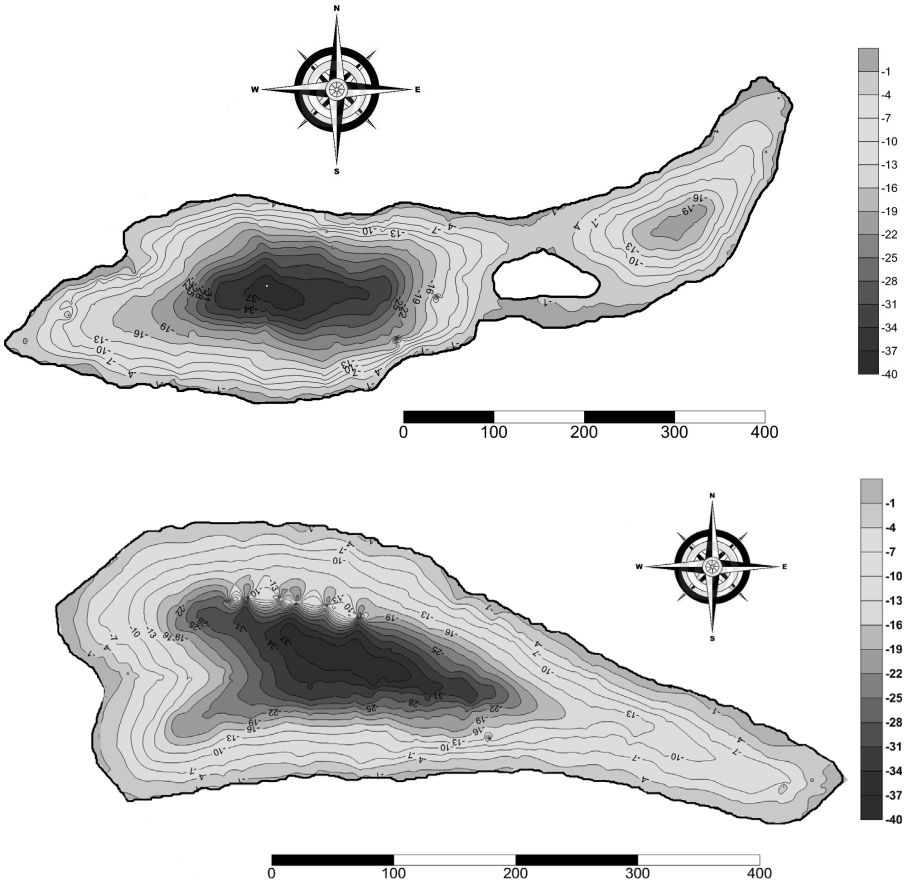


Рис. 1. Батиметрические карты озер Светлого (а) и Темного (б)

Отбор проб воды выполнялся интегрально по всему водному столбу. Отбор проб сопровождался гидрологическим зондированием с измерением стандартных физических параметров (содержание растворенного кислорода, электропроводности, температуры и pH). Определение содержания растворенных минеральных форм фосфора и кремния проводилось по стандартным методикам в лабораторных условиях. Концентрации фосфатов определялись фотометрическим методом с молибдатом и аскорбиновой кислотой (модифицированный метод Морфи и Райли). Концентрации кремния определялись фотометрическим методом с молибдатом, щавелевой и аскорбиновой кислотами (модифицированный метод Динерта и Ванденбульке).

Результаты исследований показали, что в обоих озерах существует постоянная анаэробная зона – в оз. Светлом начиная с глубины от 18 м, в оз. Темном – от 22-х м [Чупаков и др., 2011]. Толща воды, находящаяся ниже, имеет постоянную температуру 3,9 °С в обоих озерах. В оз. Светлом удельная электропроводность на поверхности составляет в течение года 150–250 мкСм/см, а в придонном горизонте – 340–380. На глубинах от 21 до 25 м происходит резкое увеличение данного показателя [Чупаков и др., 2011]. В оз. Темном величина удельной электропроводности постепенно увеличивается от поверхностных горизонтов (19–20) до придонных 27–39 мкСм/см. Значения pH изменялись в течение всех сезонов – в оз. Светлом в диапазоне 6,86–8,17, в оз. Темном – 5,51–7,32. Самые высокие значения pH наблюдались для поверхностных горизонтов в периоды массового развития фитопланктона. С изменением глубины наблюдается общая тенденция уменьшения данного показателя.

Проведенные исследования показали, что содержание $(P_{мин})_{раств}$ в миксолимнионе озер невелико. Средние концентрации составили: для оз. Светлого – 6 мкг/л; для оз. Темного – 10 мкг/л. В анаэробной зоне озер в придонных горизонтах происходит резкое увеличение содержания $(P_{мин})_{раств}$ в оз. Светлом до 3000–4000 мкг/л и плавное в оз. Темном до 300 мкг/л (рис. 2). Причем, как можно увидеть на рис. 2, характер увеличения его содержания прослеживался во все сезоны года для каждого из озер.

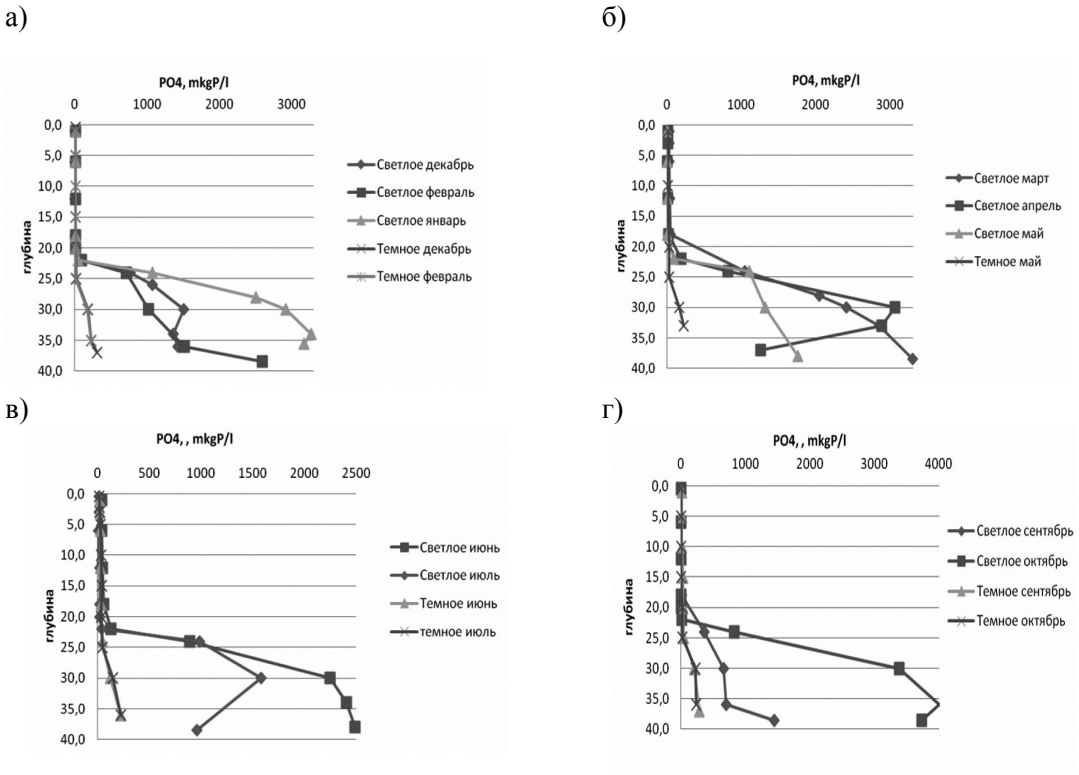


Рис. 2. Содержание $(P_{мин})_{раств}$ в разные сезоны:

а) зима; б) весна; в) лето; г) осень

Распределение растворенных соединений кремния представлено на рис. 3, и оно схоже с распределением $(P_{мин})_{раств}$ по глубинам и не меняется по сезонам года.

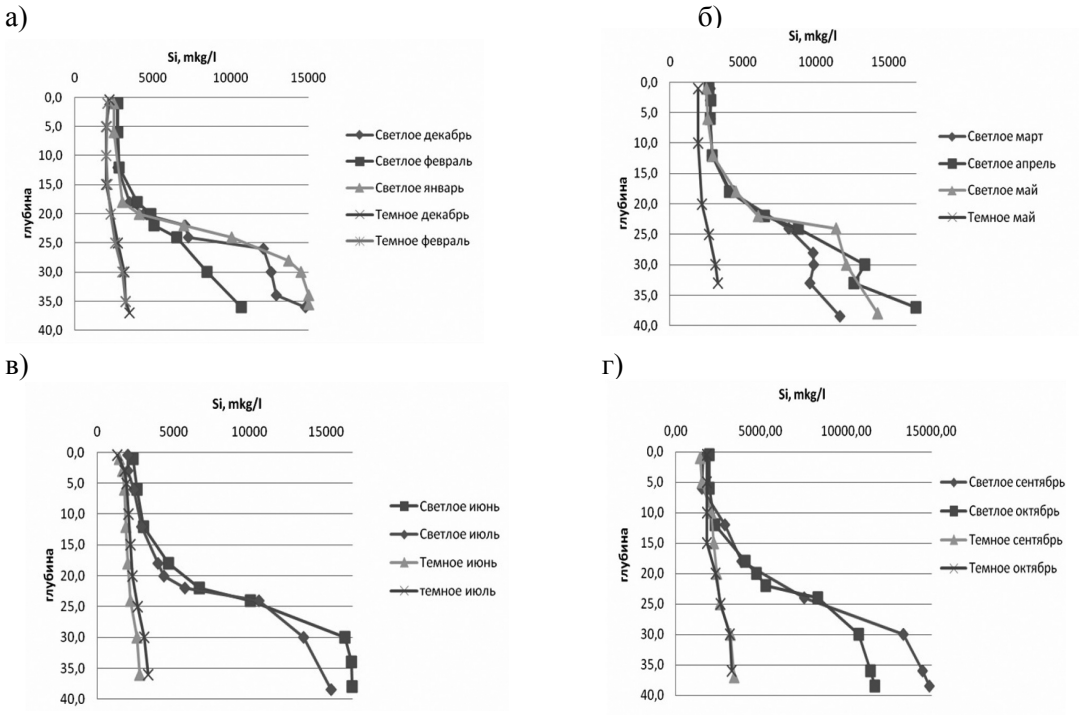


Рис. 3. Содержание растворенных соединений кремния в разные сезоны:

а) зима; б) весна; в) лето; г) осень

Содержание кремния в поверхностных горизонтах обоих озер одного порядка и составляет: для оз. Темного – от 1400 мкг/л летом до 2100 мкг/л зимой; для оз. Светлого – от 1600 мкг/л летом до 2700 мкг/л зимой. В анаэробной зоне содержание кремния в оз. Темномо увеличивается от 3300 мкг/л летом до 3500 мкг/л зимой. В оз. Светлом содержание кремния в анаэробной зоне увеличивается на порядок до 14000–16000 мкг/л.

Несмотря на то, что оба озера схожи по многим характеристикам и показателям, характер накопления и распределения растворенных биогенных элементов, таких как минеральный фосфор и кремний у них различен. Поскольку в обоих озерах не происходит перемешивания между верхними и нижними горизонтами, такое различие в содержании и распределении растворенных биогенных элементов может говорить о том, что оз. Светлое является естественным резервуаром накопления данных элементов в придонных горизонтах, тогда как в оз. Темном происходит их захоронение в донных отложениях.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума УрО РАН № 12-У-5-1034, программы Президиума РАН № 12-П-5-1021, гранта РФФИ Север № 11-05-98802.

Литература

Чупаков А.В., Морева О.Ю., Покровский О.С. Биогенный и микроэлементный (K, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Zr) режим озера Светлого (водосборный бассейн Белого моря) // Геология морей и океанов. Материалы XIX Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Москва, 14–18 ноября 2011 г.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АЗОТА В РАЗНОТИПНЫХ ОЗЕРАХ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

А.А. Ершова, О.Ю. Морева, А.В. Чупаков
Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
e-mail: nurka90@bk.ru

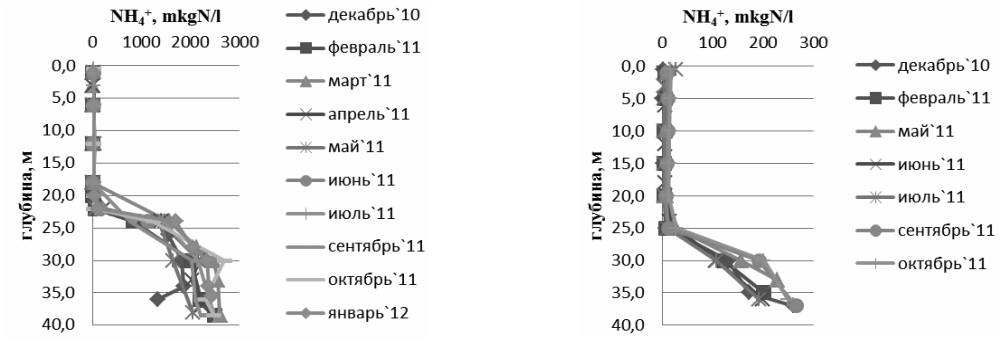
Проблема сохранения чистоты и высокого качества природных вод является одной из актуальнейших и в то же время наиболее сложных проблем нашего времени. Актуальность изучения биогеохимического круговорота азота в водоемах следует из того, что азот является одним из важнейших биогенных элементов, и зачастую от характера его соединений зависит общая продуктивность водоема, качество воды. Повышенное содержание различных форм азота приводит к евтрофированию водоема, что ведет к ухудшению качества воды, ее природных свойств, может привести и к токсическому эффекту. В первую очередь это проявляется в озерах, так как относительная неподвижность среды способствует накоплению в водной толще биогенных веществ.

Целью данной работы являлось изучение распределения неорганических форм азота в разнотипных водоемах Архангельской области. В качестве объектов исследования были выбраны оз. Светлое Приморского района и оз. Темное Холмогорского района Архангельской области. По своим морфометрическим признакам эти озера можно отнести к малым глубоководным озерам, они имеют примерно одинаковые размеры и одинаковые значения максимальной глубины порядка 39 м [Морева и др., 2012]. Исследуемые озера различаются по степени гумифицированности, содержание растворенного органического углерода в оз. Темном выше, чем в оз. Светлом. Характерной особенностью обоих озер является наличие постоянной анаэробной зоны [Чупаков и др., 2011].

Отбор проб осуществлялся в различные сезоны 2011 г. и в декабре 2010 г., и на оз. Светлом дополнительно в январе 2012 г. Определение содержания неорганических форм азота проводилось фотометрическими методами: аммонийного азота – индофенольным методом, нитритного азота – с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлоридом, нитратного азота – с салицилатом натрия.

Результаты исследования показали, что в динамике распределения аммонийного азота наблюдается увеличение его концентрации с увеличением глубины в обоих озерах во все сезоны (рис. 1). Однако в оз. Темном наблюдается плавное увеличение содержания $N–NH_4^+$ начиная с 25 м,

а в оз. Светлом – резкий скачок концентрации на глубине 20–25 м. При этом концентрация $N–NH_4^+$ в монолимнионе оз. Светлого достигает значений 2500–3000 мкгN/л, что на порядок выше, чем концентрация аммонийного азота, достигаемая в придонных слоях оз. Темного.

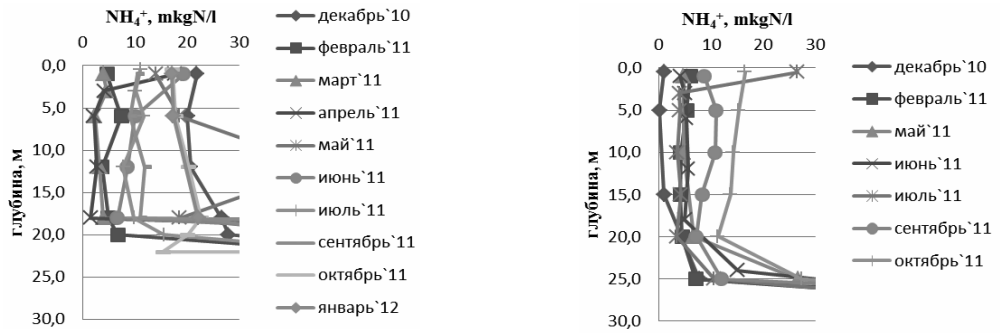


А Б

Рис. 1. Распределение аммонийного азота по глубине в различные сезоны:

А – оз. Светлое, Б – оз. Темное

В то же время в поверхностных слоях обоих озер независимо от сезона содержание аммонийного азота невелико и не превышает 30 мкгN/л (рис. 2).

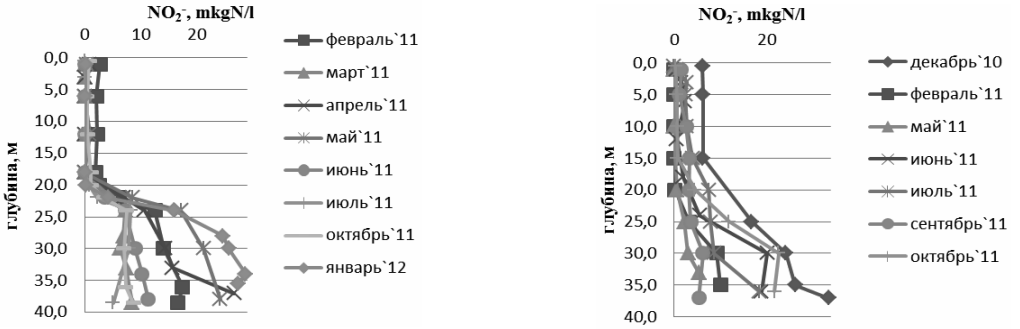


А Б

Рис. 2. Распределение аммонийного азота в верхних слоях в различные сезоны:

А – оз. Светлое, Б – оз. Темное

Распределение нитритного азота в обоих озерах аналогично распределению аммонийного азота, за исключением того, что увеличение концентраций нитритного азота в придонных горизонтах исследуемых озер происходит примерно до одинаковых значений (рис. 3).



А Б

Рис. 3. Распределение нитритного азота по глубине в различные сезоны:

А – оз. Светлое, Б – оз. Темное

В распределении содержания нитратного азота в оз. Светлом во все сезоны наблюдается уменьшение его концентрации на глубине 22 м. Однако в летний период кривая распределения концентрации $N–NO_3^-$ в области этого скачка имеет более сглаженный вид. Только в зимний период над этим скачком уменьшения концентрации наблюдается резкое увеличение содержания нитратного азота на глубине 20 м. В распределении же нитратного азота в оз. Темном можно отметить, что наблюдалось плавное уменьшение концентрации $N–NO_3^-$ только в зимние месяцы, в остальные же периоды наблюдалось плавное увеличение содержания нитратного азота с увеличением глубины (рис. 4).

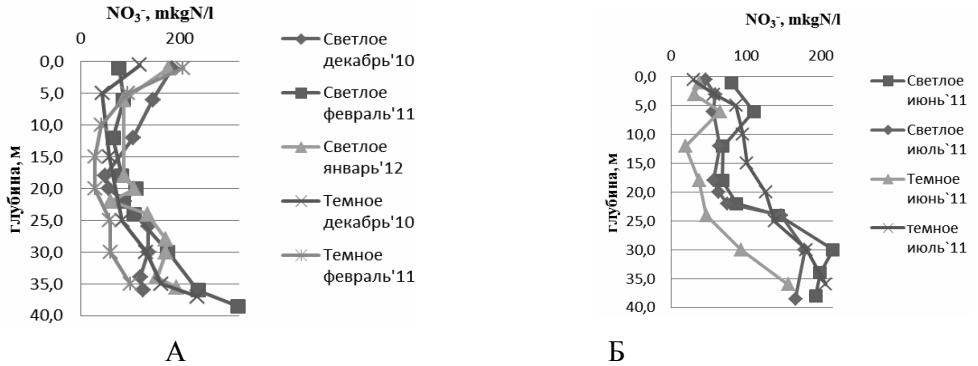


Рис. 4. Распределение нитратного азота по глубине в озерах Светлом (А) и Темном (Б)

Результаты исследования показали, что в распределении различных неорганических форм азота в озерах, характеризующихся наличием постоянной анаэробной зоны, но отличающихся по содержанию растворенного органического углерода, можно выделить как общие закономерности распределения, так и особенности. В обоих озерах происходит накопление неорганических форм азота в придонных горизонтах. Однако в менее гумифицированном оз. Светлом увеличение их концентрации происходит более резко, чем в оз. Темном, хотя содержание элементов в придонных горизонтах озер приблизительно равны (как в случае нитритного азота).

Работа выполнена при поддержке программы Президиума УрО РАН № 12-У-5-1034, программы Президиума РАН № 12-П-5-1021, гранта РФФИ Север № 11-05-98802.

Литература

Морева О.Ю., Ершова А.А., Чупаков А.В. Содержание соединений фосфора и кремния в малых озерах Северо-Запада России // (Настоящий сборник).

Чупаков А.В., Морева О.Ю., Покровский О.С. Биогенный и микроэлементный (K, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Zr) режим озера Светлого (водосборный бассейн Белого моря) // Геология морей и океанов. Материалы XIX Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Москва, 14–18 ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ ВЗВЕШЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРАХ КЕНОЗЕРСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ) В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

К.В. Филина[1], В.П. Шевченко[2]

[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск

e-mail: filinakv@gmail.com

[2] Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

e-mail: vshevch@ocean.ru

Научной основой для принятия природоохранных и рациональных хозяйственных мероприятий на озерах могут являться комплексные лимнологические исследования. В системе лимнологических знаний – изучение донных отложений, являющихся носителем наиболее полной информации о процессах, происходящих в водоемах, как в прошлом, так и в настоящем, представляется достаточно важным. В этих исследованиях особое внимание уделяется процессам осадконакопления, как основ-

ному фактору формирования донных отложений. Без знания форм вноса вещества в бассейн, почти невозможен анализ закономерностей морского и озерного осадконакопления [Страхов, 1993]. Для познания причинно-следственных связей современного осадконакопления представляет несомненный интерес взвесь, прежде всего как материал образования донных отложений и как одна из форм существования химических элементов [Лисицын, 1974]. Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды и на проникновение в нее света, на температуру, состав растворенных компонентов поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений и на скорость осадкообразования [Лисицын и др., 2000].

Водное взвешенное вещество (сестон) включает в себя аллохтонный и автохтонный материал, а также ресуспендированные донные осадки. Основными источниками аллохтонной взвеси являются почвы водосборного бассейна, поэтому в его составе доминируют неорганические минералы и остатки наземной растительности. Автохтонное взвешенное вещество является результатом биологических и химических процессов, происходящих в водоеме. Взвешенное органическое вещество в составе автохтонной взвеси формируется в результате продуцирования фитопланктона и далее по трофической цепи зоопланктоном и деструкторами органического вещества, а также из остатков прибрежной растительности, если таковая имеется при наличии литорали. Неорганическая автохтонная взвесь образуется в результате различных химических и физических внутриводоемных процессов, как, например, отложения биогенного кальцита или осаждение соединений железа и марганца [Bloesh, 2004]. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и гидрохимическим режимом озера, а также зависит от антропогенных факторов.

Количественное распределение и состав водной взвеси в озерах Северо-Запада России изучены очень слабо [Юдин, 1987; Butusova et al., 1997]. Особый интерес представляет изучение водной взвеси в озерах водосборного бассейна Белого моря в связи с многодисциплинарными исследованиями по проекту «Система Белого моря» [Лисицын, 2010]. Начиная с 2005 г. сотрудники Института экологических проблем Севера УрО РАН проводят многодисциплинарные исследования малых озер Архангельской области [Широкова и др., 2008; Воробьева и др., 2009; Shirokova et al., 2010; Кокрятская и др., 2012].

В нашей работе было исследовано вертикальное распределение взвеси в двух озерах юга Кенозерского национального парка (КНП), относящихся к разным водосборным бассейнам: Масельгское (водосбор Балтийского моря) и Вильно (водосбор Белого моря). Озера разделены перемычкой шириной не более 300 м (озовая гряда). В оз. Масельгском, характеризующемся четко выраженной вертикальной стратификацией, пробы отбирались на глубоководной станции – 20 м (при средней глубине 2,9 м), в мелководном оз. Вильно глубина станции отбора была 5 м (при средней глубине 2,3 м). На рис. 1 приведена карта-схема, на которой обозначены точки отбора проб. Пробы воды были отобраны в период летней межени в июле 2011 г.

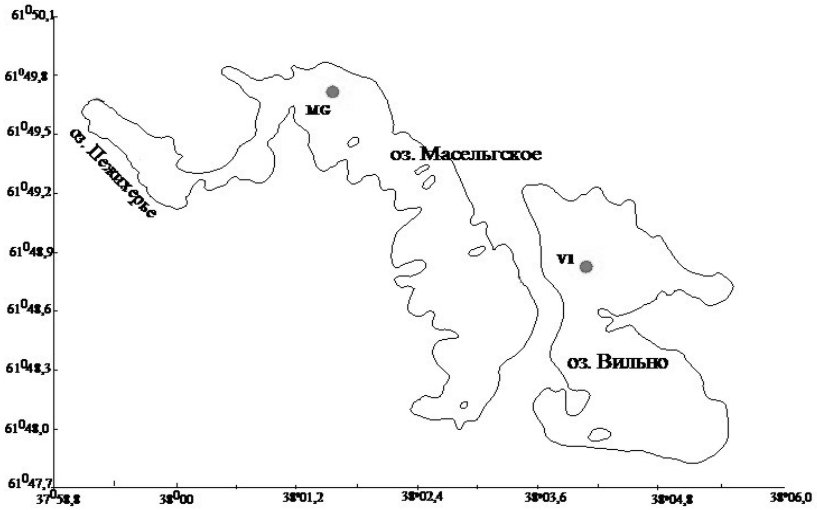


Рис. 1. Карта-схема расположения станций отбора проб в озерах КНП, июль 2011 г.

Взвесь получали методом фильтрации [Шевченко и др., 1996] под вакуумом через ядерные фильтры с размером пор 0,45 мкм. После фильтрации пробы высушивались при температуре 60 °С, а затем взвешивались для определения концентрации взвеси. Для прямого микроскопического исследования взвеси использовали сканирующий электронный микроскоп Vega3 (TESCAN) с микрозондом INCA Energy (Oxford Instruments Analytical), находящийся в ИО РАН. Образцы размерами примерно 5 × 5 мм перед просмотром напыляли золотом. Для исследования элементного состава на электронном микроскопе с микрозондом образцы фильтров напыляли углеродом.

Массовая концентрация взвеси в мелководном оз. Вильно не превышает 4,1 мг/л (максимальное количество в поверхностном слое на глубине 0,5 м). Затем наблюдается некоторое снижение количества взвеси и вновь его повышение у дна до 2,3 мг/л. В целом можно отметить, что для мелководного нестратифицированного оз. Вильно характер вертикального распределения концентраций взвеси довольно однороден. Близкие значения концентрации взвеси были зарегистрированы в июле 1996 г. в оз. Кенозеро, расположенном на севере Кенозерского национального парка [Butusova et al., 1997].

В оз. Масельгском концентрационный максимум сестона приходился на придонный горизонт (10,8 мг/л). В поверхностном слое озера (глубина 0,5 м) концентрация взвеси составляет 3 мг/л. В слое водной толщи 3–12 м количество сестона не превышало 1,7 мг/л. При смене аэробных условий на анаэробные на глубине 16 м происходит резкое увеличение массовой концентрации сестона до 7,6 мг/л с постепенным повышением ко дну.

Просмотр взвеси на фильтрах под электронным микроскопом выявил наличие большого числа биогенных частиц, в основном микроводорослей (диатомовые центрические, рода *Asterionella* и др.), а также их отдельных клеток и колоний, также встречаются образования, интерпретируемые как споры и пыльца (рис. 2). Минеральная взвесь присутствует в верхних горизонтах обоих озер лишь в небольших количествах. Фильтры с нижних горизонтов оз. Масельгского покрыты пленкой глинистой массы.

Аналогичное преобладание биогенных частиц (в первую очередь створок диатомовых водорослей) было отмечено в июле 1996 г. во взвеси поверхностного слоя оз. Кенозеро [Butusova et al., 1997].

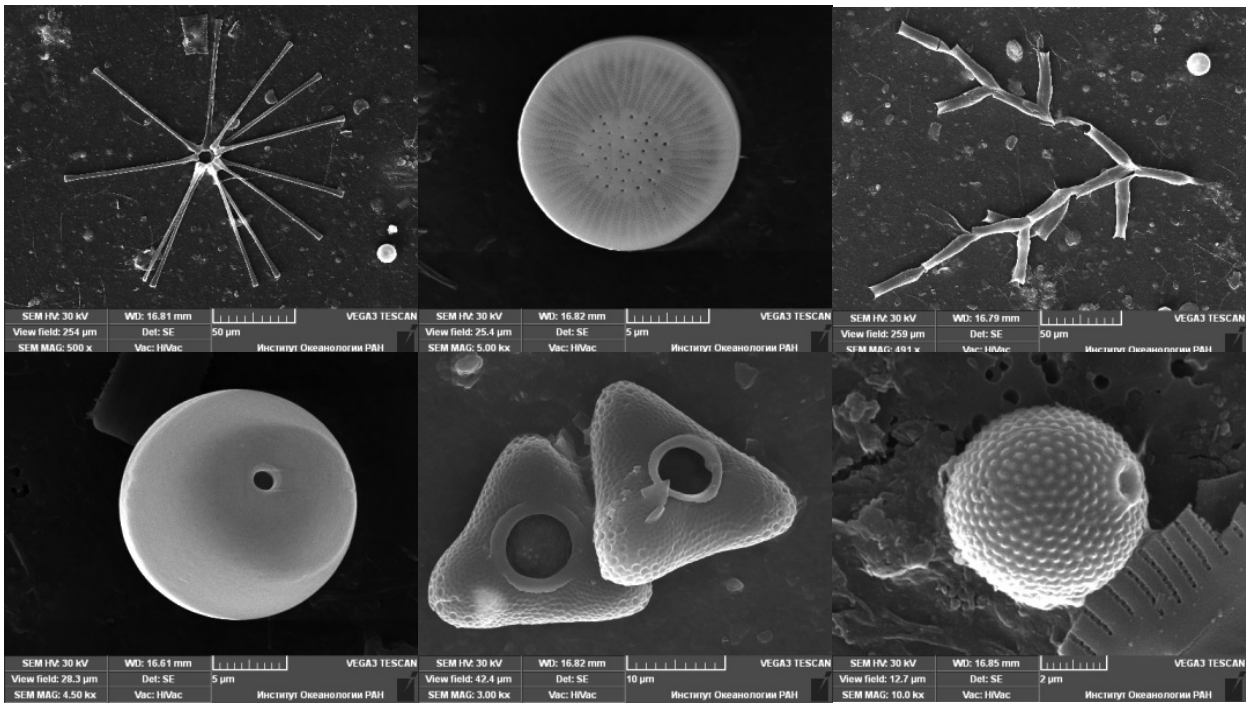


Рис. 2. Характерные частицы взвеси озер Масельгское и Вильно (июль 2011 г.)

Во взвеси, отобранной в оз. Масельгском на глубине 12 м, обнаружены в большом количестве кристаллы, содержащие карбонаты и оксиды Mn (рис. 3, а). Также при исследовании взвеси с глубины 16 м оз. Масельгского на микрозонде было отмечено, что фильтр покрыт плотным слоем минеральной взвеси, содержащей кремний и железо (рис. 3, б).

а) б)

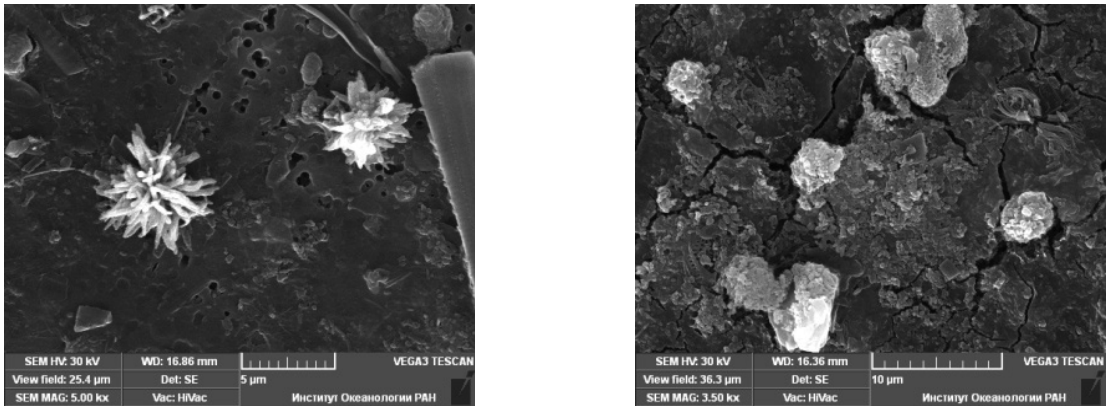


Рис. 3. Микрофотографии взвеси оз. Масельгского: а – глубина 12 м, б – глубина 16 м

Выводы

Концентрация взвеси в озерах Масельгском и Вильно в июле 2011 г. была сравнительно низкой, что характерно для середины лета в этом регионе.

В составе взвеси преобладали биогенные частицы, в первую очередь, фитопланктон.

Авторы признательны А.В. Чупакову (ИЭПС УрО РАН) за помощь в экспедиции и В.А. Карлову (ИО РАН) за помощь в работе на сканирующем электронном микроскопе, администрации Кенозерского национального парка за поддержку, Н.М. Кокрятской (ИЭПС УрО РАН) за ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-Север № 11-05-98802, Проекта УрО РАН № 12-У-5-1014 и проекта «Трансевропейский меридиональный морской эколого-геохимический разрез» Программы № 23 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

Воробьева Т.Я., Климов С.И., Шорина Н.В. и др. Гидролого-гидрохимические исследования озер Масельгское и Вильно (Кенозерский национальный парк) // Проблемы региональной экологии. 2009. № 6. С. 72–77.

Кокрятская Н.М., Забелина С.А., Савичев А.С. и др. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны Северо-Запада России (Архангельская область) // Водные ресурсы. 2012. Т. 39, № 1. С. 78–91.

Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах: Количественное распределение осадочного материала. М.: Наука, 1974. 438 с.

Лисицын А.П. Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // Система Белого моря. Т. I. Природная среда водосбора Белого моря / Отв. ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир, 2010. С. 353–445.

Лисицын А.П., Шевченко В.П., Буренков В.И. Гидрооптика и взвесь арктических морей // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13, № 1. С. 70–79.

Страхов Н.М. Избранные труды. Осадкообразование в современных водоемах. М.: Наука, 1993. 396 с.

Шевченко В.П., Северина О.В., Майорова Н.Г., Иванов Г.В. Количественное распределение и состав взвеси в эстуариях Оби и Енисея // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1996. № 3. С. 81–86.

Широкова Л.С., Воробьева Т.Я., Забелина С.А. и др. Характеристика продукционно-деструкционных процессов малых озер Архангельской области // Современные проблемы науки и образования. 2008. № 5. С. 17–24.

Юдин Е.А. Пространственно-временная неоднородность распределения взвесей // Современное состояние экосистемы Ладожского озера / Отв. ред. Н.А. Петрова, Г.Ф. Расплетина. Л.: Наука, 1987. С. 92–100.

Bloesh J. Sedimentation and lake sediment formation // The Lakes Hanbook: V.1. Limnology and limnetic ecology / ed. by P.E. O'Sullivan. Blackwell Science Ltd, 2004. P. 197–229.

Butusova M.A., Troyanovskaya E.I., Shevchenko V.P. et al. Suspended matter studies in the lake Kenozero (NW Russia) and its tributaries // Annales Geophysicae. 1997. Part II. Suppl. II to Vol. 15. P. 329.

Shirokova L.S., Pokrovsky O.S., Viers J. et al. Diurnal variations of trace elements and heterotrophic bacterioplankton concentration in a small boreal lake of the White Sea basin // Ann. Limnol. 2010. Vol. 46. P. 67–75.

АНАЭРОБНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРАХ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

С.А. Забелина[1], Н.М. Кокрятская[1], Л.С. Широкова[1], О.С. Покровский[1, 2], А.С. Саввичев[3], Т.Я. Воробьева[1], А.В. Чупаков[1], С.И. Климов[1]

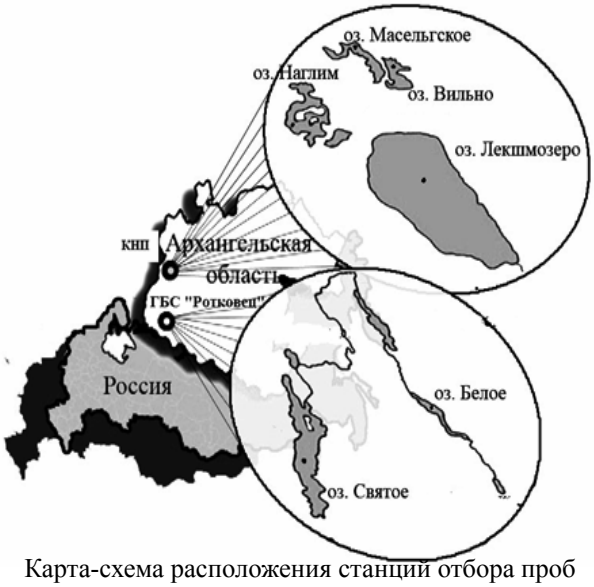
[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
svetzabelina@rambler.ru
[2] Лаборатория георесурсов и окружающей среды, Тулуза, Франция (GET, France)
[3] Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва

Основа функционирования водных экосистем – биотический круговорот органического вещества (ОВ), во всех процессах которого микроорганизмы играют важнейшую роль. Особенно велика и многообразна их роль в деструктивной части круговорота ОВ [Кузнецов, 1952]. Сульфатредукция (СР) и метаногенез (МГ) являются заключительными процессами в метаболизме органического вещества в воде и донных отложениях водоемов. В результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) и метаногенных архей (МА) в придонных слоях происходит накопление сероводорода и метана, которые являются основными регуляторами окислительно-восстановительных условий водоема и влияют на общую направленность продукционно-деструкционных процессов, газовый режим водоема. Кроме того, метан, как конечный продукт анаэробной деструкции ОВ, является важным компонентом углеродного цикла в водных экосистемах. Диагенетические преобразования при седиментогенезе также обусловлены в значительной степени деятельностью бентосного микробного сообщества.

Анаэробные микробиологические процессы имеют большую экологическую значимость для малых озер, так как влияют на функционирование водной экосистемы в целом. Сероводород, накапливающийся в результате жизнедеятельности СРБ в придонных слоях воды, – токсическое вещество и сильный восстановитель. При бактериальном окислении метана и сероводорода в воде и иловых отложениях поглощается кислород, и в условиях стагнации образуются анаэробные зоны. Это приводит к депрессии бентофауны и массовой гибели рыб.

В качестве показателей анаэробных процессов деструкции ОВ нами изучены количественное содержание и вертикальное распределение СРБ (2007–2009 гг.), интенсивность процессов сульфатредукции (2007–2008 гг.), содержание метана (2007– 2010 гг.) в воде и донных отложениях озер Кенозерского национального парка (КНП): Масельгское, Наглимозеро, Лекшмозеро, Вильно, озер геобиосферного стационара (ГБС): «Ротковец» Святое, Белое в периоды летней и зимней стратификации (рис.).

Численность СРБ определяли методом предельных разведений на среде Постгейта [Postgate, 1984], интенсивность сульфатредукции – радиоизотопным методом с использованием меченого по сере $Na_2{}^{35}SO_4$ в ИНМИ им. С.Н. Виноградского РАН. Содержание метана в пробах воды и донных отложениях, отобранных в 2007–2008 гг., определяли в ИНМИ им. С.Н. Виноградского РАН по методу фазово-равновесной дегазации на газовом хроматографе «Хром-5», с пламенно-ионизационным детектором, отобранных в 2009–2010 гг. в Лаборатории георесурсов и окружающей среды (Тулуза, Франция) на полевом газовом хроматографе SRI 86 10 C. Интенсивность процессов цикла метана в марте 2010 г. оценивали газохроматографическим методом по разности его концентраций между контролем и опытом. Эксперименты с



Карта-схема расположения станций отбора проб воды и ДО в озерах КНП и ГБС «Ротковец»

водой проводили в предварительно продутых инертным газом (аргоном) склянках объемом 60 мл с газонепроницаемыми пробками. Контрольные и опытные (после инкубации) пробы фиксировали насыщенным раствором сулемы ($HgCl_2$). Опытные флаконы инкубировали в светонепроницаемых мешках в течение 40–48 часов при температуре водоема. Интенсивность образования или потребления метана рассчитывали методами, описанными в [Кузнецов, Дубинина, 1989].

С 2002 г. сотрудники ИЭПС УрО РАН проводят комплексные исследования малых озер Геобиосферного стационара (ГБС) «Ротковец», с 2006 г. – озер Кенозерского национального парка. Исследованные озера преимущественно ледникового происхождения представлены разными типами водоемов с различными морфометрическими и гидрологическими характеристиками, степенью антропогенного воздействия. Озера Масельгское и Святое показывают постоянную температурную стратификацию и формирование дефицита кислорода в периоды зимней и летней стагнации (аноксическая зона с 10–12 и 12–14 м соответственно). Воды озер Святого и Белого относятся к среднеминерализованным (116–299 мкСм/см), озер Лекшмозеро, Наглимозеро, Масельгского, Вильно – к маломинерализованным (35,0–73,8 мкСМ/см) гидрокарбонатного класса кальциевой группы [Климов и др., 2008; Воробьева и др., 2009]. Изучен гидрологический режим, закономерности горизонтального и вертикального распределения содержания кислорода, биогенных элементов, растворенного органического углерода в воде озер [Климов и др., 2008; Воробьева и др., 2009; Shirokova et al., 2009, 2010; Морева, 2010, 2011]. Изучение термического режима показало, что по летней стратификации вод озера Масельгское, Наглимозеро, Лекшмозеро, Святое относятся к метатермическому (стратифицированному), оз. Вильно, Белое – к эпитермическому типам (не стратифицировано). По содержанию биогенных элементов и гидробиологическим характеристикам озера относятся к мезотрофным, оз. Наглимозеро – к олиготрофным [Воробьева, 2009; Морева, 2010]. Установлено присутствие растворенного сероводорода не только в придонных слоях глубоководных станций, но, в микроколичествах, по всей водной толще исследованных озер [Кокрятская и др., 2008; Титова и др., 2010]. По средним концентрациям РОУ за период исследований (2007–2010 гг.) изученные озера образуют следующий ряд: Лекшмозеро (6,09 мг/л) ≤ Наглимозеро (7,8) ≤ Вильно (10,3 мг/л) ≤ Масельгское (11,3 мг/л) ≤ Святое (16,25 мг/л) ≤ Белое (16,4 мг/л) [Широкова и др., 2010; Shirokova et al., 2010].

Результаты определения численности СРБ в озерах КНП показали, что в Лекшмозере и Наглимозере численность СРБ не превышала 10 кл/мл и была распределена равномерно по профилю ДО, в оз. Вильно были обнаружены единичные клетки СРБ только в поверхностном слое донных отложений. Это связано с удовлетворительным кислородным режимом в данных озерах в периоды стагнации, когда достаточное количество кислорода определяет аэробную направленность процессов деструкции. Вклад анаэробных процессов в деструкцию органического вещества незначителен, о чем свидетельствуют также невысокие концентрации метана в водной толще (Лекшмозеро – 5,56–25,71 мкл/л, Наглимозеро – 0,34–1,69 мкл/л, Вильно – 2,33–7,40 мкл/л) [Zabelina et al., 2010].

В донных осадках глубоководного района оз. Масельгского активно протекают процессы анаэробной деградации ОВ. Здесь наблюдались наибольшие среди исследованных озер КНП концентрации СРБ (10–105 кл/мл), высокая интенсивность сульфатредукции (0,34–1,82 мгS/дм^{3}сут) [Кокрятская и др., 2012]. Максимальные концентрации метана и наибольшая амплитуда колебаний значений его содержания наблюдались также в оз. Масельгском (0,42 – 4414 мкл/л). В переходной от бескислородной к кислородной зоне водной толщи и от восстановленной к окисленной зоне осадков метанотрофные бактерии трансформируют углерод метана в бактериальную биомассу, различные соединения – продукты микробного метаболизма и CO_2. Следовательно, в изученных стратифицированных озерах метан имеет потенциальную значимость как источник углерода в пищевой цепи. В слоях воды озера выше 14–15 м отмечено резкое снижение концентрации метана (до 0,42–0,88 мкл/л), что свидетельствует о присутствии на этом горизонте бактериального метанотрофного фильтра, препятствующего выходу метана в атмосферу. При достижении в донных отложениях критической концентрации метана может осуществляться его выброс в атмосферу [Strayer, Tiedje, 1978], что подтверждается наблюдениями местных жителей, периодически отмечающих выходы пузырей газа на поверхность воды оз. Масельгского.

Высокая активность анаэробных процессов в донных отложениях оз. Масельгского связана с недостаточной эффективностью аэробной бактериальной деструкции в водной толще [Широкова и др., 2008]. На незавершенность процессов аэробной деструкции ОВ в этом озере указывает также преобладание органических форм соединений азота и фосфора над минеральными, которые не вовлекаются в аэробный метаболизм, а накапливаются в донных отложениях [Морева, 2011].

В Ротковецких озерах численность СРБ варьировала от 10 до 10^5 КОЕ/мл. Интенсивность СР в период летней стагнации в озерах Святом и Белом составила в среднем 2,05 и 1, 03 мгS/(л·сутки) соответственно [Кокрятская и др., 2012]. В зимний период жизнеспособные клетки были обнаружены также в придонных слоях воды оз. Святого в количестве 10–10^2 кл/мл, в оз. Белом – по всей толще воды (10–10^2 кл/мл), что свидетельствует о создании восстановительных условий, благоприятных для протекания процесса сульфатредукции в период зимней стратификации не только в донных отложениях, но и в водной толще. Данный факт позволяет говорить о неблагоприятной экологической ситуации в исследованных озерах в период зимней стагнации.

Зимой для всех исследованных озер отмечено снижение интенсивности процесса сульфатредукции в донных отложениях по сравнению с летним периодом, связанное с понижением температуры и уменьшением притока автохтонного органического вещества. Однако сезонный коэффициент ослабления интенсивности процесса сильно различался для поверхностного слоя осадков: от 0,75 в оз. Святом до 0,06 в оз. Белом.

Интенсивность сульфатредукции, наблюдаемая в период летней стратификации в озерах Масельгском, Святом и Белом, сопоставима с показателями для осадков карстовых озер с высоким содержанием сульфатов [Пашкаускас и др., 2005] и на порядок выше, чем в мезотрофных и некоторых эвтрофных озерах [Лаптева, Монакова, 1976].

Получены данные об интенсивности процессов цикла метана исследованных озер. В переходной от анаэробной к аэробной зоне интенсивность метаноокисления в озерах Масельгском, Лекшмозере, Святом составила соответственно 0,69; 0,86; 1,01 мклCH_4/(л·сутки) при концентрации кислорода соответственно 1,04; 2,61; 3,5 мг/л. В инкубированных пробах воды придонного горизонта оз. Масельгского (концентрация кислорода 0,16 мг/л) содержание метана увеличилось, что свидетельствует о преобладании в придонной воде озера продукции метана над его окислением. Интенсивность метаногенеза составила здесь 51,02 мкл/(л·сутки).

Высокое содержание метана в донных осадках озер Святого и Масельгского (от 20 до 50 мл/л) указывает на то, что процесс образования метана вовлекает в цикл значительное количество органического вещества, конкурируя с процессом сульфатредукции.

Представляется актуальным проведение сравнительных исследований анаэробных процессов деструкции органического вещества в контрастных озерах с различными экологическими условиями. Детальный анализ и обобщение полученных данных расширит представления о роли анаэробных процессов минерализации ОВ и о специфике биогеохимических процессов углерода и серы в озерах бореальной зоны.

Авторы благодарны директору Кенозерского национального парка Е.Ф. Шатковской, начальнику Каргопольского сектора Парка Н.И. Попову, сотруднику КНП К.С. Воробьеву, сотрудникам ГБС «Ротковец» за помощь в организации и проведении исследований.

Исследования выполняются при финансовой поддержке гранта РФФИ-Север № 11-05-98802, Проекта УрО РАН № 12-У-5-1014, а также программ Президиума УрО РАН № 12-У-5-1034 и Президиума РАН № 12-П-5-1021.

Литература

Воробьева Т.Я., Климов С.И., Шорина Н.В. и др. Гидролого-гидрохимические исследования озер Масельгское и Вильно (Кенозерский национальный парк) // Проблемы региональной экологии. 2009. № 6. С. 57–61.

Климов С.И., Широкова Л.С., Забелина С.А. и др. Особенности формирования термической структуры озер Ротковецкой группы // Современные проблемы науки и образования. 2008. № 3. С. 9–14.

Кокрятская Н.М. Соединения восстановленной неорганической серы в воде озера Масельгского (Кено-

зерский национальный парк) // Матер. науч. конф. «Северные территории России: проблемы и перспективы развития», г. Архангельск, 2008. С. 632–636.

Кокрятская Н.М., Забелина С.А., Саввичев А.С. и др. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны Северо-Запада России (Архангельская область) // Водные ресурсы. 2012. Т. 39, № 1. С. 1–14.

Кузнецов С.И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. М: Изд. АН СССР, 1952. 300 с.

Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 286 с.

Лаптева Н.А., Монакова С.В. Микробиологическая характеристика озер Ярославской области // Микробиология. 1976. Т. 45, № 4. С. 717–723.

Морева О.Ю. Содержание биогенных элементов в озерах юга Архангельской области // Материалы Междунар. симп. «Экология арктических и практических территорий», Архангельск, 6–10 июня 2010 г. С. 98–100.

Морева О.Ю. Сезонная динамика биогенных элементов озера Масельгского (Кенозерский национальный парк, Архангельская область) // IV Междунар. науч. конф. «Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация», 12–17 сентября 2011 г., Минск–Нарочь.

Пашкаускас Р., Кучинскене А., Жвикас А. Сульфатредуцирующие бактерии в озерах гипсового карста на севере Литвы // Микробиология. 2005. Т. 74, № 6. С. 823–830.

Титова К.В., Кокрятская Н.М. Изучение геохимического поведения серы в озере Белом (геобиосферный стационар Ротковец, Архангельская область) // Материалы Междунар. симп. «Экология арктических и практических территорий», Архангельск, 6–10 июня 2010 г. С. 125–128.

Широкова Л.С., Воробьева Т.Я., Забелина С.А. и др. Характеристика продукционно-деструкционных процессов малых озер Архангельской области // Современные проблемы науки и образования. 2008. № 5. С. 17–24.

Широкова Л.С., Покровский О.С., Забелина С.А. Растворенный органический углерод и продукционно-деструкционные процессы в озерах южной части Архангельской области // Материалы Междунар. симп. «Экология арктических и практических территорий», Архангельск, 6–10 июня 2010 г. С. 143–145.

Postgate J.R. The sulphate reducing bacteria. Cambridge University Press, 1984. 208 p.

Shirokova L., Vorobieva T., Zabelina S. et al. Heterotrophic bacterioplankton control on organic and inorganic carbon cycle in stratified and non-stratified lakes of NW Russia. Geophysical Research Abstracts, EGU General Assembly, 2010. Vol. 12. EGU2010-3668.

Strayer R.F., Tiedje J.M. In situ methane production in a small, hypereutrophic, hard-water lake: Loss of methane from sediments by vertical diffusion and ebullition // Limnol. Oceanogr. 1978. Vol. 23 (6). P. 1201–1206.

СУТОЧНАЯ ДИНАМИКА ФОРМ РАСТВОРЕННОГО УГЛЕРОДА И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОЗЕРЕ СВЯТОМ ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА БЕЛОГО МОРЯ

О.С. Покровский[1, 2], Л.С. Широкова[1],
[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
e-mail: LShirocova@yandex.ru;
[2] Лаборатория георесурсов и окружающей среды, Тулуза, Франция (GET, France)
e-mail: oleg@get.obs-mip.fr

Высокие концентрации общего растворенного органического вещества (РОВ < 0,45 мкм) и связанный с ним коллоидный статус большинства микроэлементов являются специфической чертой геохимии речных и озерных систем Северо-Запада России. В данной работе описана эволюция химического состава в поверхностном горизонте бореального озера, богатого растворенным органическим веществом в течение суточного цикла фотосинтеза. Аномально жаркое лето 2010 г. в европейской части России привело к сильному прогреву поверхностных вод озер (до 28–30 °С) и, как следствие, вызвало массовое цветение фитопланктона. Нами были прослежены суточные вариации около 40 растворенных макро- и микрокомпонентов и растворенного органического углерода в оз. Святом водосборного бассейна Белого моря (Геобиосферный стационар УрО РАН «Ротковец, Архангельская область») (рис. 1).

В момент отбора проводились измерения pH с погрешностью ±0,02 ед., электропроводности, температуры воды и растворенного кислорода. После фильтрации проб в лаборатории г. Тулузы проводилось определение концентраций растворенного органического углерода методом каталитического сжигания РОУ на платиновом катализаторе при 800 °С с инфракрасным детектором CO_2 Shimadzu TOC 6000 (погрешность измерений ±2 %, предел обнаружения 0,1 мг/л).

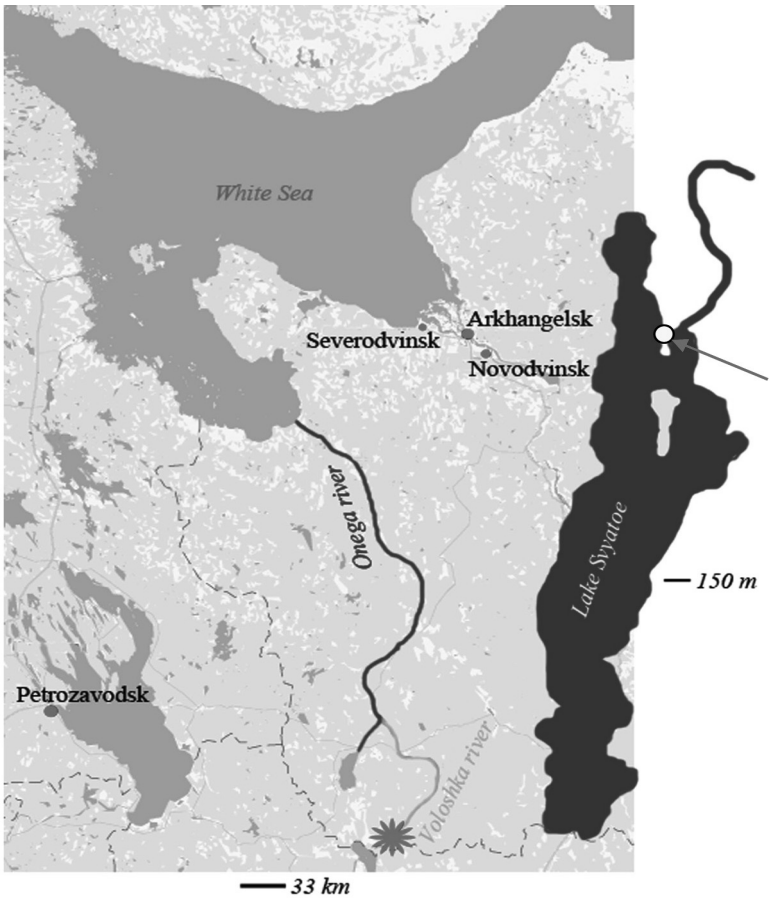


Рис. 1. Схематическая карта района исследования (оз. Святое).
Звездочкой показано нахождение озера, станция пробоотбора указана стрелкой

Во всех фильтрованных пробах, после фиксации бидистиллированной азотной кислотой осуществлялось определение около 30 микроэлементов с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS Agilent 8000). Пределы обнаружения для большинства микроэлементов составляли 0,01–0,001 мкг/л, погрешность анализа – от 5 до 10 %. Правильность анализа проверяли по международному стандарту SLRS-4, представляющему собой сертифицированную озерную воду (Канада). Расхождение между измеренными и сертифицированными концентрациями 30 микроэлементов не превышало 20 %.

Непрерывные измерения в течение двух суток, представленные на рис. 2, 3 с шагом 3 часа в поверхностном слое (0,5 м), позволили проследить динамику физиологической активности цианобактерий по изменению pH и концентрации растворенного кислорода, а также установить постоянство (в пределах ± 20–30 %) концентраций всех макрокомпонентов (Na, Mg, Cl, SO_4, K, Ca), органического и неорганического углерода и большинства микроэлементов (Li, B, Sc, Ti, Ni, Cu, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, средних и тяжелых редкоземельных элементов, Hf, Pb, Th, U). В то же время концентрация марганца снизилась в три раза в течение дня, что, по-видимому, связано с захватом его клетками при фотосинтезе или фотоокислением. В течение ночного периода суток концентрация марганца возрастала, и связано это с дыханием фитопланктона и минерализацией органического вещества бактериопланктоном. Похожие зависимости, но с гораздо меньшими вариациями (не более 10–20 %) были зарегистрированы для бария и железа. Цинк и кадмий продемонстрировали значительные ко-вариации с максимами, достигаемыми как в дневное, так и в ночное время.

Ультрафильтрационное разделение на месте позволило оценить вклад низкомолекулярных органических комплексов (< 1 kДа) и высокомолекулярных коллоидов (1 kДа – 0,22 μm) и охарактеризовать их суточные вариации. Относительное содержание коллоидных форм алюминия и железа были максимальны ночью, когда вклад высокомолекулярных аллохтонных коллоидов был наиболее высок.

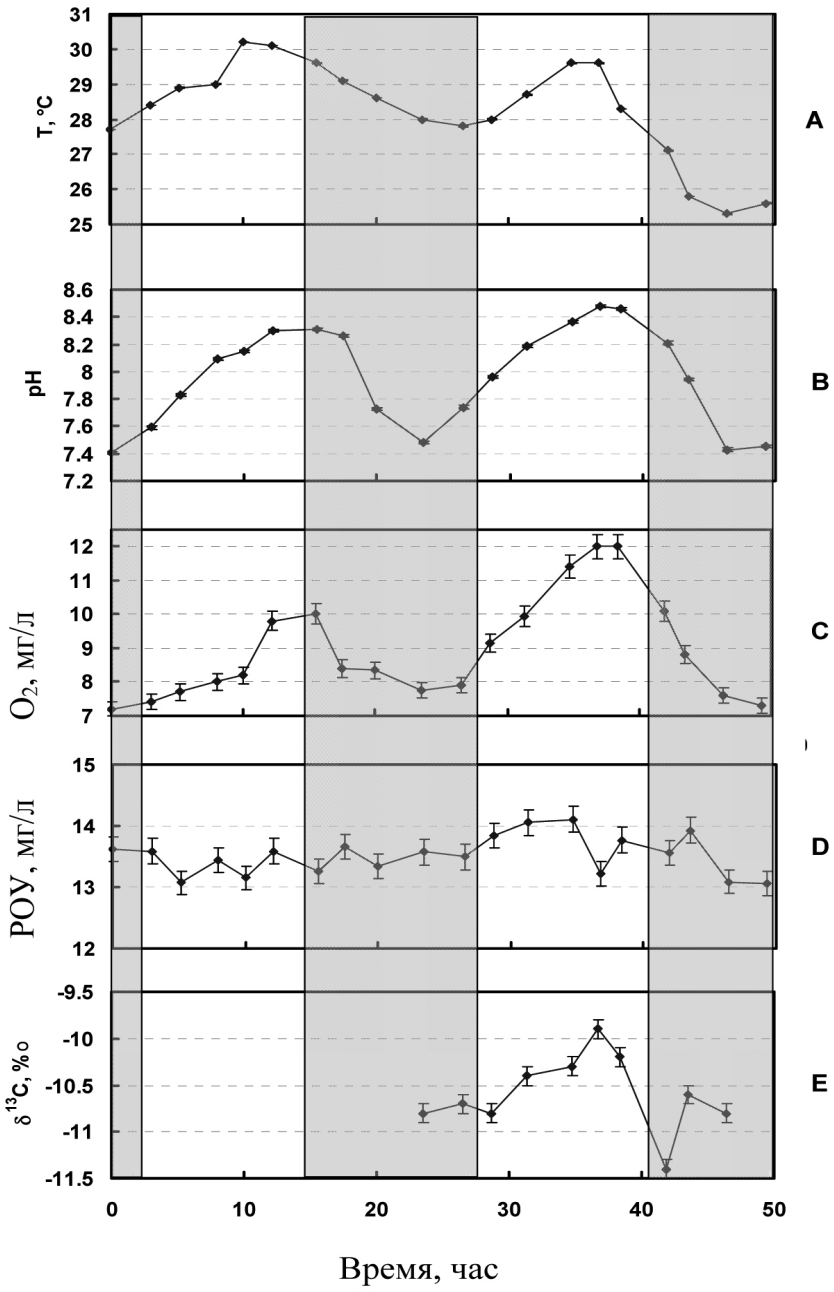


Рис. 2. Изменчивость температуры (A), pH (B), O_2 (C), РОУ (D). Изотопный состав растворенного неорганического углерода ($\delta^{13}C_{РНУ}$) (E) в поверхностном слое оз. Святого. Серая область на графике соответствует ночному периоду измерений, белая – дневному

Вклад коллоидной фракции этих металлов снижался в дневное время суток, вероятно, вследствие связывания металлов в низкомолекулярные комплексы (< 1 кДа) экзометаболитов фитопланктона. Типичные нерастворимые трех- и четырехвалентные элементы-гидролизаты демонстрировали постоянство относительного содержания высокомолекулярных коллоидов (> 80–90 %), очевидно соответствующих динамике аллохтонного органического вещества в суточном ходе фотосинтеза. Наконец биологически активные металлы (Cu, Co, Cr, V и Ni) характеризовались значительными вариациями (от 10 до 60 %) относительного содержания коллоидной фракции, не связанных напрямую с циклом фотосинтеза (рис. 4).

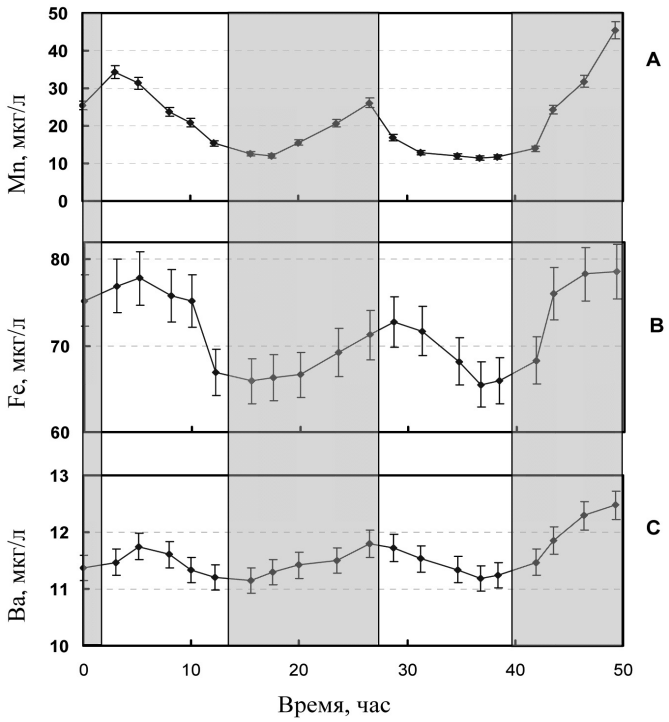


Рис. 3. Изменчивость концентрации марганца (A), железа (B) и бария (C) в поверхностном горизонте оз. Святого. Серая область на графике соответствует ночному периоду измерений, белая – дневному

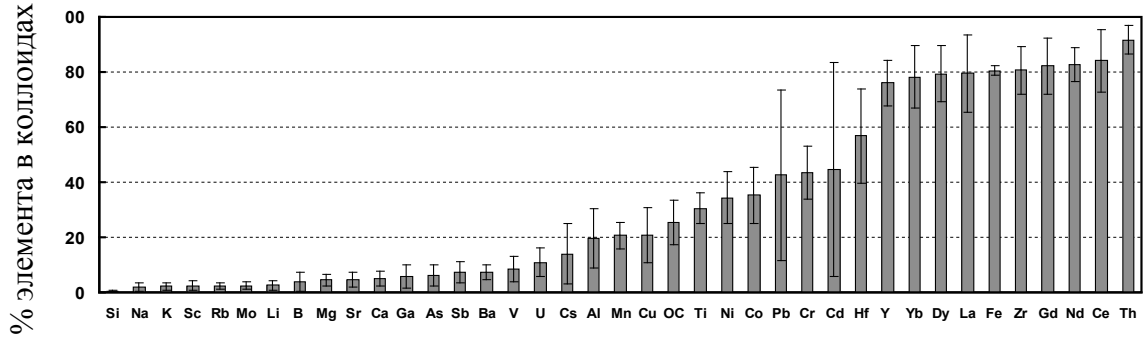


Рис. 4. Процентное содержание коллоидной фракции (1 кДа – 0,45 мкм) от общей концентрации макро- и микроэлементов в поверхностном горизонте оз. Святого (среднее в течение 50 часов наблюдений с шагом в 3 часа)

Результаты настоящей работы позволили идентифицировать биогенные элементы, потенциально лимитирующие интенсивность фотосинтеза, такие как марганец, цинк, кадмий и железо. Остальные возможные эссенциальные элементы, будучи сильно ассоциированы с органическими и органо-минеральными коллоидами, не показывали значимой вариации концентраций в течение фотосинтеза. Различное поведение элементов в течение массового развития фитопланктона в водной толще бореального озера, вероятно, определяется формами нахождения элементов в водном растворе со степенью ассоциации этих элементов с водными микроорганизмами, автохтонным и аллохтонном органическим веществом и органо-минеральными коллоидами.

Исследования выполняются при поддержке программ Президиума УрО РАН № 12-У-5-1034 «Биогеохимические процессы и биоразнообразие экосистем в континууме озеро–река–зона смешения Белого моря» и Президиума РАН № 12-П-5-1021 «Биогеохимические исследования состояния и эволюции экосистем западного сегмента Арктики в условиях изменяющегося климата».

СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА «ВАЛДАЙСКИЙ»

Л.Е. Ефимова, А.Н. Лукьянова, Е.В. Терская
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
e-mail:ef_river@mail.ru

Национальный парк «Валдайский» расположен в Новгородской области. На территории парка находятся более 250 озер. Озерно-речная система Боровно – Разлив (рис. 1), расположенная в северной части парка, представляет собой природную и историко-культурную ценность для всего Валдайского региона. Водные объекты, входящие в озерно-речную систему, не подвержены заметному антропогенному воздействию, что позволяет оценивать их современное гидроэкологическое состояние как «условно-фоновое».

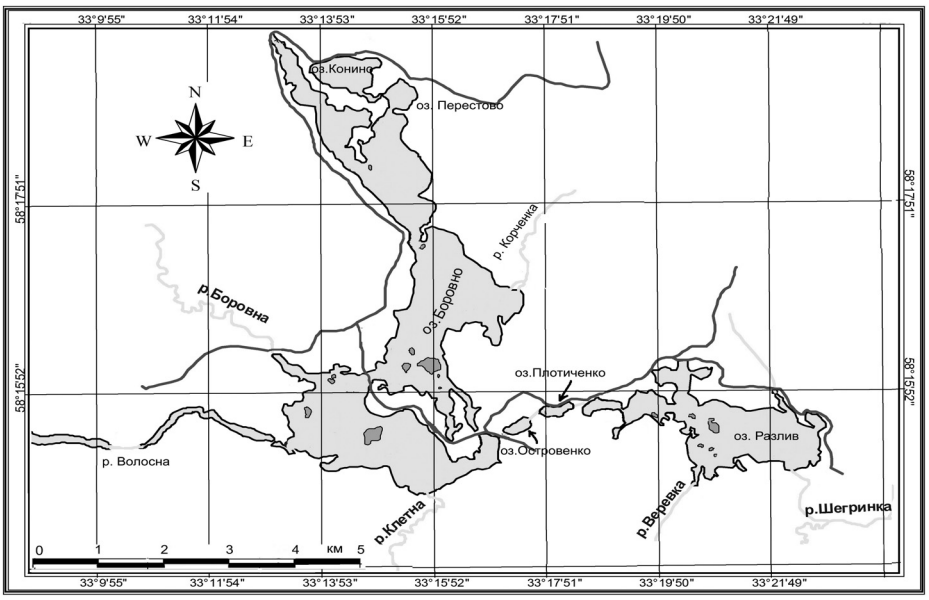


Рис. 1. Озерно-речная система Боровно – Разлив

Однако в настоящее время одним из главных факторов, ухудшающих состояние водных объектов национального парка «Валдайский», можно считать развитие индустрии туризма, увеличение рекреационной нагрузки. Актуальность проводимых исследований обусловлена слабой гидролого-гидрохимической изученностью водных объектов и почти полным отсутствием методической базы гидрологического мониторинга в пределах особо охраняемых природных территорий (ООПТ).

Методика работ. Комплексные гидролого-гидрохимические исследования водных объектов озерно-речной системы Боровно – Разлив были выполнены в январе – феврале в 2010, 2011 и 2012 гг., в октябре 2010 г., в августе 2011 г. В ходе проведения съемок были измерены температура, электропроводность и определена концентрация растворенного кислорода. В отобранных при проведении съемок пробах определялись главные ионы, микроэлементы, содержание органического вещества и биогенных элементов. Для определения микроэлементов пробы были отфильтрованы через мембранный фильтр (0,45 мкм) и законсервированы. Лабораторный анализ содержания главных ионов и биогенных элементов выполнен согласно методикам [Комаров и др., 2006; Руководство…, 2003]. Для оценки содержания органического вещества определены ПО, ХПК, цветность воды [Муравьев, 1999]. Растворенные формы микроэлементов определены методом атомной абсорбции [ПНДФ…, 1998]. В разные годы менялся набор определяемых гидрохимических показателей, однако, выполненные съемки позволили проследить их сезонную изменчивость.

Результаты и обсуждение. Озера Валдайского Поозерья расположены в области ледниковой и водно-ледниковой аккумуляции. Озера соединены небольшими водотоками и образуют каскадные группировки – «объединенные гидрографической сетью группы озер, расположенных на разных уровнях в пределах водосборного бассейна озера, завершающего группировку» [Недогарко, 2000]. Включенные в группировку озера являются аккумуляционными областями, способствующими вовлечению в биотический оборот биогенных веществ.

Основные исследованные водные объекты – оз. Разлив (водохранилище Боровновской ГЭС), представляющее собой систему озер Разлив – Боручье – Белое, его притоки (реки Шегринка и Веревка). Всего в группировку водохранилища Боровновской ГЭС входят 13 озер, их общий удельный водосбор равен 30, главным образом, вследствие того, что в 1925 г. при строительстве Боровновской ГЭС в оз. Разлив искусственно был направлен сток верховьев р. Шегринки.

В оз. Боровно впадают 6 рек. Сюда же поступают воды водохранилища Боровновской ГЭС через озера Островенок – Плотиченко – протока Вешка, а также сток цепочки озер Беляевское – Волосно – Легоща. Сток из оз. Боровно осуществляется через р. Боровну (зарегулированную в 1,8 км ниже истока). В группировку оз. Боровно входят 29 озер, а их общий удельный водосбор равен 11,8. Для исследуемых озер характерны такие морфометрические особенности как многоплесовость, изрезанность берегов, различные доли литоральной части и гиполимниона. Морфометрические характеристики озер определяют их термический режим и режим растворенного кислорода.

Температурный режим озер задается, с одной стороны, продолжительностью ледостава, с другой – активностью формирования термоклина и глубиной его проникновения в летний период. Зимой температура воды поверхностных слоев в озерах Разлив и Боровно составляет от 0 до 0,6 °С, причем пониженные значения поверхностной температуры (0–0,2 °С) наблюдаются в более мелководных частях (с глубинами 1,5–5 м), а более высокие (0,2–0,6 °С) на участках с глубиной 10–15 м. Наибольшие градиенты температуры составляют в среднем 0,5–0,6 °С/м (до 1,1 °С/м). Съемки, выполнявшиеся зимой в течение трех лет, свидетельствуют о том, что на фоне общих закономерностей пространственного распределения температуры, отмечены различия в ее вертикальном распределении, обусловленные, в частности, морфометрическими особенностями котловин. В конце января 2012 г. температура придонных слоев озер Боручье и Белое (глубиной более 20 м) была близка к температуре наибольшей плотности, в то время как на тех же глубинах в южном плесе оз. Боровно не превышала 2 °С.

В период открытой воды у глубоких озер формируется устойчивый термоклин, а у мелководных, в зависимости от ветровых условий, периоды гомотермии чередуются с существованием приповерхностных максимумов температуры. В августе 2011 г. слой скачка в озерах Боровно и Разлив находился на глубинах 4,5–6,0 (7,0) м, а термический градиент достигал на ряде станций 4–4,5 °С/м.

Содержание растворенного кислорода и степень насыщения им водной массы озер является результирующей характеристикой протекающих в водоеме процессов образования и деструкции ОВ в самом водоеме и поступившего извне. Зимой в озерно-речной системе Боровно – Разлив наблюдается уменьшение концентрации растворенного кислорода с глубиной (рис. 2).

Наличие ледяного покрова, отсутствие перемешивания и фотосинтеза, процессы деструкции, протекающие при низких температурах, приводят к резкому уменьшению кислорода в придонных горизонтах. Содержание растворенного кислорода в оз. Боровно в период зимних наблюдений изменялось в диапазоне 8,7–11,6 мг/л в поверхностных слоях и 1,6–10,4 мг/л в придонных горизонтах, что составляло соответственно от 86 до 12,3 % насыщения. Наибольшее относительное содержание кислорода в поверхностных горизонтах в оз. Боровно наблюдалось в центральном плесе озера (до 87 % насыщения). С глубиной содержание O_2 уменьшалось практически во всех плесах озера. Его относительная концентрация на 10–15 м не превышает 60–70 %, а на бóльших глубинах отмечено снижение до 20–25 % и менее (8,5 %). В январе 2012 г. менее чем через месяц после установления прочного ледяного покрова (толщина льда 50 см) в

котловинах озер, входящих в водохранилище Боровновской ГЭС, на глубинах ниже 20 м формируется зона аноксии. В оз. Боровно содержание кислорода у дна было ниже в его менее глубокой северной части, в глубоком же южном плесе более высокое содержание поддерживалось, очевидно, аэрацией за счет промоины, образовавшейся от поступления воды из водохранилища Боровновской ГЭС (рис. 2, 2).

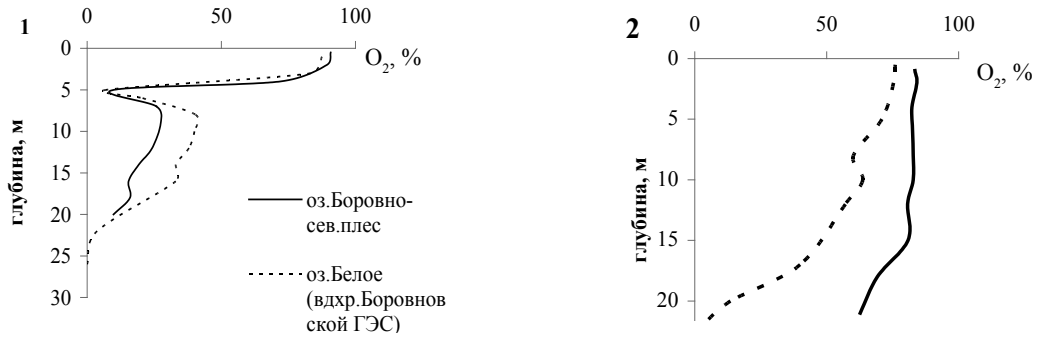


Рис. 2. Распределение кислорода в озерно-речной системе Боровно – Разлив в периоды летней (1) и зимней (2) стагнации

Замедленный водообмен и большие глубины (особенно для оз. Боручье и Белое, здесь глубины достигают 30–35 м) приводят к тому, что в оз. Разлив в период летней стагнации образуются зоны аноксии. Проведенные исследования показали, что во всех озерах системы наблюдается формирование металимниального минимума кислорода на глубинах 4,5–6 м (рис. 2, 1). Данная зона совпадает с зоной температурного скачка.

Воды озерно-речной системы Боровно – Разлив – пресные, по классификации О.А. Алекина относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция. Определяющими факторами сезонной изменчивости химического состава вод озер и их притоков являются ландшафтные условия водосбора и тип питания. В меженный период (как зимой, так и летом) минерализация воды обследованных рек и озер не превышает 200 мг/л (за исключением р. Шегринка – новый исток – 230 мг/л), незначительно изменяются соотношения между основными ионами. Выполненные съемки свидетельствуют о том, что в зависимости от синоптических особенностей минерализация речных и озерных вод в меженный период может изменяться в пределах 10–15 %. Минерализация воды исследованных озер возрастает ко дну, особенно в глубоких частях котловин озер Боручье и Белое, где она почти в 2 раза превышает минерализацию воды поверхностных горизонтов.

Заболоченность водосбора озерно-речной системы Боровно – Разлив обусловливает повышенное содержание органических веществ в воде исследованных рек и озер. Ландшафтные условия водосбора во многом определяют интенсивность вымывания растворимых гумусовых веществ, чем оказывают влияние на цветность воды, концентрацию и химический состав водного гумуса в воде рек и озер [Скопинцев и др., 1987].

Анализ содержания ОВ позволил выявить среди водных объектов те из них, для которых характерны повышенные значения ПО, ХПК и ЦВ. Это р. Веревка, дренирующая сильно заболоченную территорию и впадающая в оз. Разлив, это также малые озера Перестово и Конино, входящие в группировку оз. Боровно. Линейный вид и тесный характер связи между цветностью и перманганатной окисляемостью (коэффициент корреляции равен 0,93) указывает на то, что в обследованных водах присутствуют, главным образом, биохимически трудноокисляемые органические вещества.

Данные, полученные для разных сезонов года, свидетельствуют о том, что содержание органических веществ увеличивается в летний и осенний периоды по сравнению с периодом зимней межени. Максимальная величина ПО в воде р. Веревки (29,6 мгО/л) наблюдалась в октябре 2010 г., соотношение ПО/ХПК, показывающее долю биохимически стойких веществ в их общем количестве [Скопинцев, 1950], было равно 0,49; значение ЦВ превышало 200 град. Pt-Co шкалы. Поступление вод данного притока обусловливает несколько повышенные величины ПО в поверхностных слоях озера

Разлив (10–11 мгО/л), в придонных горизонтах она снижалась до 7–9 мгО/л. Область влияния притока невелика, поскольку его сток незначителен. В период зимней межени наблюдается снижение содержания биохимически трудноокисляемых ОВ в воде р. Веревки более чем в 2 раза, уменьшается также и соотношение ПО/ХПК.

Повышенными величинами показателей содержания ОВ в рассматриваемые сезоны характеризуются воды оз. Конино, которое имеет слабый водообмен с оз. Боровно, а его питание обусловлено, главным образом, поступлением атмосферных осадков и вод двух ручьев, представляющих собой мелиоративные канавы заброшенных торфяных разработок. В период осенних паводков величина ПО воды оз. Конино изменялась в диапазоне 14,5–16,3 мгО/л, соотношение ПО/ХПК составляло около 0,4, а значение ЦВ было равно 100 град Pt-Co шкалы, в то время как цветность других водных объектов в этот период отмечена в пределах 50–85 град. Pt-Co шкалы.

В период летней и особенно зимней стагнации происходило снижение показателей содержания ОВ в водах оз. Конино. В среднем для вод озерно-речной системы Боровно – Разлив величина ПО в январе – феврале 2010 и 2011 гг. составляла 7,5–10, ХПК – 25–33 мгО/л, уменьшаясь в озерах от поверхности ко дну. В августе 2011 г. показатели ПО и ХПК были больше и изменялись в воде оз. Разлив (водохранилище Боровновской ГЭС) в диапазоне 12,1–15,0 и 39,5–49,7 мгО/л соответственно; в воде оз. Боровно – в диапазоне 9,5–12,5 и 36,2–47,5 мгО/л соответственно. Содержание биохимически трудноокисляемых органических веществ, поступающих в оз. Разлив, выше, поскольку водосбор этого озера более заболочен, чем водосбор оз. Боровно. Соотношение ПО/ХПК в воде оз. Боровно равно 0,25–0,26, в воде водохранилища Боровновской ГЭС (оз. Разлив) – 0,30.

В период летней стагнации вертикальное распределение величин свидетельствует о накоплении органических веществ выше слоя температурного скачка. Для зимней межени характерным является снижение ОВ с глубиной. Особые синоптические условия (высокие зимние температуры воды, поздний ледостав), низкие меженные расходы воды притоков озер и низкое содержание ОВ в них, наблюдавшиеся в январе 2012 г., вероятно, обусловили пониженное содержание ОВ в воде озер. Средняя величина ХПК в поверхностных слоях озер составляла 24,1–27,9 мгО/л, ПО была равна 5,1–6,1 мгО/л (ПО/ХПК менее 0,25). Столь низкие значения ПО ранее наблюдались в воде р. Шегринки, в питании которой определяющее значение играют грунтовые и подземные воды. Показатели ОВ в 2,5–3 раза меньше, чем в воде других обследованных рек и озер и сравнимы с показателями ОВ в воде родников.

Рассчитанные соотношения ПО/ХПК позволяют оценить качественный состав ОВ и степень его трансформации. В обследованных водных объектах ПО/ХПК изменялось незначительно и составило 0,25–0,38, что свидетельствует о преобладании в зимний период органических соединений с алифатической структурой [Скопинцев, Гончарова, 1987]. Наименьшая величина ПО/ХПК (0,22) отмечена в воде р. Шегринки – новый исток и обусловлена поступлением с грунтовыми водами малоцветной фракции фульвокислот.

Величины ЦВ, ПО и ХПК в речных и озерных водах в значительной степени зависят от ландшафтных условий водосбора и преобладающего питания водных объектов. Так, речные воды, дренирующие заболоченные территории, отличаются меньшей минерализацией и большим содержанием органических веществ. Реки, в питании которых основная роль принадлежит подземному стоку, имеют большую минерализацию, содержание ОВ в них невелико.

Повышенная концентрация растворенного железа и марганца в обследованных водных объектах обусловлена природными факторами (высокое содержание этих элементов наблюдается в болотных водах). Больше всего Fe обнаружено в водах рек Веревка и Клетна, озерах Перестово и Конино, т. е. в тех объектах, для которых характерно повышенное содержание ОВ. Подтверждением тому служит хорошая зависимость между концентрацией железа и величиной ПО. Наименьшее содержание растворенного железа фиксируется в подземных водах.

Зимой 2010 г. содержание марганца в поверхностных водах не превышало 0,10 мг/л, возрастая в придонных горизонтах озер до 0,20–0,65 мг/л. В январе 2012 г. было отмечено более высокое содержание марганца в озерных водах системы. В поверхностных слоях оз. Боровно содержание марганца изменялось в пределах 0,19–0,28 мг/л, с глубиной возрастая до 0,6 мг/л. В озерах водохранилища Боровновской ГЭС отмечены более высокие концентрации Mn (до 0,45 мг/л в поверхностных горизонтах, до

0,65 мг/л на глубинах 15–20 м). В придонных слоях озер Боручье и Белое (на глубине 20–23 м) в условиях аноксии зафиксировано содержание марганца в диапазоне от 2,47 до 3,61 мг/л. Подобное увеличение концентрации может происходить в результате диффузии Mn из поровых вод, где его содержание достигает нескольких мг/л. Кроме того, в условиях дефицита кислорода органическое вещество начинает окисляться диоксидом Mn, а железобактерии, физиологический метаболизм которых связан с окислением Mn^{2+}, в условиях дефицита O_2 не настолько активны, чтобы существенно влиять на содержание растворенного Mn, поэтому в зимний период оно увеличивается [Савенко и др., 1985].

Таким образом, определяющими факторами сезонной изменчивости химического состава водных объектов озерно-речной системы Боровно – Разлив являются ландшафтные условия водосбора, тип питания и морфометрические особенности озерных котловин. Реки, дренирующие заболоченные территории, отличаются меньшей минерализацией и большим содержанием органических веществ. Различия морфометрических характеристик озер (наличие плесов, соотношение долей литоральной части и гиполимниона) во многом определяют накопление в придонных горизонтах органических веществ, поступающих с водосбора и влияющих на режим растворенного кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00285).

Литература

Комаров Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб.: Изд-во «Веда», 2006. 212 с.

Муравьев А.Г. Руководство по определению качества воды полевыми методами. СПб.: Изд-во Красмас+, 1999. 232 с.

Недогарко И.В. Формирование внешней биогенной нагрузки на озерные системы в условиях Северо-Западной озерно-моренной области: Автореф. дис. ...канд. геогр. наук. Валдай, 2000. 26 с.

ПНДФ 14.1:2:4.139–98. Методика выполнения измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, марганца, железа, серебра в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии. М.: Гос. Комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. 18 с.

Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.

Савенко В.С., Андриевский Е.И., Павлов В.А., Петрухин В.А. Микроэлементы // Водохранилища Москворецкой водной системы. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 130–142.

Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 95–117.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л.: Гидрометеоиздат, 1950. 290 с.

МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА ВЗВЕШЕННЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКОСИСТЕМЕ НАРОЧАНСКИХ ОЗЕР

Т.В. Жукова[1], А.П. Остапеня[2], Ю.К. Верес[1], Р.З. Ковалевская[2]

[1] УНЦ «Нарочанская биологическая станция им. Г.Г. Винберга»
Белорусский государственный университет, к.п. Нарочь
e-mail: zhukova@tut.by

[2] НИЛ гидроэкологии, биологический факультет,
Белорусский государственный университет, Минск
e-mail: lakes@tut.by

Нарочанские озера представляют единую экосистему из трех связанных между собой водоемов, важнейшие характеристики которых представлены в табл. 1.

Многолетние гидрохимические наблюдения проводятся начиная с 1978 г. общепринятыми методами по единой программе на станциях постоянных наблюдений в интегральной пробе, отражающей средний состав озерной воды.

За это время экосистема Нарочанских озер претерпела существенные изменения, включающие глобальный процесс антропогенного евтрофирования в 1970-х гг., деевтрофирование в результате природоохранных мер на водосборной территории в рамках Государственной программы экологиче-

ского оздоровления оз. Нарочь в 1980-х гг. и вселение моллюска-фильтратора *Dreissena polymorpha* Pallas в 1990-х гг. Современное состояние водоемов является результатом произошедших перестроек и характеризуется как период бентификации озерной экосистемы [Остапеня и др., 2011]. Экосистема Нарочанских озер по-разному прореагировала на указанные изменения. Ретроспективный анализ отклика основных показателей режима биогенных, органических и взвешенных веществ трех составляющих экосистему озер представлен в настоящей работе.

Таблица 1

Общая характеристика Нарочанских озер

Параметр	Баторино	Мястро	Нарочь
Площадь акватории, км^2	6,3	13,1	79,6
Объем водной массы, млн м^3	18,7	70,0	710,4
Глубина средняя, м	3,0	5,4	8,9
Глубина максимальная, м	5,5	11,3	24,8
Время водообмена, год	1,0	2,5	10–11
Площадь общего водосбора, км^2	92,5	133,1	279,0
Площадь частного водосбора без акватории, км^2	86,2	34,6	58,8

В целом трофический статус всех трех озер за прошедшие 40 лет существенно изменился. В 1970-е гг. оз. Баторино характеризовалось как высокоевтрофный, оз. Мястро как евтрофный, а оз. Нарочь – как мезотрофный водоем. В настоящее время оз. Баторино является евтрофным, оз. Мястро – мезотрофным, а оз. Нарочь – мезотрофным с признаками олиготрофии, что отражается многолетней динамикой трофического индекса Карлсона [Carlson, 1977], рассчитанного на основе среднего значения трех эмпирических уравнений связи уровня трофии с концентрациями в воде общего фосфора и хлорофилла «а», а также прозрачностью воды (рис.).

На основании анализа многолетней динамики концентрации общего фосфора в воде Нарочанских озер предварительно было показано, что в режиме фосфора можно выделить четыре периода [Жукова, 2010; (в печати)]. В период евтрофирования (1978–1985 гг.) концентрация общего фосфора в воде всех трех озер была максимальной в рассматриваемом ряду (соответственно 91 ± 12, 58 ± 11 и 33 ± 7 мкг/л). Последующий период (1986–1991 гг.) может быть объяснен деевтрофированием экосистемы в результате снижения внешней фосфорной нагрузки (концентрации равны соответственно 59 ± 11, 34 ± 6 и 16 ± 1мкг/л). В эти два периода концентрация общего фосфора в воде соответствовала трофическому уровню озер. Далее синхронность изменений режима фосфора в трех озерах нарушается. В оз. Нарочь концентрация общего фосфора в воде остается стабильной на протяжении длительного периода (1986–2011 гг.) и составляет 15 ± 2 мкг/л. Иная картина наблюдается в озерах Мястро и Баторино. Здесь в период, совпадающий с заселением озер дрейссеной (1992–2004 гг.), концентрация общего фосфора в воде оз. Мястро практически не изменяется по сравнению с предыдущим этапом и составляет 34 ± 4 мкг/л, а в оз. Баторино – продолжает снижаться до 39 ± 5 мкг/л. В это время происходит сближение концентраций общего фосфора в воде озер Мястро и Баторино. Еще большие перестройки наблюдаются в современный период (2005–2011 гг.), когда концентрация общего фосфора в воде оз. Мястро превышает таковую в воде оз. Баторино (40 ± 9 против 32 ± 4 мкгР/л).

Динамика трофического индекса в Нарочанских озерах (горизонтальной чертой показан мезотрофный уровень)

Дальнейший анализ отклика гидрохимических показателей на отдельных этапах современной эволюции Нарочанских озер проведен по следующей схеме. Для каждого из четырех периодов рассчитаны средние величины концентраций, стандартное отклонение и коэффициент вариации. Сделано предположение, что для каждого периода должен существовать либо статистически достоверный тренд изменения концентрации, свидетельствующий о перестройке, либо для этого времени будут характерны незакономерные колебания вокруг среднего многолетнего значения, свидетельствующие о

нестабильном состоянии экосистемы. Для нормированных по начальному году исследований концентраций рассчитаны линейные уравнения связи для каждого из четырех периодов. При наличии высокого коэффициента достоверности аппроксимации приведен тангенс угла наклона прямой (коэффициент при переменной x), что может рассматриваться как средняя для заданного временного отрезка скорость изменения рассматриваемого параметра.

Сопряженными с режимом фосфора оказались концентрации хлорофилла «а», взвешенного органического углерода, общего содержания взвешенных веществ, а также прозрачность воды, статистические показатели для которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Динамика показателей, отражающих гидрохимический режим Нарочанских озер на различных этапах перестройки экосистемы

	Баторино				Мястро				Нарочь			
Показатель	1978–1985	1986–1991	1992–2004	2005–2011	1978–1985	1986–1991	1992–2004	2005–2011	1978–1985	1986–1991	1992–2004	2005–2011
Общий фосфор (концентрация в мкг/л)												
X	91	59	39	32	58	34	34	40	33	16	16	15
SD	12	11	5	4	11	6	4	9	7	1	2	2
c. v., %	13,2	18,6	12,8	12,5	19,0	17,6	11,8	22,5	21,2	6,3	12,5	13,3
R^2	0,165	0,608	0,485	0,061	0,007	0,702	0,225	0,290	0,233	0,286	0,234	0,032
tg		–0,0073	–0,0099			–0,0523				–0,0203		
Хлорофилл «а» (концентрация в мкг/л)												
X	57,6	23,4	9,3	10,1	23,1	11,0	4,3	4,8	5,0	3,9	1,4	1,4
SD	15,8	8,1	2,7	2,7	4,6	5,2	1,5	1,7	1,2	1,3	0,4	0,5
c. v., %	27,4	34,6	29,0	26,7	0,207	0,796	0,000	0,064	24,0	33,3	28,6	35,7
R^2	0,002	0,848	0,022	0,373		–0,0764			0,050	0,324	0,032	0,104
tg		–0,1048		–0,0133						–0,0664		
Взвешенный углерод (концентрация в мг/л)												
X	5,00	4,09	2,29	1,81	1,72	1,20	0,51	0,65	0,47	0,48	0,21	0,26
SD	1,08	1,66	0,75	0,35	0,19	0,63	0,12	0,13	0,07	0,13	0,06	0,04
c. v., %	21,6	40,6	32,8	19,3	11,0	52,5	23,5	20,0	14,9	27,1	28,6	15,4
R^2	0,001	0,920	0,004	0,440	0,133	0,711	0,079	0,004	0,057	0,210	0,006	0,137
tg		–0,1176		–0,0181		–0,1395				–0,0453		
Сестон (концентрация в мг/л)												
X	17,20	13,61	8,40	6,54	6,21	4,77	1,97	2,42	1,77	1,73	0,80	0,94
SD	2,91	4,18	2,10	0,99	0,75	2,16	0,36	0,58	0,30	0,40	0,17	0,16
c.v., %	16,9	30,7	25,0	15,1	12,1	45,3	18,3	24,0	16,9	23,1	21,3	17,0
R^2	0,069	0,914	0,007	0,061	0,421	0,557	0,078	0,018	0,147	0,202	0,018	0,233
tg		–0,1112			–0,0286	–0,0998				–0,0335		–0,0130
Прозрачность (м)												
X	0,75	0,94	1,10	1,43	1,70	2,56	4,02	3,80	5,12	4,47	6,67	6,88
SD	0,11	0,12	0,20	0,19	0,30	1,05	0,42	0,38	0,51	0,59	0,70	0,22
c. v., %	14,7	12,8	18,2	13,3	17,6	41,0	10,4	10,0	10,0	13,2	10,5	3,2
R^2	0,002	0,826	0,013	0,499	0,442	0,550	0,146	0,181	0,374	0,060	0,015	0,092
tg		0,0582		0,0792	0,0495	0,1983			–0,0243			

Как следует из приведенных данных, наиболее значимые перестройки во всех трех озерах характерны для периода деевтрофирования, когда внешняя биогенная нагрузка за счет природоохранных мероприятий на водосборной территории была снижена примерно на 30 % [Жукова, Остапеня, 2000]. Для этого периода (1986–1991 гг.) характерно самое значимое снижение концентраций общего фосфора, хлорофилла «а», взвешенного органического углерода, общего количества взвешенных веществ и, соответственно, увеличение прозрачности воды во всех трех озерах (R^2 равен 0,61–0,92 для оз. Баторино, 0,55–0,80 для оз. Мястро и 0,20–0,32 для оз. Нарочь). В оз. Баторино при сравнительно невысокой скорости изменения концентрации общего фосфора (тангенс угла наклона прямой для

данного временного промежутка равен –0,0073), отклик концентраций хлорофилла «а», взвешенного органического углерода и сестона оказался более существенным (–0,1048 ÷ –0,1176). В оз. Мястро наблюдалась самая высокая скорость уменьшения содержания в воде общего фосфора (–0,0523 против –0,0073 и –0,0203 в двух других озерах) при близких скоростях отклика указанных выше показателей −0,0764 ÷ –0,1395). Отклик оз. Нарочь оказался наиболее инертным в ряду озер (тангенс угла наклона прямых –0,0335 ÷ –0,0664). При этом такой интегральный показатель качества воды как прозрачность продемонстрировал существенный рост в оз. Мястро (0,1983), заметный – в оз. Баторино (0,0582) и неявный тренд в оз. Нарочь.

Предшествующий период, определяемый как антропогенное евтрофирование (1978–1985 гг.), и последующий период заселения озер дрейссеной (1992–2004 гг.) характеризовались крайне неустойчивым состоянием экосистемы с большой межгодовой амплитудой колебаний всех рассмотренных показателей.

Современное состояние экосистемы характеризуется нами как этап бентификации, под которым подразумевается переключение продукционных процессов от планктонных сообществ к бентосным и перифитонным [Остапеня и др., 2011]. При этом уровень продуктивности экосистемы в целом не снижается, однако потоки вещества и энергии в значительной мере аккумулируются в локальных экотонах (придонном, субстратах для развития перифитона и др.), что не столь явно отражается на показателях качества воды в центральной глубоководной части водоемов, как это и прослеживается при анализе многолетних трендов в Нарочанских озерах.

Следует подчеркнуть, что наиболее четкий отклик на происходящие перемены прослеживается в оз. Баторино – верхнем в цепи озер, характеризующемся наиболее высоким удельным водосбором и наименьшим в ряду озер временем водообмена.

Для оз. Нарочь, замыкающего экосистему водоема, самого крупного и малопроточного в ряду озер, характерны наименее прочные рассматриваемые связи, что указывает на большее число «шумов» и неопределенностей при использовании приведенных выше статистических подходах анализа.

Оз. Мястро занимает особое положение. Как показано ранее [Жукова, Остапеня, 2003; Жукова, в печати], именно здесь процессы бентификации, инициированные вселением дрейссены, должны играть бóльшую, по сравнению с двумя другими озерами, роль. Только в этом водоеме, занимающем центральную часть в озерной экосистеме, происходят наиболее существенные изменения в режиме фосфора. Помимо указанных выше изменений концентрации общего фосфора в воде всех трех озер, необходимо отметить следующее. Минеральный (фосфатный) фосфор в воде озер аналитически обнаруживается лишь в следовых количествах (≤ 5 мкг/л), и только в воде оз. Мястро, начиная с конца 80-х гг., во второй половине вегетационного сезона регистрируются концентрации до 30–70 мкг/л, т. е. фосфор перестает быть лимитирующим первичную продукцию элементом.

В отличие от рассмотренных выше сопряженных показателей режима фосфора, хлорофилла «а» и взвешенного вещества, общий запас азота в периоды евтрофирования (1978–1985 гг.) и деевтрофирования (1986–1991 гг.) в воде всех трех озер изменялся незакономерно с большой амплитудой колебаний и составил 0,85 ± 0,26 (Нарочь), 1,15 ± 0,34 (Мястро) и 1,59 ± 0,34 (Баторино) мг/л. Следующий четко прослеживаемый период более низкого уровня содержания общего азота в воде всех трех озер по времени (1992–2004 гг.) совпадает с заселением экосистемы инвазивным видом – дрейссеной (концентрация соответственно была равна 0,47 ± 0,16, 0,59 ± 0,18 и 0,81 ± 0,21 мг/л). На современном этапе, начиная с 2005 г., концентрация общего азота вновь увеличивается до близкого к рассматриваемым выше этапам евтрофирования и деевтрофирования, но с заметно меньшим размахом межгодовых колебаний, и составляет соответственно 0,81 ± 0,16 (Нарочь), 1,12 ± 0,19 (Мястро) и 1,38 ± 0,25 (Баторино) мг/л.

Общая концентрация в воде органического углерода, преимущественно за счет растворенных форм, за период наблюдений в каждом из озер изменялась незначительно (коэффициент вариации менее 10 %) и, согласно трофическому статусу, составила по средним для вегетационных периодов данным 5,42 ± 0,42 (Нарочь), 8,52 ± 0,74 (Мястро) и 13,62 ± 1,35 (Баторино) мг/л.

Таким образом, есть все основания говорить о четырех этапах в современной эволюции озерной экосистемы, включающей периоды антропогенного евтрофирования, деевтрофирования,

вселения чужеродного вида – дрейссены и современного периода бентификации. Важнейшие гидрохимические показатели по-разному отреагировали на происходящие изменения. Более сопряженными оказались показатели режима общего фосфора, хлорофилла «а», взвешенного углерода, сестона, а также прозрачность воды. Динамика концентрации в воде общего азота была отличной от указанных выше параметров. Наиболее стабильным оказался режим общего, преимущественно растворенного органического углерода.

Литература

Жукова Т.В. Режим фосфора в Нарочанских озерах: многолетняя динамика и факторы, ее определяющие // Тез. докл. 4-й Междунар. конф., посвященной памяти профессора Г.Г. Винберга «Современные проблемы гидроэкологии», 11–15 октября 2010 г. Санкт-Петербург, 2010. С. 65.

Жукова Т.В. Многолетняя динамика фосфора в Нарочанских озерах и факторы, ее определяющие // Водные ресурсы. (в печати)

Жукова Т.В., Остапеня А.П. Оценка эффективности природоохранных мероприятий на водосборе Нарочанских озер // Природные ресурсы. 2000. № 3. С. 68–73.

Жукова Т.В., Остапеня А.П. Влияние на экосистему Нарочанских озер вселенца – моллюска-фильтратора *Dreissena polymorpha* Pallas // Материалы II Междунар. науч. конф. «Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды». 22–26 сент. 2003 г., Минск–Нарочь. Минск, 2003. С. 438–441.

Остапеня А.П., Жукова Т.В., Михеева Т.М. Бентификация как этап эволюции Нарочанских озер // Вестник БГУ. Сер. 2. 2011. № 3. С. 62–66.

Carlson R.E. A trophic state index for lakes // Limnol. Oceanogr. 1977. 22. P. 361–369.

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ (C:N:P) ВЗВЕШЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРАХ РАЗНОГО ТРОФИЧЕСКОГО ТИПА

Ю.К. Верес[1], Т.В. Жукова[1], А.П. Остапеня[2]

[1] УНЦ «Нарочанская биологическая станция им. Г.Г. Винберга»
Белорусский государственный университет, к.п. Нарочь
e-mail: zhukova@tut.by

[2] НИЛ гидроэкологии, биологический факультет,
Белорусский государственный университет, Минск
e-mail: lakes@tut.by

C:N:P соотношения во взвешенном веществе водных экосистем относятся к фундаментальным вопросам понимания биогеохимических циклов в природе. Впервые такое соотношение было использовано Рэдфилдом при описании химического состава морского фитопланктона [Redfield et al., 1963]. Относительный состав элементов, описываемый молярным соотношением C_{106}:N_{16}:P_1 (C_{40}:N_7:P_1 в весовом эквиваленте) с 1958 г. и по сегодняшний день считается краеугольным камнем в водной биогеохимии и широко используется как эталонное при сравнении водных экосистем. Однако авторы ряда работ по изучению стехиометрического состава взвешенного вещества в водных экосистемах указывают, что C:N:P соотношение в сестоне выше, чем представленное Рэдфилдом [Hecky et al., 1993; Sterner et al., 2000, 2008; Dobberfuhl, Elser, 2000]. Диапазон колебаний соотношений в пресноводных экосистемах очень велик, что может свидетельствовать о наличии зависимости соотношения от каких-либо факторов среды. Так, установлена зависимость величины соотношения от географического положения водоема. В Арктических водоемах соотношения биогенных элементов ниже, чем в умеренных и тропических, т. е. по мере продвижения с севера на юг C:N:P соотношения во взвешенном веществе озер увеличиваются, сестон обедняется содержанием азота и фосфора. Какие-либо закономерности в изменении состава биогенных элементов во взвешенном веществе в зависимости от трофности водоема в литературе рассматриваются крайне слабо. Авторы ряда работ отмечают широкий диапазон изменчивости величин C:N:P соотношений, однако не акцентируют внимание на зависимости значений показателя от трофности водоема.

Озера Нарочанского региона (Беларусь) – Нарочь, Мястро, Баторино и Большие Швакшты – относятся к типичным водоемам умеренной зоны и четко различаются по степени трофности, представляя ряд

экосистем от мезо-олиготрофного до высокоевтрофного типа. Три из представленных протоками объединены в систему озер Нарочанской группы: Баторино, Мястро и Нарочь. Данные водоемы представляют собой полигон гидробиологических исследований уже на протяжении многих десятилетий и являются самыми изученными в Беларуси. Оз. Большие Швакшты менее изученное. В последнее время интерес к водоему вызван резким изменением условий обитания в водоеме и увеличением его трофического статуса.

Изучение биогенного состава взвешенного вещества в данных водоемах проводилось на протяжении вегетационных сезонов (с мая по сентябрь) 2009–2011 гг. Пробы воды отбирали в основном в литоральной части озер с горизонта 0,5–0,8 м, в некоторых случаях отбор проб производили в пелагиали на глубине 1 м, в глубоководной зоне отбирали интегральную пробу, отражающую средний состав озерной воды. Для определения концентраций основных биогенных элементов в сестоне озерную воду фильтровали через стекловолокнистые фильтры GF/F (Whatman) и предварительно определяли содержание взвеси стандартным гравиметрическим методом. Содержание взвешенного органического углерода определяли с помощью метода мокрого сжигания в модификации [Остапеня, 1965], общего азота и фосфора – методом сожжения с персульфатом [Руководство…, 1977; Методы…, 1980]. Концентрации органического углерода ($C_{взв}$) и азота ($N_{взв}$) выражали в мг/л, а фосфора ($P_{взв}$) в мкг/л.

Для озер Нарочь, Мястро и Баторино содержание биогенных элементов в сестоне определялось ранее в вегетационные сезоны 1970–1980-х гг. [Жукова, 1985; Жукова, Остапеня, 1985] и отражало ситуацию того периода. В настоящее время озера значительно снизили свой трофический статус. Повторное определение данных параметров во взвешенном веществе будет характеризовать особенности экосистем на современном этапе их развития и увеличивает объем данных по шкале трофности водоемов. Концентрация $N_{взв}$ в предыдущий период определялась либо по разности между нефильтрованной и фильтрованной водой, либо на фильтрах Whatman GF/C, $P_{взв}$ – на фильтрах Whatman GF/C, либо ядерных фильтрах Nucleopor-1,5 мкм, такими же, как и на современном этапе методами.

За период исследований и по архивным материалам был накоплен значительный объем данных по содержанию биогенных элементов в озерах Нарочанского региона (табл.). При сравнении полученного массива с литературными сведениями о концентрациях элементов в пресноводных озерах Северной Америки, Европы и Азии, наши значения укладываются в диапазон колебаний величин. На основании массива данных были рассчитаны весовые соотношения биогенных элементов во взвешенном веществе.

Содержание взвешенных форм биогенных элементов и их соотношения в воде озер Нарочанского региона в разные периоды исследований (представлены средние значения ± SD, в скобках указано число определений n)

Период	Показатель	Озеро			
		Нарочь	Мястро	Баторино	Б. Швакшты
1978–1981 гг.	$C_{взв}$, мгС/л	0,44 ± 0,21 (22)	1,58 ± 0,67 (19)	3,77 ± 1,91 (17)	нет данных
	$N_{взв}$, мгN/л	0,02 ± 0,02 (6)	0,18 ± 0,07 (7)	0,24 ± 0,11 (6)	–//–
	$P_{взв}$, мкгР/л	8 ± 5 (38)	29 ± 16 (21)	55 ± 23 (15)	–//–
	C:P	77 ± 68 (17)	65 ± 35 (15)	91 ± 39 (13)	–//–
	N:P	6,0 (2)	15,3 ± 12,3 (3)	6,4 (2)	–//–
	C:N	6,4 ± 1,5 (6)	7,7 ± 3,1 (7)	8,6 ± 3,7 (6)	–//–
2009–2011 гг.	$C_{взв}$, мгС/л	0,44 ± 0,12 (15)	0,87 ± 0,33 (13)	2,24 ± 0,79 (13)	7,24 ± 2,15 (13)
	$N_{взв}$, мгN/л	0,08 ± 0,03 (15)	0,14 ± 0,05 (13)	0,29 ± 0,12 (13)	0,95 ± 0,40 (12)
	$P_{взв}$, мкгР/л	6 ± 1 (15)	20 ± 8 (13)	17 ± 6 (13)	67 ± 13 (13)
	C:P	69 ± 15 (13)	52 ± 13 (13)	143 ± 40,2 (13)	108 ± 24 (13)
	N:P	12,8 ± 5,1 (15)	9,0 ± 3,9 (13)	18,8 ± 6,7 (13)	13,6 ± 4,3 (12)
	C:N	6,2 ± 1,7 (15)	6,3 ± 1,7 (13)	8,0 ± 1,7 (13)	8,1 ± 1,8 (12)

Исследованные нами водоемы различаются как по величинам концентраций, так и по соотношениям элементов во взвешенном веществе. Так, содержание взвешенных форм биогенных элементов в воде закономерно увеличивалось в ряду озер Нарочь – Мястро – Баторино – Б. Швакшты. Значения соотношений также проявляли тенденцию к увеличению значений от оз. Нарочь до оз. Б. Швакшты,

за исключением C:N соотношения, которое значимо не изменялось между водоемами. Кроме показателей средних величин отношения биогенных элементов во взвешенном веществе описываются и функциональными зависимостями. Согласно результатам статистического анализа, представленным в работе Стернера с соавторами [Sterner et al., 2008], для описания взаимоотношений между элементами наиболее подходящей считается экспоненциальная функция. Используя среднесезонные величины концентраций взвешенных форм элементов, трансформированные по десятичному логарифму, для исследуемых водоемов были построены графики, функции которых описывали взаимоотношения между содержаниями того или иного элемента с высокими уровнями аппроксимации R^2 (рис. 1). Величины коэффициента при x в полученных нами уравнениях хорошо соотносятся со значениями, представленными в литературе [Dobberfuhl, Elser, 2000; Sterner et al., 2008].

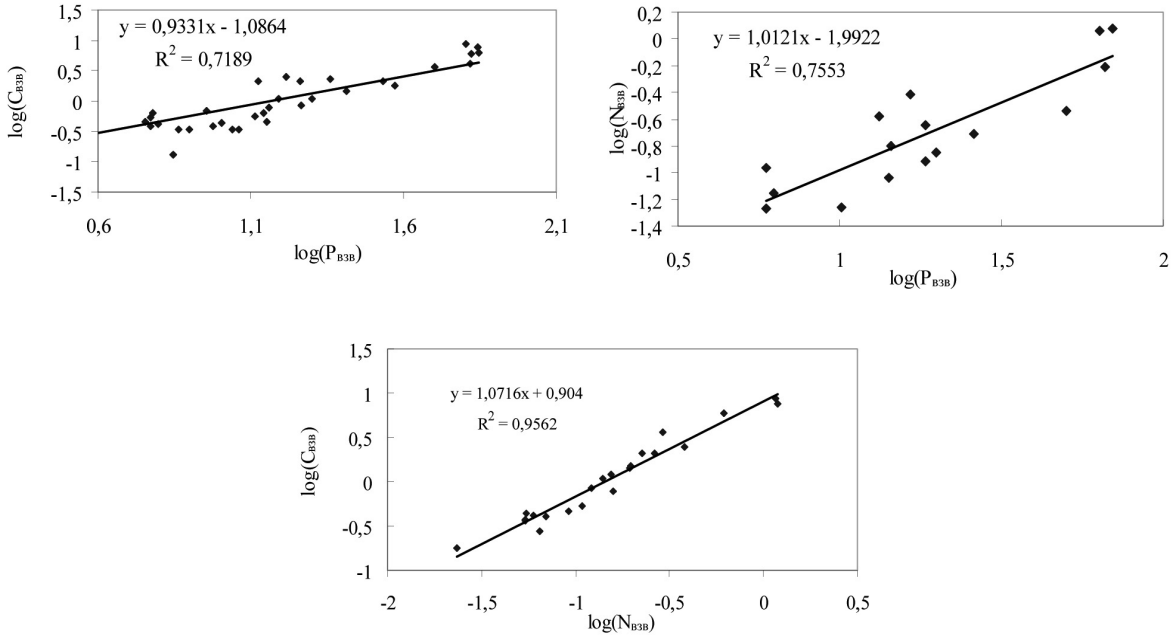


Рис. 1. Зависимости содержания биогенных элементов во взвешенном веществе озер Нарочанского региона. Концентрации элементов ($C_{взв}$, $N_{взв}$, $P_{взв}$) трансформированы по десятичному логарифму. На графиках отображены уравнения зависимости и коэффициенты аппроксимации данных (R^2)

Для выявления зависимости биогенного режима взвешенного вещества от трофического статуса водоема, для исследуемых озер были рассчитаны индексы Карлсона [Carlson, 1977], значения которого использовали как математическое выражение трофности экосистемы. Для расчетов индекса использовали величину прозрачности за исследованный период каждого года. При сравнении значений концентраций биогенных элементов установлено, что содержание всех исследованных элементов увеличивается с повышением трофности водоема (повышением индекса Карлсона), а математически зависимость описывается экспоненциальной функцией (рис. 2). Коэффициенты аппроксимации уравнений во всех случаях оказались высокими.

В отличие от концентраций, соотношения биогенных элементов во взвешенном веществе исследуемых водоемов не проявляли четкой зависимости от трофности экосистемы (рис. 3).

Слабая линейная зависимость между всеми тремя соотношениями и индексом Карлсона может указывать лишь на тенденцию к повышению значений стехиометрических коэффициентов при увеличении трофического уровня экосистемы. Вероятно, расширение объема данных по шкале трофности водоемов сможет выявить более тесные связи между данными показателями.

Если условно принять, что водоемы со значениями индекса Карлсона ниже 50 образуют группу экосистем с низким уровнем трофии, а со значениями индекса более 50 баллов – группу с высоким уровнем трофии, то по полученным массивам данных можно попробовать установить различия в величинах соотношений между высоко- и низкотрофными экосистемами. При сравнении полученных нами данных и их статистической обработке обнаружились статистически значимые различия в

значениях C:P и C:N соотношений между водоемами с низким и высоким значениями индекса Карлсона ($p < 0,05$, t-тест для независимых выборок). Значения N:P соотношений не показали статистически значимой разницы в исследуемых группах озер.

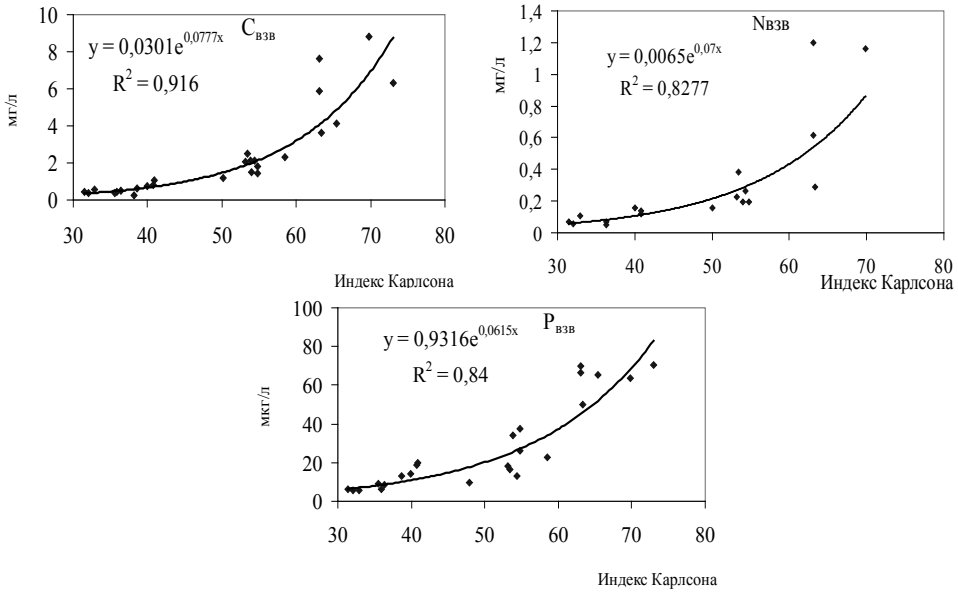


Рис. 2. Содержание биогенных элементов ($C_{взв}$, мг/л; $N_{взв}$, мг/л; $P_{взв}$, мкг/л) в водоемах разного трофического статуса (индекс Карлсона по прозрачности воды) на примере водоемов Нарочанского региона

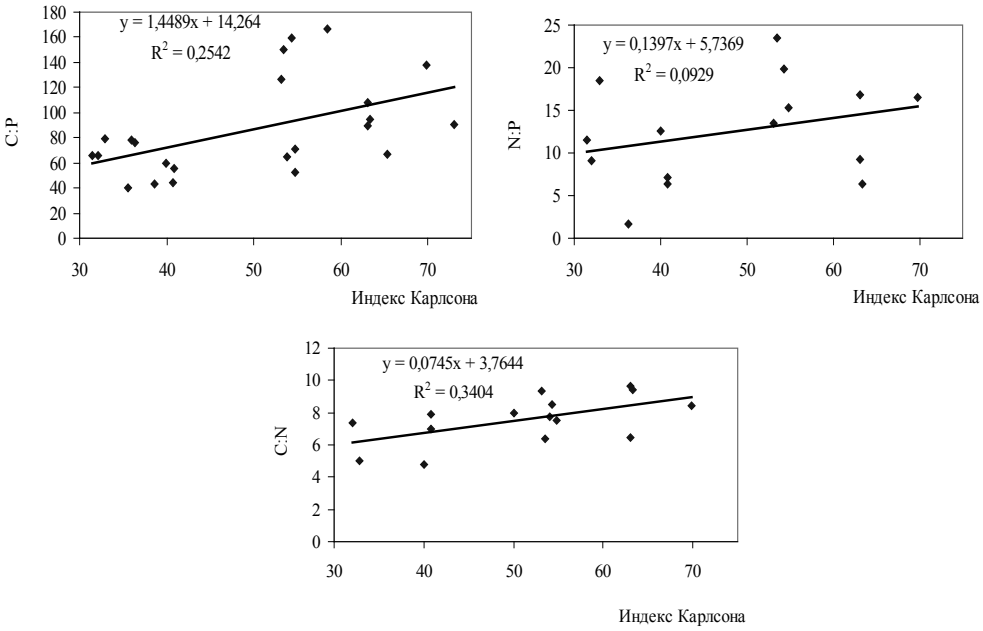


Рис. 3. Соотношения биогенных элементов во взвешенном веществе (C:P; N:P; C:N) в водоемах разного трофического статуса (индекс Карлсона по прозрачности воды) на примере водоемов Нарочанского региона

Таким образом, по биогенному составу взвешенное вещество изученных нами озер укладывается в диапазон для пресноводных водоемов умеренной зоны и различается в зависимости от трофического уровня экосистемы. В наибольшей степени от трофности водоема изменяется содержание взвешенных форм биогенных элементов в воде, увеличиваясь по мере повышения трофности. Весовые соотношения элементов меньше реагируют на трофические условия водоема.

Литература

Жукова Т.В. Химический состав взвешенного вещества озер Нарочанской группы // Биол. ресурсы водоемов в условиях антропогенного воздействия. Киев: Изд-во Наукова думка, 1985. С. 102–103.

Жукова Т.В., Остапеня А.П. Режим биогенных элементов // Экологическая система Нарочанских озер. Минск: Изд-во Университетское, 1985. С. 22–29.

Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980. 343 с.

Остапеня А.П. Полнота окисления органического вещества водных беспозвоночных методом бихроматного окисления // Докл. АН БССР. 1965. Т. 9, № 4. С. 273–276.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 541 с.

Carlson R.E. A trophic state index for lakes // Limnol. Oceanogr. 1977. Vol. 22. P. 361–369.

Dobberfuhl D.R., Elser J.J. Elemental stoichiometry of lower food web components in arctic and temperate lakes // Journal of Plankton Research. 2000. Vol. 22 (7). P. 1341–1354.

Hecky R.E., Campbell P., Hendzel L.L. The stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans // Limnology and Oceanography. 1993. Vol. 38. P. 709–724.

Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. The influence of organisms on the composition of seawater // In M. N. Hill [ed.] Comparative and descriptive oceanography, John Wiley and Sons, 1963. P. 26–77.

Sterner R.W. et al. Joint variation of zooplankton and seston stoichiometry in lakes and reservoirs // Verh. Internat. Verein. Limnol. Stuttgart. 2000. Vol. 27. P. 1–6.

Sterner R.W. et al. Scale-dependent carbon:nitrogen:phosphorus seston stoichiometry in marine and freshwaters // Limnology and Oceanography. 2008. Vol. 53 (3). P. 1169–1180.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО, СКОНЦЕНТРИРОВАННОЕ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ В ТОЛЩЕ ВОДЫ

Т.А. Макаревич

Белорусский государственный университет, Минск

e-mail: makarta@tut.by

Органическое вещество в водных экосистемах существует во взвешенном (ВОВ) и растворенном (РОВ) состоянии в толще воды, накапливается в донных отложениях, а также концентрируется на границе раздела фаз «вода – твердые поверхности» (перифиталь) и «вода – воздух» (нейсталь). Основное внимание исследователей сосредоточено на РОВ и ВОВ воды и органическом веществе донных отложений, в меньшей степени изучается органическое вещество, сконцентрированное в нейстали, и в еще меньшей – в перифитали.

С перифиталью связано существование перифитона. Выделяются две основные точки зрения на перифитон как предмет исследования: 1) перифитон – это экологическая группировка гидробионтов, жизнедеятельность которых протекает на границе раздела жидкой и твердой фаз (т. е. подсистема водной экосистемы одного ранга с планктоном); 2) перифитон – это трофометаболический комплекс биоты и детрита (подсистема одного ранга с сестоном). Эти два направления соответствуют разным иерархическим уровням организации сконцентрированного на твердых поверхностях органического вещества, подобно исследованиям взвешенного вещества. Разница лишь в том, что в отличие от взвешенного вещества, в отношении перифитона нет четкого терминологического разграничения этих уровней организации. А.И. Раилкин [1998] в отношении морских экосистем предлагает для разграничения термины «обрастание» и «биообрастание». Понятие обрастание включает биоту и детрит, а также продукты коррозии и других химических реакций, идущих на обрастаемых поверхностях; биообрастание – только биоту. В публикациях по пресноводному перифитону для обозначения более высокого уровня организации используют термин перифитон, а для обозначения живой составляющей – сообщества перифитона. Однако это не является общепринятым, чаще в обоих случаях применяют термин перифитон.

Исходя из представления о детрите как трофометаболическом комплексе, функционально связанном с биотой [Остапеня, 1979], на наш взгляд, совершенно очевидно, что роль детрита в перифитоне, так же как и в сестоне, чрезвычайно велика. Оценка значимости перифитона в биотическом круговороте возможна только при рассмотрении его как единого структурного и функционального блока водных экосистем, включающего живое и мертвое органическое вещество.

Несмотря на очевидную необходимость исследования перифитона в единстве всех составляющих его компонент, работы такого плана крайне редки. Немногочисленны исследования перифитона и как сообщества гидробионтов. Чаще всего изучают отдельные компоненты – фито-, бактерио-, зооперифитон. В итоге, до последнего времени отсутствует целостная концепция перифитона как единого структурного и функционального блока водных экосистем.

В настоящем сообщении обобщены результаты многолетних (1981–2011 гг.) исследований структуры перифитона – формирующегося на границе раздела жидкой и твердой фаз комплекса, включающего автотрофные (водоросли, цианобактерии) и гетеротрофные (бактерии, грибы, беспозвоночные) организмы, а также органическое вещество разного происхождения и разной степени переработки (детрит).

Материалы получены на разнотипных водных экосистемах Беларуси. Исследован перифитон на естественных (макрофиты, раковины моллюсков), антропогенных (железобетонные конструкции станции биологической очистки городских сточных вод) и экспериментальных (тефлоновые ленты, полиэтиленовые пленки, предметные стекла) субстратах. Определены следующие показатели: соотношение между органической и минеральной фракциями в перифитоне; содержание углерода, азота и фосфора; энергетическая ценность перифитона; содержание хлорофилла; соотношение между водорослями, бактериями, беспозвоночными и детритом в общей массе перифитона.

Общую массу перифитона определяли гравиметрически после осаждения отделенного от субстрата перифитона на мембранные или стекловолокнистые фильтры и высушивания при 75 °С до постоянной массы. Фильтры с навеской использовали для определения содержания хлорофилла и зольности. Содержание хлорофилла определяли стандартным спектрофотометрическим методом в ацетоновых экстрактах [SCOR–UNESCO, 1966] с учетом феопигментов [Lorenzen, 1967]. Зольность определяли прямым методом по потерям при прокаливании в муфельной печи при 450 °С. Содержание углерода и энергетическую ценность перифитона определяли методом бихроматного окисления в модификации А.П. Остапени [1965]. Общее содержание азота определяли с реактивом Грисса после минерализации в автоклаве с персульфатом калия и восстановления нитратов до нитритов в медно-кадмиевой колонке; общее содержание фосфора – молибденовым методом с аскорбиновой кислотой в качестве восстановителя после минерализации на водяной бане с персульфатом калия в кислой среде [Руководство…, 1977; Методы исследования…, 1980]. Для оценки количественного соотношения между компонентами биоты использовали прямые методы счета фито- и зооперифитона при помощи светового, а бактериоперифитона – эпифлуоресцентного микроскопа с последующим расчетом их биомассы. Содержание детрита оценивали по разнице между общей массой перифитона, определенной гравиметрически, и биомассой биоты (биомассу грибов не учитывали). При пересчете сырой биомассы в сухую принимали, что сухая масса бактерий составляет 15 % сырой, беспозвоночных – 10 %, а водорослей в зависимости от видового состава – от 20 до 35 %. Количественные оценки различных показателей структуры перифитона выполнены в аликвотах одной и той же пробы.

Обобщение и анализ результатов многолетних исследований позволяет сделать некоторые общие заключения по структурной организации перифитона.

1. В перифитоне озер, как правило, минеральная фракция преобладает над органической (табл. 1). Зольность перифитона изменяется в широком диапазоне, однако крайние значения встречаются редко, основное число данных укладывается в достаточно узкие пределы. Так, доля минеральной фракции в перифитоне обследованных озер составила от 22, 0 до 97,7 % а. с. массы. При этом зольность < 30 % и > 80 % составляет соответственно 5,3 и 8,6 % общего числа определений (n = 187), в большинстве случаев (67 %) зольность перифитона озер лежит в пределах 50–80 %. Более низкие (в среднем около 40 %) значения зольности отмечены для перифитона воздушно-водных макрофитов (камыш, тростник и др.) и макрофитов с плавающими на поверхности воды листьями (кубышка, кувшинка и др.). Высокие значения зольности характерны для перифитона на раковинах моллюсков, а также на макрофитах, которые являются активными карбонатоосадителями. Например, содержание золы в перифитоне харовых водорослей 71,1 ± 8,7 % (n = 50), рдестов – 73,2 ± 14,8 %, (n = 13). Кристаллы карбоната кальция играют заметную роль в перифитонном комплексе, являясь дополнительным субстратом для обрастания бактериями, простейшими, мелкими водорослями. Кроме того они образуют значительные поверхности, на которых могут сорбироваться и включаться в метаболические циклы перифитона растворенные в омывающей субстрат воде органические вещества [Wetzel, 1983]. Более низкое содержание

минеральных элементов, в сравнении с озерным перифитоном, зарегистрировано в обрастаниях железобетонных конструкций станции биологической очистки сточных вод.

2. Содержание хлорофилла «а» в перифитоне озер изменяется в широких пределах – от 0,004 до 0,94 % а. с. массы. Однако примерно 70 % общего числа определений (n = 187) лежит в диапазоне 0,01–0,1 % а. с. массы. Уровень величин определяется долей водорослевой компоненты в перифитоне и удельным содержанием хлорофилла в биомассе водорослей. Максимальное значение показателя зарегистрировано в перифитоне, сформированном на экспериментальных субстратах в осенне-зимний период (15.10–24.12. 1986 г., оз. Нарочь). Это является следствием накопления хлорофилла в клетках перифитонных водорослей. Максимальное в годовом цикле удельное содержание хлорофилла в биомассе в осенне-зимний период известно и для фитопланктона.

Таблица 1

Химический состав и энергетическая ценность перифитона и сестона

Показатель	Перифитон (озера)			Перифитон (очистные сооружения) (n = 37)	Сестон[1]
	экспериментальные субстраты (n = 28)	макрофиты (n = 134)	раковины дрейссены (n = 25)		
Зольность, % а. с. массы	52,7 ± 8,5	62,5 ± 18,3	61,3 ± 7,0	45,50 ± 2,5	43,2 ± 5,7
C, % а. с. массы	23,5 ± 4,4	–	–	–	23,6 ± 17,3
$N_{общ}$, % а. с. массы	2,06 ± 0,88	–	–	4,35 ± 0,36	3,18 ± 1,64
$P_{общ}$, % а. с. массы	0,29 ± 0,16	–	–	0,48 ± 0,07	0,58 ± 0,35
C/P	104,7 ± 59,7	–	–	–	46,7 ± 6,5
C/N	13,0 ± 3,6	–	–	–	6,8 ± 1,6
Хлорофилл «а», % а. с. массы	0,22 ± 0,09	0,08 ± 0,06	0,13 ± 0,09	0,12 ± 0,06	0,28 ± 0,08
Энергосодержание, Дж/мг а. с. массы	9,6 ± 1,1	–	–	–	8,9 ± 6,5

Примечание. 1 – оз. Нарочь, среднегодовые величины [Жукова, 1987; Ковалевская, 1988; Остапеня, 1989].

3. Установлено, что химический состав перифитона существенно изменяется в процессе его развития. По мере старения перифитона увеличивается зольность, снижается относительное содержание углерода и азота, возрастает величина C/N-отношения, снижается энергетическая ценность сухого вещества (табл. 2). Изменение химического состава указывает на то, что по мере старения снижается лабильность органического вещества и трофическая ценность перифитона, а, следовательно, и интенсивность его включения в биотический круговорот.

Таблица 2

Химический состав и энергетическая ценность разновозрастного перифитона

Показатель	«Возраст» перифитона, сутки					
	14[1]	30[1]	70	98	130	170
Зольность, % а. с. массы	47,0 ± 3,9	49,3 ± 5,6	55,0 ± 3,6	63,3 ± 2,6	68,5 ± 1,4	67,1 ± 2,0
C, % а. с. массы	26,5 ± 2,0	25,4 ± 2,8	22,5 ± 1,8	18,3 ± 1,3	15,8 ± 0,7	16,5 ± 1,0
$N_{общ}$, % а. с. массы	2,32 ± 0,86	2,31 ± 0,84	–	1,20 ± 0,20	1,10 ± 0,18	1,00 ± 0,20
$P_{общ}$, % а. с. массы	0,32 ± 0,23	0,2 ± 0,07	–	0,19	0,09 ± 0,01	0,41 ± 0,16
C/N	12,4	12,1	–	15,3	14,4	16,5
Энергосодержание, Дж/мг а. с. массы	10,0 ± 0,8	9,6 ± 1,0	8,5 ± 0,7	6,8 ± 0,6	6,0 ± 0,3	6,2 ± 3,8

Примечание. 1 – Средняя за вегетационный сезон.

4. Сопоставление показателей химического состава перифитона с соответствующими параметрами сестона показало, что молодой перифитон («возраст» 14–30 суток) по величинам зольности и относительного содержания углерода, а также по энергетической ценности близок к сестону, однако

несколько обеднен азотом и фосфором (см. табл. 1–2). Различия, на наш взгляд, связаны с большим, по сравнению с сестоном, содержанием детрита в перифитоне. Если из состава сестона детрит удаляется по каналам деструкции и седиментации [Остапеня, 1989], то по отношению к перифитону действует лишь деструкция. Кроме того, седиментация детрита из толщи воды может приводить к его дополнительному поступлению на субстрат и включению в перифитонный комплекс. По мере старения перифитона детрит накапливается, вследствие чего усугубляются различия перифитона и сестона по содержанию фосфора, азота. Старый перифитон характеризуется также более высокой, по сравнению с сестоном, зольностью, более низким содержанием углерода и более низкой энергетической ценностью.

5. Анализ компонентного состава перифитона показал, что основу общей массы обрастания составляет детрит (табл. 3). Как правило, на его долю приходится около 70 % а. с. массы. Среди живой составляющей перифитона (биоты) преобладают водоросли. Доля водорослей в перифитоне варьирует в широких пределах – от 0,7 до 75,5 % а. с. массы, однако почти в 80 % общего числа определений этот показатель лежит в пределах 7–25 %. Относительное содержание беспозвоночных и бактерий заметно ниже. Преобладание гетеротрофной составляющей отмечено лишь в перифитоне малых водотоков с большим удельным весом в биотическом балансе аллохтонного органического вещества. Как известно [Остапеня, 1989], преобладание детрита и водорослей характерно и для сестона.

Таблица 3

Количественное соотношение между водорослями, бактериями, беспозвоночными и детритом в перифитоне

Водоем, водоток	Субстрат	Период наблюдения	Доля общей массы, %			
			водоросли	беспозвоночные	бактерии	детрит
Оз. Нарочь	макрофиты (21 вид, n = 75)	июль – август 1981 – 1983 гг.	7,2 ± 7,4	–	–	–
Оз. Нарочь	*Chara* sp. (n = 3)	июль 1997 г.	15,5 ± 4,2	15,0 ± 5,3	0,4 ± 0,06	69
Оз. Нарочь	*Chara* sp. (n = 3)	июль 1998 г.	20,0 ± 5,5	3,7 ± 3,5	–	≈76
Оз. Нарочь	*Potamogeton lucens* L. (n = 3)	июль 1997 г.	3,2 ± 3,5	4,0 ± 0,3	0,1 ± 0,06	94,8
Оз. Нарочь	*P. lucens* (n = 3)	июль 1998 г.	3,5 ± 0,7	0,4 ± 0,2	–	≈96
Оз. Святское	макрофиты (6 видов, n = 23)	май, июль 1992 г.	23,1 ± 20,9	–	–	–
Оз. Риславское	макрофиты (6 видов, n = 6)	май, июль 1992 г.	16,3 ± 9,8	–	–	–
Оз. Ревучее	макрофиты (3 вида, n = 6)	май, июль 1992 г.	9,3 ± 7,4	–	–	–
Р. Березина	*Sagittaria sagittifolia L.*	среднегодовая величина, 2001–2002 гг.	20,4 ± 17,6	3,2 ± 3,7	0,5 ± 0,4	75,9 ± 19,6
Р. Красногубка	*S. sagittifolia*	среднегодовая величина, 2001–2002 гг.	5,7 ± 3,6	22,2 ± 41,5	1,2 ± 0,2	71,2 ± 38,9
Р. Смолянка	*S. sagittifolia*	среднегодовая величина, 2001–2002 гг.	4,4 ± 3,8	6,5 ± 4,5	1,4 ± 0,7	88,2 ± 6,7
Канал Сергуч	*S. sagittifolia*	среднегодовая величина, 2001–2002 гг.	9,7 ± 10,0	19,0 ± 28,0	0,9 ± 0,4	70,4 ± 25,4

Таким образом, анализ результатов многолетних исследований показывает, что структурная организация органического вещества, сконцентрированного на твердых поверхностях в толще воды (перифитона), принципиально сходна со структурой органического вещества, диспергированного в толще воды (сестона).

Литература

Жукова Т.В. Роль биогенных веществ в биотическом круговороте и евтрофировании Нарочанских озер: Автореф. дис. …канд. биол. наук. Киев, 1987. 24 с.

Ковалевская Р.З. Относительное содержание хлорофилла «а» в сухой массе сестона трех озер разного биолимнологического типа // Итоги гидробиологических исследований водных экосистем Белоруссии. Минск: Изд-во Университетское, 1988. С. 63–69.

Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980. 343 с.
Остапеня А.П. Полнота окисления органического вещества водных беспозвоночных методом бихроматного окисления // Доклады АН БССР. 1965. Т. 9, № 4. С. 273–276.
Остапеня А.П. Детрит и его роль в водных экосистемах // Общие основы изучения водных экосистем / Под ред. Г.Г. Винберга. Л.: Наука, 1979. С. 257–271.
Остапеня А.П. Сестон и детрит как структурные и функциональные компоненты водных экосистем: Автореф. дис. …докт. биол. наук. Киев, 1989. 42 с.
Раилкин А.И. Морское биообрастание. СПб.: Гидрометеоиздат, 1998. 218 с.
Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 541 с.
Lorenzen C.J. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations // Limnol. Oceanogr. 1967. Vol. 12. P. 343–346.
SCOR–UNESCO Working group № 17. Determination of photosynthetic pigments in sea-water // Monographs on Oceanologic Methodology. UNESCO, Paris, 1966. P. 9–18.
Wetzel R.G. Limnology. 2nd Edition. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1983. 858 p.

КИСЛОРОДНЫЙ РЕЖИМ РЕК КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РЕКАХ

А.В. Гончаров[1], М.Б. Заславская[1], В.А. Исаев[1], Е.Е. Лобченко[2], И.П. Ничипорова[2]
[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: gonch2@rambler.ru
[2] Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
e-mail: ghi@novoch.ru

Исследования продукции и деструкции органического вещества (ОВ) в лимнических системах (в озерах, водохранилищах) хорошо известны [Бульон, 1994]. Гораздо меньше работ посвящено рекам. Причина этого может заключаться в том, что результаты, получаемые с помощью распространенного скляночного кислородного метода в реках, вызывают сомнения из-за большой разницы условий в склянках и в водотоках. Определение продукции и деструкции по суточному ходу кислорода в реках производится не часто и осложнено необходимостью учета коэффициента реаэрации [Лебедев, 1993]. Поэтому, на наш взгляд, полезными могут быть любые материалы, помогающие составить представление о характере продукционно-деструкционных процессов в реках; к ним относятся и сведения о кислородном режиме водотоков.

Для анализа использованы многолетние данные Росгидромета (за 1988–2008 гг.) по содержанию растворенного кислорода (O_2) в водах 83 рек бассейна Оби (наиболее крупные из них – Обь, Бия, Вах, Казым, Катунь, Кеть, Кия, Полуй, Северная Сосьва, Томь, Чулым). Рассматриваемые участки рек были подразделены на две группы: располагающиеся на равнинных территориях и – на возвышенных (горных, полугорных). Условная граница между ними проведена по 56° с.ш. Для того чтобы уменьшить роль температуры в изменениях O_2, использовали сведения о процентном насыщении воды этим газом.

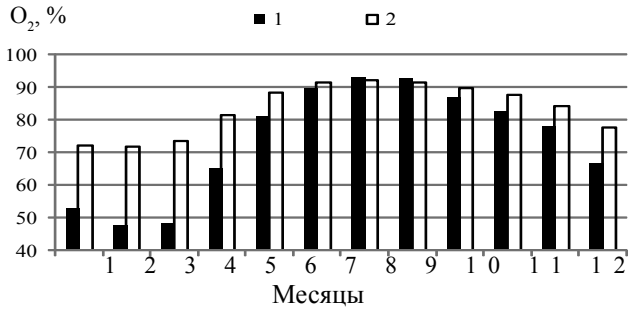


Рис. 1. Многолетние среднесезонные изменения кислорода в реках бассейна Оби; отдельно представлены данные по рекам равнинных территорий (1) и возвышенных (2)

На рис. 1 представлены многолетние среднесезонные изменения растворенного в воде O_2. Видно, что минимальные значения наблюдаются в зимне-весенний период (январь – март), когда большинство рек покрыто льдом. В это время O_2 поглощается бактериями при разложении ОВ, но восполнение его из атмосферы и в результате фотосинтеза отсутствует. После схода льда происходит быстрое насыщение воды O_2 в результате атмосферной аэрации и фотосинтеза; максимальные значения наблюдаются в июне – августе.

Сравниваемые на рис. 1 реки существенно различаются по содержанию O_2 в зимнее время; причин тому несколько. В донных отложениях равнинных рек, в отличие от горных (полугорных), происходит накопление ОВ, при разложении которого потребляется O_2. В реках горного (полугорного) типа в период ледостава могут образовываться полыньи, через которые происходит аэрация воды. Рассматриваемые группы рек существенно различаются по продолжительности периода ледостава, в течение которого река изолирована от атмосферы. Так, в верховьях Оби (у г. Барнаула) ледостав продолжается 158 суток, а в нижнем течении (у г. Салехарда) – 210 суток. Очень большое и порой определяющее значение в зимнем снижении O_2 на Средней и Нижней Оби имеет поступление в реку большого количества болотных вод, лишенных кислорода.

На рис. 1 видно, что полное насыщение воды O_2 (до 100 %) не происходит даже летом. В этом проявляется существенная особенность рек – их «гетеротрофность», заключающаяся в превышении деструкции ОВ над фотосинтезом, вследствие поступления с водосбора большого количества ОВ.

Вместе с тем, летом в реках могут иметь место периоды, в течение которых продукция превышает деструкцию. Такая картина наблюдается на равнинном участке р. Оби у с. Александровского, где ежегодно происходит пересыщение воды кислородом, достигающем 180 % насыщения (рис. 2). Пересыщение связано с благоприятными условиями развития фитопланктона, биомасса которого на данном участке реки составляет в летне-осенний период около 5 мг/л [Семенова, 2009] и соответствует мезотрофному состоянию водотока.

В верховьях Оби (у г. Барнаула) полное насыщение воды O_2 встречается очень редко (рис. 2). Причиной этого является слабое развитие фитопланктона, лимитируемого высокой скоростью течения в реке полугорного типа. В зимнее время сравнительно высокая концентрация O_2 в верховьях Оби, по-видимому, обусловлена прежде всего слабой деструкцией ОВ (а не атмосферной аэрацией, которая в подледный период обычно очень мала).

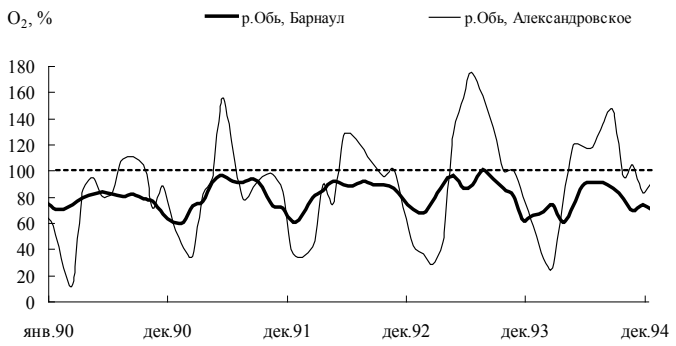


Рис. 2. Сезонные изменения растворенного кислорода в р. Оби на равнинном (у с. Александровского) и на возвышенном (у г. Барнаула) участках

Проведенные летом 2009–2010 гг. наблюдения за суточным ходом O_2 в водных объектах разного типа показали существенную разницу между ними (табл.). Так, в горных реках Сихотэ-Алинского биосферного заповедника (руч. Сухой и р. Ясная), характеризующихся высокой скоростью течения (около 1,3 м/с), содержание O_2 днем было близко к 100 % насыщения, а диапазон суточных изменений очень мал (2,3–9,7 % насыщения). Такие значения дают основание считать, что в этих реках проявление биологических процессов почти полностью маскируется атмосферной реаэрацией.

В двух других водных объектах, представленных в табл. (в р. Оке и в Можайском вдхр.), влияние биологических процессов на кислородный режим выражено достаточно сильно. В р. Оке (у г. Озеры) при небольшой скорости течения (~0,3 м/с) наблюдалось значительное недосыщение воды O_2 (60,4–79,4 %). Причиной этого является интенсивное разложение органических веществ, поступивших во время дождевого паводка с поверхности водосбора, а также – изменение во времени процессов продуцирования, превращения и минерализации ОВ. При этом диапазон суточных изменений O_2 составил 19 % насыщения. Следует отметить, что характерной осо-

Результаты определения суточных изменений концентрации растворенного кислорода в водных объектах разного типа

Водные объекты	Суточные изменения кислорода, % насыщ.	Диапазон изменений кислорода, % насыщ.
Руч. Сухой	98,5–100,8	2,3
Р. Ясная	84,6–94,3	9,7
Р. Ока	60,4–79,4	19
Можайское вдхр.	100–200	100

Примечание. Определение растворенного в воде кислорода производили с помощью метода Винклера.

бенностью поверхностных вод бассейна Оки является повышенное содержание соединений минерального азота, обусловленное антропогенным фактором, проявляющимся как в промышленных, так и в сельскохозяйственных районах. Уменьшение растворенного в воде р. Оки кислорода может быть обусловлено сезонными превращениями форм минерального азота и органических веществ.

В Можайском водохранилище, представляющем собой зарегулированный участок р. Москвы со скоростью стокового течения около 5 см/с, во время исследования наблюдалось наоборот сильное пересыщение воды кислородом в результате фотосинтеза. Диапазон суточных изменений был значительным – около 100 % насыщения.

Дальнейшие исследования кислородного режима рек, находящихся в различных физико-географических условиях, позволят выявить особенности протекания в них продукционно-деструкционных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-05-00285-а).

Литература

Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических экосистемах. СПб.: Наука, 1994. 222 с.

Лебедев Ю.М. Балансовый метод и определение первичной продукции в водотоках // Метод. вопр. изуч. первич. продукции планктона внутр. водоемов. Ин-т биол. внутр. вод РАН. 1993. С. 59–65.

Семенова Л.А. Многолетние исследования фитопланктона Нижней Оби // Вестник экологии, лесоведения, ландшафтоведения. 2009. № 9. С. 163–173.

СОДЕРЖАНИЕ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗЕРЕ ГЛУБОКОМ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Т.В. Сапелко[1], А.Ю. Харитончук[2]
[1] Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург
e-mail: tsapelko@mail.ru
[2] Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Органическое вещество является важнейшим компонентом озерной седиментации и служит показателем условий осадконакопления. Увеличение органического вещества в озерных отложениях голоценового периода может указывать на процесс евтрофирования и динамику климатических условий [Жуховицкая,1986]. Цель представленного исследования заключается в анализе материала имеющихся литературных и собственных новых данных по содержанию органического вещества в поверхностном слое донных отложений оз. Глубокого и его динамике на протяжении последних 10 000 лет.

Оз. Глубокое (55°45’, 537 с.ш.; 36°30’, 472 в.д.) находится в Рузском районе Московской области в 90 км к западу от г. Москвы. В 2011 г. Гидробиологическая станция, расположенная на озере, отметила свое 120-летие. С точки зрения гидробиологии Глубокое – одно из самых изученных озер России. На протяжении практически всего времени существования биостанции с небольшими перерывами, здесь ведется мониторинг состояния экосистемы озера. Площадь зеркала 0,59 км^2, максимальная глубина 32 м, средняя – около 9 м. Озеро помимо основной котловины с максимальной глубиной в центре, имеет малую котловину – небольшой залив, примыкающий с севера к главному плесу. Максимальная глубина залива в центре 5 м. Изучаемый регион относится к подзоне смешанных елово-широколиственных лесов. Берега озера в основном покрыты лесом, частично заболочены. Постоянно отмечается большое количество макрофитов. В южной части сток в озеро поступает из низинного болота, по которому прорыто несколько канав. На севере из озера вытекает р. Малая Истра, протекающая также через заболоченную местность. Донные отложения содержат небольшое количество карбонатов и хлоридов, в связи с чем величина потери при прокаливании может служить показателем содержания органического вещества.

Данные по содержанию органического вещества в донных отложениях оз. Глубокого по потере при прокаливании были получены в разные годы Л.Л. Россолимо [Щербаков, 1967], М.В. Мартыновой [2010]. Данные Россолимо были получены для поверхностного слоя разного типа донных отло-

жений в 1949 г. Точками отбора поверхностных проб было охвачено все озеро, при этом выполнено подробное исследование всех типов отложений, что позволило нам по этим данным составить литологическую картусхему озера (рис. 1). Границы между литологическими зонами проведены условно, так как резких границ здесь быть не может. Переходы везде постепенные. Для современного озера Россолимо [1961] выделил 7 основных типов отложений: песок, заиленный песок, песчанистый ил, ил, торфянистый ил, заторфованный песок, перемытый торф. Значения потери при прокаливании достигают своего максимума 42,2–79 % в перемытом торфе. Минимальные значения отмечены в песке 1,8–12 %. В илах – 14,5–39,2 %.

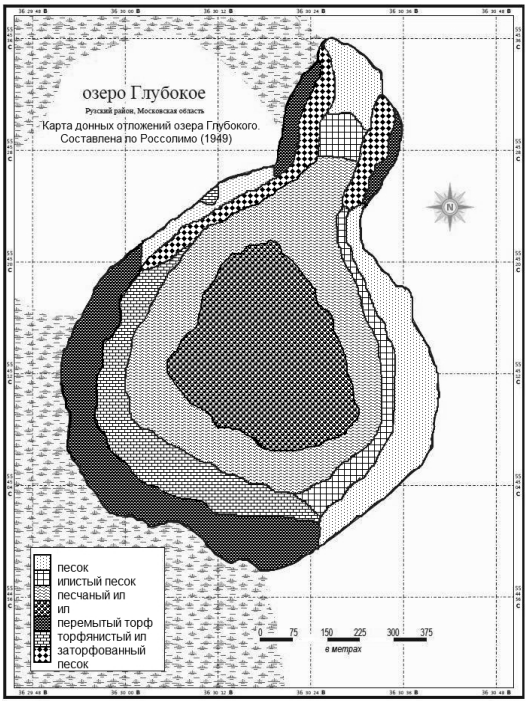


Рис. 1. Карта-схема донных отложений оз. Глубокого. Составлена по данным Л.Л. Россолимо [Щербаков, 1967]

М.В. Мартыновой поверхностные пробы донных отложений озера на содержание органического вещества исследовались в 1986 и 1989 гг. [Мартынова, 2010]. Отбирались короткие колонки илов по 15–25 см с разных глубин. По этим результатам нами составлены графики изменения содержания органического вещества в донных отложениях за исторический период (рис. 2 a, b, 3 a, b, c, d). В целом с увеличением глубины отбора содержание в илах органического вещества увеличивается от 10–15 % на минимальной глубине 6 м и до 35–39 % на максимальной глубине 32 м. Если же говорить о динамике органического вещества по колонкам, то отмечается увеличение его процентного содержания к поверхности. Лишь в одной точке на глубине 15,5 м увеличение органического вещества идет с глубиной (рис. 2: 3 c). Возможно, это связано с изменением условий седиментации и смены типа осадка. Следует отметить, что дно озера имеет сложный характер рельефа.

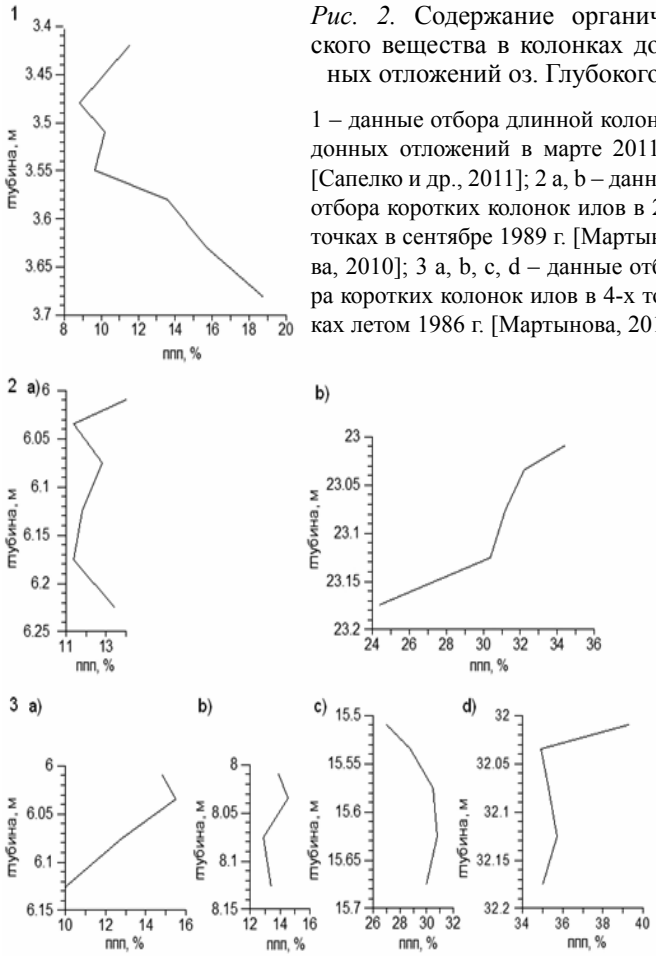


Рис. 2. Содержание органического вещества в колонках донных отложений оз. Глубокого:

1 – данные отбора длинной колонки донных отложений в марте 2011 г. [Сапелко и др., 2011]; 2 a, b – данные отбора коротких колонок илов в 2-х точках в сентябре 1989 г. [Мартынова, 2010]; 3 a, b, c, d – данные отбора коротких колонок илов в 4-х точках летом 1986 г. [Мартынова, 2010]

В марте 2011 г. на озере отобрана колонка донных отложений с глубины 3,3 м. Мощность колонки донных отложений составила 4 м. На основании уже проведенных палеолимнологических исследований получены первые результаты по истории оз. Глубокого. Установлен возраст всей изученной толщи донных отложений озера, выявлены периоды существенных изменений экосистемы, происходивших на протяжении всего периода развития водоема. Результаты сопоставлены с полученными с помощью радиоуглеродного анализа (AMS) датировками абсолютного возраста. Выполнено литостратиграфическое описание озерных отложений.

Впервые для оз. Глубокого величина потери рассчитывалась для образцов по всей длинной колонке донных отложений, что позволило проследить динамику содержания органического вещества в озере на протяжении 10 тыс. лет. Рассчитанные значения потери при прокаливании (рис. 3), сопоставлены с выделенными литологическими слоями [Сапелко и др., 2011]. Минимальные значения 2,4–3,4 % отмечены в нижней части колонки и соответствуют глубинам 6,75–7,32 м. Границы первого выделенного по ППП горизонта минимальных значений абсолютно совпадают с нижней литологической границей. В этот период здесь накапливалась серая плотная глина. Далее с глубины 6,52– 6,75 м содержание органического вещества постепенно возрастает до 3,2–7,4 %. Тип осадка немного меняется.

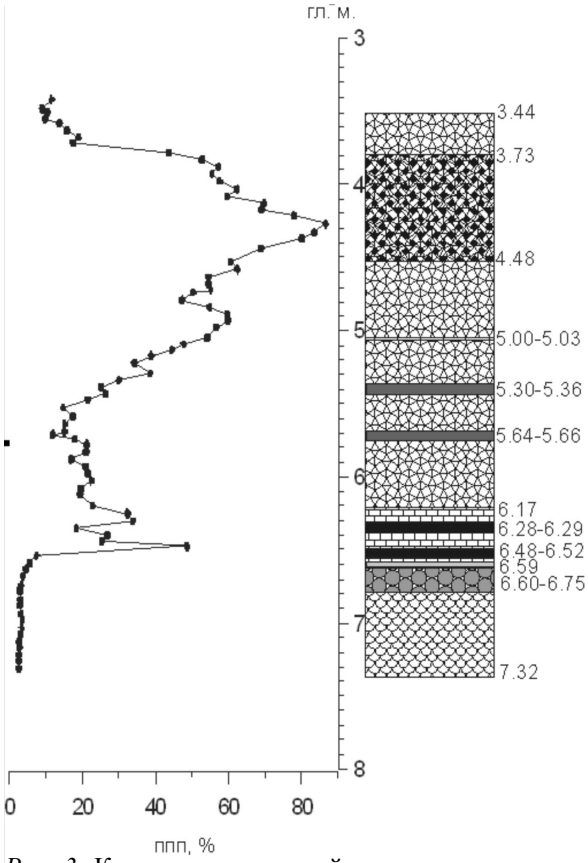


Рис. 3. Корреляция значений потери при прокаливании и литологических слоев колонки донных отложений оз. Глубокого по результатам 2011 г.

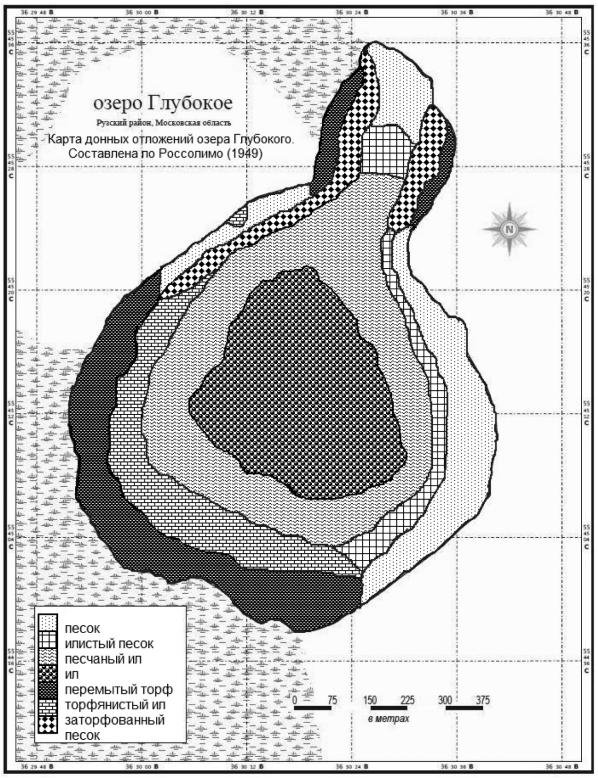


Рис. 4. Карта-схема распределения органического вещества в поверхностном слое осадков с точками, соответствующим графикам на рис. 2. Составлена на основе анализа всех имеющихся данных

Начинается отложение темно-серой более влажной слабоопесчаненой глины. Появляются органогенные прослои и единичные древесные макроостатки. Следующий небольшой горизонт 6,45–6,52 м выделяется по резкому пику процентного содержания органического вещества, достигающего 46–48,6 %. Этот горизонт соответствует выделенному по цвету черному органогенному прослою. Далее значения ППП снижаются в два раза по сравнению с предыдущим небольшим прослоем, но если говорить об общей динамике, то увеличение содержания органического вещества продолжается. Для толщи илов в интервале 5,15–6,45 м значения средние по разрезу и составляют 16–33,6 %. В верхней части выделенного интервала на глубине 5,15–5,30 м значения возрастают до 39 %. Это увеличение фиксируется сразу после верхнего горизонта скопления створок моллюсков. В следующем интервале 3,73–5,15 м отмечены максимальные значения по разрезу 43,7–80,6 %. В этот период идет накопление бурых органогенных илов с большим количеством макроостатков, причем наиболее высокие проценты ППП соответствуют более темным прослоям, выделенным при литологическом описании. В верхнем горизонте бурых органогенных илов на глубине 3,44–3,73 м содержание органических веществ вновь начинает снижаться. Снижение идет постепенно с 18,7–17 % до 8,8 %. Значения потери при прокаливании, отмеченные нами в верхней части колонки донных отложений (рис. 2, 1) на глу-

бине 3,44–3,58 м, где отмечен опесчаненый прослой, соответствуют значениям 8,1–14,3 % и примерно равны рассчитанным Россолимо для современного заиленного песка. Именно такой тип отложений отмечен для поверхностного слоя в точке отбора длинной колонки.

Проанализировав все данные по содержанию органического вещества в донных отложениях оз. Глубокого, учитывая все приведенные данные, мы смогли схематично показать распределение органического вещества в поверхностном слое осадков озера (рис. 4). Схема составлена по данным Л.Л. Россолимо, М.В. Мартыновой и собственным данным.

В результате проведенного исследования получены данные по содержанию и распределению органического вещества в донных отложениях оз. Глубокого. Впервые проведенные исследования по изменению содержания органического вещества в озере за весь период голоцена позволили проанализировать динамику органического вещества. Комплексное палеолимнологическое исследование позволяет объяснить причины выявленных изменений.

Авторы выражают благодарность профессору, д.б.н. Николаю Николаевичу Смирнову, всем коллегам ИНОЗ РАН (Санкт-Петербург), ИПЭЭ РАН (Москва), Нижегородской лаборатории ФГНУ ГосНИОРХ и Института геологии Польской академии наук (Варшава), принимавшим участие в совместных экспедиционных и аналитических работах, а также сотрудникам Гидробиологической станции на оз. Глубоком.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-04-01568-а «Эволюция озерных экосистем средней полосы России в голоцене».

Литература

Жуховицкая А.А. Основные химические компоненты // Общие закономерности возникновения и развития озер. Методы изучения истории озер. Л.: Наука, 1986. С. 94–101.

Мартынова М.В. Донные отложения как составляющая лимнических экосистем. М.: Наука, 2010. 243 с.

Россолимо Л.Л. Некоторые черты из прошлого Глубокого озера // Вопросы голоцена. Вильнюс, 1961. С. 285–307.

Сапелко Т.В., Кузнецов Д.Д., Харитончук А.Ю. Предварительные результаты палеолимнологического исследования озера Глубокого (Московская область) // Материалы XI Междунар. семинара «Геология, геоэкология, эволюционная география». СПб., 2011. С. 115–119.

Щербаков А.П. Озеро Глубокое. Гидробиологический очерк. М., 1967. 380 с.

СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПОКАЗАТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДЕ РЕКИ ТВЕРЦЫ

А.Б. Комиссаров
Институт водных проблем РАН, Москва
e-mail: Aleco1@inbox.ru

Р. Тверца – приток первого порядка Иваньковского водохранилища, впадает в него с левого берега в пределах г. Твери. Длина водотока – 188 км, площадь водосбора – 6 510 км^2, средний расход – 55 м^3/с [Волга…, 1978]. Имеет один значительный приток по левому берегу (р. Осуга) и несколько меньших по правому (реки Логовежь, Малица и Кава), а также большое количество ручьев и рек по обоим берегам. Доля р. Тверцы в питании Иваньковского водохранилища оценивается в 24 % [Григорьева и др., 2000].

По своему химическому составу вода р. Тверцы относится к гидрокарбонатному классу кальциевой группы [Алекин, 1970].

Современным истоком реки принято считать Вышневолоцкое водохранилище (через Ново-Тверецкий канал), поскольку ее истоки на территории г. Вышнего Волочка были осушены и застроены городскими кварталами. Нижний участок реки испытывает на себе влияние подпора Иваньковского водохранилища, который распространяется при НПУ на 9 км вверх от устья р. Тверцы [Волга…, 1978; Григорьева и др., 2000]. Течение реки условно делится на верхнее (створы Обрадово и Выдропужск), среднее (створы Паника и Медное) и нижнее (Тверь, устьевой участок) (рис.).

Пробы воды в р. Тверце отбирались в 2010–2011 гг. ежемесячно с марта по октябрь в следующих створах: 1 – д. Обрадово, 2 – п. Выдропужск, 3 – д. Паника, 4 – с. Медное, 5 – г. Тверь (см. рис.).

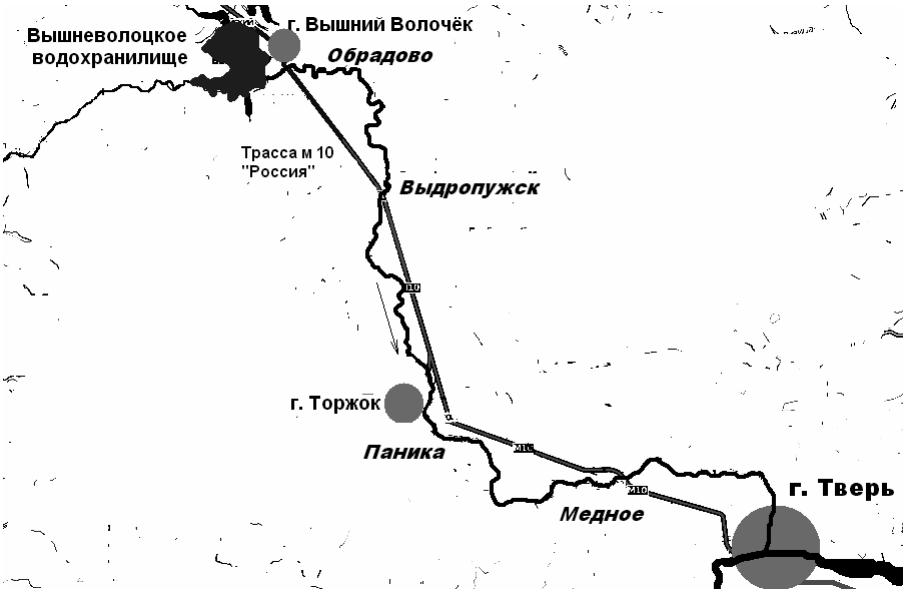


Схема р. Тверцы с обозначением створов

Минеральные соединения азота определялись по стандартным аттестованным методикам [ПНД Ф 14.1:2.1-95; ПНД Ф 14.1:2.4-95] с последующим пересчетом концентраций в мгN/л.

Содержание аммонийного азота ($N\text{-}NH_4^+$) в воде р. Тверцы в зимнюю межень 2010 г. не изменялось от истока к устью и составляло 0,21 мгN/л. В период половодья 2010 г. содержание $N\text{-}NH_4^+$ практически не отличалось от его концентрации в зимнюю межень и варьировало от 0,28 мгN/л в истоке (створ Обрадово) до 0,18 мгN/л в устье (створ Тверь) и составляло в среднем 0,20 мгN/л. После половодья произошло некоторое уменьшение концентрации $N\text{-}NH_4^+$ практически по всем створам – от 0,21 мгN/л в истоке до 0,17 мгN/л в устье, а в среднем концентрация составляла 0,18 мгN/л. В летнюю межень 2010 г. содержание $N\text{-}NH_4^+$ в истоке р. Тверцы увеличилось до 0,37 мгN/л, однако далее по створам происходило постепенное уменьшение содержания $N\text{-}NH_4^+$ до 0,10 мгN/л в устье. Максимальные концентрации $N\text{-}NH_4^+$ в воде р. Тверцы в 2010 г. наблюдались в сентябре в истоке – 0,61 мгN/л, далее по створам происходило постепенное уменьшение концентраций и в устье реки она составляла 0,40 мгN/л. В октябре 2010 г. произошло снижение концентраций $N\text{-}NH_4^+$, но эти значения в целом были выше, чем в летнюю межень и изменялись от 0,34 мгN/л в истоке до 0,27 мгN/л в устье.

В 2011 г. содержание аммонийного азота в воде р. Тверцы было в целом выше, чем в 2010 г., за исключением периода зимней межени, тогда в истоке его концентрация составляла 0,13 мгN/л, и далее к устью она увеличивалась до 0,19 мгN/л. В период половодья содержание $N\text{-}NH_4^+$ резко увеличилось и составляло 0,48 мгN/л в верхнем течении (створы Обрадово и Выдропужск), 0,34 мгN/л в среднем течении (Паника и Медное) и 0,14 мгN/л в устье (Тверь). После половодья содержание $N\text{-}NH_4^+$ оставалось на высоком уровне и мало изменялось от створа к створу – от 0,46 мгN/л в истоке до 0,35 мгN/л в среднем течении и 0,44 мгN/л в устье. В летнюю межень 2011 г. содержание $N\text{-}NH_4^+$ незначительно снизилось в верхнем и среднем течении – 0,31–0,34 мгN/л и 0,27–0,30 мгN/л соответственно, а в устье упало до 0,16 мгN/л. В сентябре содержание $N\text{-}NH_4^+$ мало отличалось от его концентраций в летнюю межень, изменяясь в целом в истоке от 0,30 мгN/л до 0,15 мгN/л в устье. В октябре наблюдалось некоторое снижение концентрации $N\text{-}NH_4^+$ в истоке (0,26 мгN/л) и увеличение в устье (0,30 мгN/л) по сравнению с сентябрем.

Содержание нитратного азота ($N\text{-}NO_3^-$) в воде р. Тверцы в зимнюю межень 2010 г. увеличивалось от истока к устью от 0,50 мгN/л до 0,78 мгN/л соответственно. В период половодья 2010 г. наблюдалось уменьшение содержания $N\text{-}NO_3^-$ по сравнению с периодом зимней межени и изменя-

лось от 0,38 мгN/л в истоке до 0,52 мгN/л в устье. После половодья произошло снижение концентраций $N\text{-}NO_3^-$ в воде р. Тверцы, но наблюдалось некоторое увеличение содержания $N\text{-}NO_3^-$ от истока, от 0,17 мгN/л к устью, до 0,30 мгN/л. В летнюю межень 2010 г. содержание $N\text{-}NO_3^-$ в верхнем течении р. Тверцы незначительно снизилось, до 0,16 мгN/л в верхнем течении и до 0,08 мгN/л в устье. В сентябре 2010 г. содержание $N\text{-}NO_3^-$ в верхнем и среднем течении р. Тверцы несколько возросло по сравнению с периодом летней межени, до 0,20–0,34 мгN/л и 0,43–0,47 мгN/л соответственно, однако упало в устье до 0,22 мгN/л. В октябре 2010 г. содержание $N\text{-}NO_3^-$ в верхнем течении р. Тверцы упало по сравнению с сентябрем до 0,16–0,29 мгN/л, однако резко возросло в среднем течении до 0,63–0,70 мгN/л и устье до 0,59 мгN/л.

Содержание нитратного азота в воде р. Тверцы в зимнюю межень 2011 г. было незначительно ниже, чем в аналогичный период 2010 г. – оно изменялось от 0,36 мгN/л в истоке до 0,56 мгN/л в устье. В период половодья 2011 г. содержание $N\text{-}NO_3^-$ увеличилось и было значительно выше концентраций в период половодья 2010 г., увеличиваясь в целом от истока от 0,75 мгN/л до устья до 1,18 мгN/л. После половодья содержание $N\text{-}NO_3^-$ в воде р. Тверцы, как и в 2010 г., резко упало, увеличиваясь также от истока от 0,18 мгN/л (незначительно выше, чем в 2010 г.) до устья до 0,25 мгN/л (незначительно ниже, чем в 2010 г.). В летнюю межень 2011 г. содержание $N\text{-}NO_3^-$ в верхнем течении р. Тверцы упало до 0,11–0,14 мгN/л (несколько ниже, чем в аналогичный период 2010 г.), но возросло в среднем течении до 0,25–0,27 мгN/л и устье до 0,19 мгN/л (несколько выше, чем в 2010 г.). В сентябре содержание $N\text{-}NO_3^-$ упало по сравнению с периодом летней межени до 0,07 в истоке, но осталось на прежнем уровне в среднем течении и устье – 0,25–0,27 мгN/л (значительно ниже, чем в 2010 г.). В октябре содержание $N\text{-}NO_3^-$ в верхнем течении р. Тверцы по сравнению с сентябрем возросло до 0,16 в верхнем течении мгN/л (практически, как и в 2010 г.) до 0,36 мгN/л в среднем течении и устье (несколько ниже, чем в 2010 г.).

Содержание минеральных форм фосфора определялось по стандартным методикам [ПНД Ф 14.1:2.112-97; РД 52.24.382-2006] с последующим пересчетом в формы минерального и общего содержания фосфора мгР/л.

Содержание минерального фосфора ($P_{мин}$) в воде р. Тверцы в зимнюю межень 2010 г. постепенно увеличивалось от истока от 23 мкг/л до устья до 29 мкг/л. В период половодья 2010 г. содержание $P_{мин}$ упало, изменяясь в целом от 12–11 мкг/л в верхнем течении до 14–8 мкг/л в среднем течении и, увеличиваясь, до 20 мкг/л в устье. После половодья содержание $P_{мин}$ в верхнем течении незначительно упало по сравнению с периодом половодья, до 5–10 мк/л, однако далее по створам наблюдалось увеличение содержания $P_{мин}$ до 18–20 мкг/л в среднем течении и до 25 мкг/л в устье. В период летней межени 2010 г. произошло резкое снижение концентраций $P_{мин}$ по всей длине р. Тверцы в общем до 4–1 мкг/л. В сентябре 2010 г. содержание $P_{мин}$ резко увеличилось и изменялось в целом от 16–14 мкг/л в верхнем течении до 15–7 мкг/л в среднем течении и, падая, до 11 мкг/л в устье. В октябре 2010 г. в целом содержание $P_{мин}$ в воде р. Тверцы было незначительно выше, чем в сентябре – 16–15 мкг/л в среднем течении и устье, однако в истоке этот показатель был ниже – 7 мкг/л.

Содержание минерального фосфора в воде р. Тверцы в 2011 г. было в общем значительно выше, чем в 2010 г., за исключением зимней межени и периода после половодья. В зимнюю межень 2011 г. содержание $P_{мин}$ в верхнем течении р. Тверцы было незначительно ниже, чем в аналогичный период 2010 г. – 0,17–0,22 мкг/л, однако в устье этот показатель был выше – 0,34 мкг/л. В половодье 2011 г. произошло снижение концентрации $P_{мин}$ в истоке до 10 мкг/л (незначительно ниже, чем в 2010 г.) и резкое увеличение содержания $P_{мин}$ в среднем течении и устье – 22–30 мкг/л и 42 мкг/л соответственно (значительно выше, чем в 2010 г.). В период после половодья произошло резкое снижение содержания $P_{мин}$ до 1 мкг/л в истоке и до 6–11 мкг/л в среднем течении и устье. В летнюю межень 2011 г. содержание $P_{мин}$ незначительно увеличилось по сравнению с периодом после половодья, и также этот показатель был значительно выше, чем в летнюю межень 2010 г. – 10 мкг/л в верхнем течении и 10–12 мкг/л в среднем течении и устье. В сентябре в воде р. Тверцы произошло увеличение концентраций $P_{мин}$ практически во всех створах в целом до 20–23 мкг/л, за исключением истока – здесь содержание $P_{мин}$ не изменилось (10 мкг/л). В октябре 2011 г. наблюдались самые высокие концентрации

$P_{мин}$ в воде р. Тверцы во всех створах – в истоке было 141 мкг/л, далее в верхнем течении (створ Обрадово) – 247 мкг/л, затем резкое снижение до 41–38 мкг/л в среднем течении и до 32 мкг/л в устье.

Содержание общего фосфора ($P_{общ}$) в воде р. Тверцы в зимнюю межень 2010 г. в целом увеличивалось от истока от 48 мкг/л к устью до 55 мкг/л. В период половодья 2010 г. произошло некоторое увеличение содержания $P_{общ}$ до 59–48 мкг/л в среднем течении и 64 мкг/л в устье. После половодья также наблюдалось некоторое увеличение концентраций $P_{общ}$ по всем створам до 57–69 мкг/л в верхнем течении и 98 мкг/л в устье. В летнюю межень 2010 г. произошло снижение концентраций $P_{общ}$ по сравнению с периодом после половодья до 43–49 мкг/л в верхнем течении и 48 мкг/л в устье. В сентябре 2010 г. в верхнем течении р. Тверцы содержание $P_{общ}$ несколько увеличилось в истоке до 50 мкг/л, и далее по течению этот показатель уменьшался до 40–32 мкг/л в среднем течении и 28 мкг/л в устье. В октябре 2010 г. происходило дальнейшее снижение концентраций $P_{общ}$ во всех створах, в целом незначительно увеличиваясь от истока от 17 мкг/л к устью до 21 мкг/л.

В зимнюю межень 2011 г. содержание общего фосфора в воде р. Тверцы мало отличалось от такового в зимнюю межень 2010 г. В верхнем течении этот показатель был 48–52 мкг/л, в устье – 76 мкг/л (незначительно выше, чем в 2010 г.). В период половодья 2011 г. содержание $P_{общ}$ в воде р. Тверцы в общем несколько упало по сравнению с периодом зимней межени, однако это в целом выше, чем в 2010 г. – от истока к устью содержание $P_{общ}$ постепенно увеличивалось от 40 мкг/л до 72 мкг/л. После половодья произошло уменьшение содержания $P_{общ}$ до 32 мкг/л в истоке (значительно меньше, чем в 2010 г.) и 58 мкг/л в устье (также значительно меньше, чем в 2010 г.). В период летней межени 2011 г. произошло резкое снижение содержания $P_{общ}$ до 11–20 мкг/л в верхнем и среднем течении (значительно ниже, чем в 2010 г.) и резкое увеличение до 61 мкг/л в устье (несколько выше, чем в 2010 г.). В сентябре 2011 г. содержание $P_{общ}$ в воде р. Тверцы увеличилось по сравнению с периодом летней межени 2011 г. – 30–32 мкг/л в верхнем течении, затем увеличение до 42 мкг/л в среднем течении и снижение до 31 мкг/л в устье (в целом это несколько ниже концентраций в аналогичный период 2010 г.). В октябре 2011 г. в воде р. Тверцы наблюдались максимальные концентрации $P_{общ}$ – 230 мкг/л в истоке, 252 мкг/л в верхнем течении (створ Выдропужск), далее снижение до 65–62 мкг/л в среднем течении и 60 мкг/л в устье.

Цветность воды определялась по ГОСТу 3351074.

В целом вода р. Тверцы характеризуется высокими показателями цветности, поскольку значительная часть водосбора реки расположена в пределах болотных массивов, из которых многочисленные притоки приносят в Тверцу значительные количества органического материала различной природы.

Зимняя межень р. Тверцы в 2010 и 2011 гг. характеризовалась высокими значениями цветности. В период половодья и после половодья наблюдались максимальные значения цветности воды. К летней межени цветность падала, и осенью наблюдались минимальные значения цветности воды р. Тверцы (табл. 1).

Таблица 1

Значения цветности воды р. Тверцы по сезонам 2010–2011 гг., град.

	Обрадово	Выдропужск	Паника	Медное	Тверь
Зима	117/97	127/107	–	–	86/89
Половодье	172/119	188/125	143/100	148/104	153/132
После половодья	134/157	179/167	156/157	152/158	154/157
Лето	94/111	98/94	69/82	63/85	60/79
Осень	77/66	78/61	50/53	43/57	43/65

Перманганатная окисляемость определялась по стандартной методике [ПНД Ф 14.1:2:4.154-99].

2011 г. характеризовался более высокими значениями перманганатной окисляемости (ПО) по сравнению с 2010 г. (табл. 2). Однако в период зимней межени более высокие значения ПО регистрировались в 2010 г. В целом высокие ПО воды в р. Тверце были характерны для верхнего течения, постепенно к устью реки ПО воды падала (табл. 3).

Таблица 2

Среднегодовые значения ПО воды р. Тверцы по створам, мгО/л

	Обрадово	Выдропужск	Паника	Медное	Тверь
2010	16,8	16,7	14,6	12,9	13,9
2011	19,3	19,6	18,1	18,1	16,7

Таблица 3

Изменение значений ПО в створах р. Тверцы по сезонам 2010–2011 гг., мгО/л

	Обрадово	Выдропужск	Паника	Медное	Тверь
Зима	22,0/13,0	24,0/12,1	–	–	19,2/12,0
Половодье	20,4/19,1	20,3/22,0	17,0/16,8	19,0/17,2	17,3/17,9
После половодья	19,8/23,0	23,2/23,3	22,0/20,6	20,2/19,7	22,7/18,0
Лето	14,0/20,8	11,0/19,9	9,2/19,9	8,9/19,2	8,2/19,2
Осень	12,0/17,3	12,0/19,2	9,4/18,0	7,7/18,0	7,1/17,8

Биохимическое потребление кислорода за пять суток ($БПК_5$) определялось по стандартной методике [ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97].

Таблица 4

Среднегодовые значения $БПК_5$ по створам, мгO_2/л

	Обрадово	Выдропужск	Паника	Медное	Тверь
2010	2,1	1,8	1,9	2,3	1,7
2011	1,7	2,1	1,6	1,5	1,2

Таблица 5

Изменение значений $БПК_5$ в створах р. Тверцы по сезонам 2010–2011 гг., мгO_2/л

	Обрадово	Выдропужск	Паника	Медное	Тверь
Зима	1,1/1,2	1,7/1,2	–	–	1,1/0,8
Половодье	2,2/1,6	1,7/1,0	1,5/1,5	2,1/1,3	1,4/1,0
После половодья	2,2/2,2	1,7/4,7	1,6/1,4	1,2/1,9	1,2/1,5
Лето	4,8/2,1	3,8/2,4	4,3/1,7	6,5/1,1	4,7/1,8
Осень	1,2/1,6	1,1/1,5	1,0/1,7	0,8/1,5	1,0/1,1

2010 г. характеризовался более высокими значениями $БПК_5$ по сравнению с 2011 г. (табл. 4). Максимальные значения $БПК_5$ были зарегистрированы в воде р. Тверцы в летнюю межень 2010 г., в период аномальный жары, установившейся на территории Европейской части России, минимальные – осень 2010 г. (табл. 5).

Литература

Алекин О.А. Общая гидрология. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 413 с.

Волга и ее жизнь. Л.: Наука, 1978. 350 с.

Григорьева И.Л., Ланцова И.В., Тулякова Г.В. Геоэкология Иваньковского водохранилища и его водосбора. Конаково: Изд. Дом «Булат», 2000. 248 с.

ПНД Ф 14.1:2.1-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. М., 1995 (изд. 2004 г.). 22 с.

ПНД Ф 14.1:2.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массо-

вой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. М., 1995 (изд. 2011 г.). 16 с.

ПНД Ф 14.1:2.112-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой. М., 1997 (изд. 2011 г.). 15 с.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней ($БПК_{полн.}$) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М., 1997 (изд. 2004 г.). 37 с.

ПНД Ф 14.1:2:4.154-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом. М., 1999 (изд. 2011 г.). 14 с.

РД 52.24.382-2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. Ростов-на-Дону, 2006. 28 с.

ДИНАМИКА БИОМАССЫ ФИТОПЛАНКТОНА В МАЛЫХ ВОДОЕМАХ г. ПЕТРОЗАВОДСКА

Ю.Л. Сластина[1], С.Ф. Комулайнен[2]
[1] Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: jls@inbox.ru
[2] Институт биологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: komsf@mail.ru

Биомасса фитопланктонного сообщества определяет продуктивность водоема, является одной из основных составляющих автохтонного органического вещества, главным образом лабильного, особенно в тех водоемах, где продукция макрофитных и перифитонных сообществ снижена. В связи с этим необходимо установить закономерности динамики биомассы разнотипных водоемов.

В черте г. Петрозаводска находится ряд малоизученных озер, значительно различающихся по гидрологическим и гидрохимическим показателям. Городские водоемы испытывают влияние хозяйственно-бытовых стоков и рекреационную нагрузку. Характерной особенностью гидрохимического режима этих озер является широкий диапазон изменчивости величины pH (от 5,2 до 7,9) и цветности (от 50 до 406 град. Co-Pt шкалы), разный уровень трофности их вод (от олиго- до мезоевтрофных). Указанные различия позволяют предположить, что такое разнообразие гидролого-гидрохимических и экологических условий среды обитания определит структурные особенности фитопланктона.

Таблица 1

Морфометрические и гидрохимические показатели изученных озер в 2009–2011 гг.

	Карьер	Ламба	Четырех-верстное
Длина озера (км)	0,58	0,24	0,6
Площадь зеркала озера (км^2)	0,14	0,01	0,12
Макс. ширина (км)	0,34	0,07	0,23
Макс. глубина (м)	13,0	5,2	4,6
Ср. глубина (м)	6,7	3,4	3,2
$P_{общ}$, мкг/л	10	68	46
NO^{-3}, мгN/л	0,03	0,04	0,10
$N_{общ}$, мг/л	0,5	0,7	0,7
Электропроводность, MSm/cm	300	124	196
Цветность град., Co-Pt шкалы	50	100	80
pH	8,0	7,0	7,5

Район исследования расположен в подзоне средней тайги, что предполагает невысокую температуру воды. Безледный период длится в среднем 150–160 дней.

Оз. Ламба относится к типичному для Фенноскандии типу небольших лесных озер, часто без видимого стока, для которых характерны пониженные значения pH и высокое содержание гумуса, повышенная минерализация (табл. 1). Берега низкие, заболоченные, со сплавинами [Потахин, 2011].

Оз. Четырехверстное является реликтовым водоемом, имеет глубоководные участки в центральной и северной частях. Из озера вытекает ручей, соединяющий его с Онежским оз. Долговременное использование водоема для нужд валяльного комбината, а также наличие рекреационных стоков и особенностей почвообразующих пород обусловили

загрязнение донных отложений тяжелыми металлами (в частности, превышение ПДК по As до 20) [Крутских, Кричевцова, 2011].

Оз. Карьер Каменный заметно отличается от двух первых озер [Старцев, Коваленко, 1989]. На его месте до 1980 г. находилась открытая горная выработка площадью 27 га и глубиной до 45 м. После прекращения добычи камня образовался водоем глубиной до 13 м. Отличается очень высокой для Карелии минерализацией – до 410 мксм/см, низкой гумусностью (< 50 град. Co-Pt шкала), pH 7,9, биогенные элементы находятся в сходных концентрациях во всех трех водоемах (см. табл. 1). Во всех озерах преобладающая форма азота – органический азот.

Сезонная динамика химического состава в озерах специфична. В оз. Карьер Каменный химический состав воды в течение зимы практически не изменяется. В оз. Четырехверстном отмечено незначительное повышение содержания фосфора, снижение pH и цветности. В оз. Ламба с ноября по апрель концентрация фосфора и электропроводность снижается более чем в два раза.

Городские водоемы изучались с 2009 по 2010 гг. ежемесячно. Параллельно отбирался материал для гидрохимического анализа, данные которого предоставлены лабораторией гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН.

Пробы фитопланктона отбирали 2-литровым батометром Руттнера, фиксировали 40 % формалином, концентрировали методом прямой фильтрации на мембранные фильтры с диаметром пор 0,8–1,1 мкм согласно стандартным методикам [Руководство..., 1992]. Подсчет водорослей проводили на световом микроскопе Olympus CX при увеличении 20x, 40x, в камере Нажотта 0,02 мл. Биомассу определяли исходя из индивидуальных объемов клеток, вычисленных по геометрическим фигурам [Унифицированные методы…, 1976].

В городских водоемах доминирующей по численности и биомассе во все сезоны наблюдения в оз. Четырехверстном была диатомовая водоросль *Fragilaria crotonensis*, также обильно вегетировали эвгленовые *Trachelomonas volvocina*, *Trachelomonas planctonica*, синезеленые – *Oscillatoria agardhii.* В оз. Карьер Каменный – *Microcistis viridis, Aulacoseira islandica, Asterionella formosa, Stephanodiscus astrea, Tabellaria flocculosa.* В высокоцветном оз. Ламба круглогодично доминировали подвижные миксотрофы *Ceratium hirundinella*, а также представители р. *Euglena*, эвгленовые *Trachelomonas volvocinum* (табл. 2).

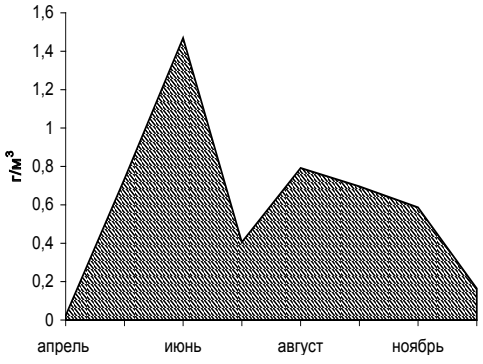
Таблица 2

Структура доминирующего комплекса и биомасса фитопланктона малых озер г. Петрозаводска

Озера	Биомасса, г/м^3	Доминирующие виды
Ламба	1,03 ± 0,08	*Ceratium hirundinella, Trachelomonas volvocina*
Карьер	0,75 ± 0,15	*Aulacoseira islandica, Asterionella formosa, Stephanodiscus astraea, Tabellaria flocculosa*
Четырехверстное	1,96 ± 0,45	*Gloeocapsa limnetica, Pediastrum boryanum, Asterionella formosa, Fragilaria crotonensis*

Для сезонной динамики биомассы фитопланктона исследованных водоемов характерны два максимума биомассы – слабый в весенний период и основной в летне-осенний. Весенний пик биомассы планктона связан с вегетацией *Peridinium aciculiferum* и *Aulacoseira islandica*, осенью преобладают диатомовые *A. islandica, Tabellaria fenestrata, Elakatothrix gelatinosa* и представители рода *Cyclotella.* Биомасса фитопланктона городских озер была максимальной в августе за счет обильной вегетации зеленых и синезеленых, в Карьере Каменном в этот период до 80 % биомассы создается мелкоклеточной цианобактерией *Microcystis viridas*. В Ламбе более 50 % биомассы образовано фитофлагелятой *Ceratium hirundinella*. Осенью значительный вклад как по численности, так и по биомассе принадлежит диатомовому планктону – *Synedra ulna, Diatoma elongatum*. В зимний подледный период значение численностей водорослей нижнего слоя льда были выше, чем в воде, в 1,5 раза (54 тыс. кл/л), значения биомасс были примерно одинаковыми. Зимой в верхнем слое воды часто встречались мелкоклеточные представители золотистых водорослей – несколько видов р. Kephyrion, зеленых холодолюбивых р. Koliella. В ранневесенний период облик фитопланктона определяли также цианобактерии (65 % биомассы), с существенным вкладом диатомовых (26 % биомассы) и эвгленовых (7 % биомассы).

Сезонная динамика фитопланктона оз. Четырехверстного характеризуется одновершинной кривой с максимумом вегетации водорослей в летний период как по численности, так и по биомассе (рис.). Значения численности в летний период достигали величины 2 900 тыс. кл/л за счет обильного развития цианобактерий р. *Oscillatoria.* Максимальная биомасса достигала величины 1,5 мг/л, основной вклад в ее формирование вносила диатомовая *Fragilaria crotonensis* (до 40 %), которая является галофилом, имеет положительную реакцию на незначительное повышение солей. Наибольшее видовое разнообразие цианобактерий наблюдалось в июле – августе, в период максимального прогрева воды. Осенью доминантами становятся диатомовые водоросли *Synedra ulna, Diatoma elongatum,* уступая к зиме снова *Fragilaria crotonensis, Oscillatoria agardhii.* В ранневесенний период облик фитопланктона также определяли цианобактерии и диатомовые.



Динамика биомассы оз. Четырехверстного

Биомасса фитопланктона в исследованных водоемах варьировала в широких пределах – от 0,1 мг/м^3 в зимнем планктоне озер до 2,5 г/м^3 в период активной вегетации. Наибольшую роль в общей биомассе играют представители диатомовых из родов *Aulacoseira, Tabellaria, Asterionella, Synedra;* зеленых – *Scenedesmus, Pandorina*; динофитовых – *Ceratium, Peridinium*; криптофитовых – *Cryptomonas*; золотистых – *Dinobryon*. Среднесезонная биомасса среди изучаемых озер была максимальной в оз. Четырехверстном и составила 1,96 ± 0,45 г/м^3. В результате проведенного исследования выяснилось, что ход сезонной динамики фитопланктона в нем соответствует состоянию евтрофного водоема [Трифонова, 1990]. Минимальная среднесезонная биомасса продуцируется в олиготрофном оз. Карьер, она составляет 0,75 ± 0,15 (см. табл. 2). В оз. Ламба среднесезонная биомасса тоже невелика, но по содержанию биогенов водоем можно отнести к мезотрофному типу (см. табл. 1, 2). По видовому составу и уровню биомассы планктонных водорослей озера Четырехверстное и Ламба относятся к мезотрофному типу, а Карьер Каменный – к олигомезотрофному. Это согласуется с классификациями по содержанию биомассы фитопланктона и биогенных элементов [Лозовик, 2006; Китаев, 2007].

Литература

Китаев С.П. Основы общей лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 395 с.

Крутских Н.В., Кричевцова М.В. Эколого-геохимическая оценка состояния донных отложений оз. Четырехверстного // Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана. Материалы IV Школы-конференции молодых ученых с междунар. участием (26–28 августа 2011 г.). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. С. 59–64.

Лозовик П.А., Шкиперова О.Ф., Зобков М.Б., Платонов А.В. Геохимические особенности поверхностных вод Карелии и их классификация по химическим показателям // Труды Карельского НЦ РАН. Петрозаводск, 2006. Вып. 9. С. 130–143.

Потахин М.С. Морфологические особенности водоемов г. Петрозаводска // Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана. Материалы IV Школы-конференции молодых ученых с междунар. участием (26–28 августа 2011 г.). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. С. 180–183.

Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / Под ред. В.А. Абакумова. СПб.: Гидрометеоиздат, 1992. С. 164–173.

Старцев Н.С., Коваленко В.Н. Режим искусственного водоема в Петрозаводске // Исследование водных ресурсов Карелии: Операт.-информац. материалы. Петрозаводск, 1989. С. 37–41.

Трифонова И.С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона. Л.: Наука, 1990. 184 с.

Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 3. Методы биологического анализа вод. М.: СЭВ, 1976. 185 с.

ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОЗЕРАХ ВАЛААМСКОГО АРХИПЕЛАГА

Е.Ю. Воякина
Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности
Российской академии наук (НИЦЭБ РАН), Санкт-Петербург
e-mail: katerina-voyakina@rambler.ru

Структурные и продукционные показатели фитопланктона широко используются для индикации состояния водных экосистем. Скорость продуцирования органического вещества имеет свою специфику в водоемах гумидной зоны, к которым и относятся озера о. Валаам. Данные по первичной продукции широко используют для оценки трофического статуса водоема, степени эвтрофирования и качества природных вод.

Валаамский архипелаг расположен в северной ультропрофундальной зоне Ладожского озера, наименее подверженной влиянию вод притоков. Площадь архипелага – 36 км^2, он включает более 50 островов. Работа проводилась на 11 малых озерах о. Валаам, сохраняющих естественный режим функционирования.

Озера различаются по происхождению, морфометрическим и гидрохимическим параметрам. Площади исследованных озер варьировали от 0,3 до 80,5 га, максимальные глубины от 1,7 до 19,0 м. Для озер о. Валаам был выявлен широкий диапазон ряда лимнологических параметров, таких как прозрачность, активная реакция среды, содержание общего органического вещества. Максимальные градиенты были отмечены для pH и цветности (табл.). Среди биогенных элементов наибольшие диапазоны значений были отмечены для минерального фосфора (0,001–1,524 мг/л, среднее значение 0,045 мг/л) и аммонийного азота (0,24–10,62 мг/л, среднее значение 1,42 мг/л). Максимальные значения этих показателей наблюдались в придонных слоях стратифицированных озер с устойчивым гиполимнионом в течение всего года.

Лимнологические параметры озер Валаамского архипелага, 1997–2011 гг.

Озеро	S, км^2	$h_{макс}$,м	SD, м	pH	Электропроводность, мкСм/см	Цветность, град. Cr-Co шкалы	ПО, мгО/л
Сисяярви	0,805	19,0	2,0–4,6	6,9–8,5	63–128	40–60	10,8–16,7
Игуменское	0,022	8,0	1,2–2,8	6,5–7,5	28–52	55–90	11,8–28,6
Черное	0,008	8,5	1,4–2,6	6,4–7,5	29–52	60–90	8,0–28,2
Оссиево	0,003	2,1	0,9–1,4	5,6–7,1	48–58	60–110	7,0–26,9
Лещевое	0,240	7,5	0,5–1,7	6,4–8,2	44–56	55–94	16,0–47,6
Крестовое	0,014	2,1	0,7–1,7	7,3–8,6	32–50	80 –212	29,1–53,5
Антониевское	0,028	3,5	0,5–1,7	5,5–7,5	23–34	150–275	22,0–58,2
Симняховское	0,019	2,1	0,3–1,2	5,2–6,5	26–33	97–172	24,3–45,4
Витальевское	0,005	1,7	0,5–1,1	6,2–7,1	36–63	130–223	21,1–44,0
Никоновское	0,011	4,0	0,3–1,2	5,8–7,6	55–63	90–260	20,1–42,9
Германовское	0,010	3,5	0,4–1,1	4,0–5,9	30–36	92–296	17,4–42,5

Примечание. S – площадь озера, км^2; $h_{макс}$ – максимальная глубина, м; SD – прозрачность по белому диску, м; ПО – перманганатная окисляемость, мгО/л.

Целью работы было проанализировать сезонную и межгодовую динамику структурных и функциональных показателей фитопланктона и выявить факторы, влияющие на степень их варьирования в разнотипных озерах Валаамского архипелага.

Первичная продукция и деструкция определялись параллельно отбору проб фитопланктона ежемесячно в июне – сентябре 1998–2011 гг. Подробное исследование скорости фотосинтеза и деструкции в малых озерах о. Валаам было начато в 1998 г. Первичную продукцию и деструкцию определяли скляночным методом в кислородной модификации [Бульон, 1987; Алимов, 1989]. Измерения проводили непосредственно в водоеме на мониторинговых станциях с максимальной глубиной. Кислородные

склянки экспонировались от поверхности до дна на горизонтах прозрачности в течение 24 часов [Бульон, 1987]. Интегральные пробы фитопланктона отбирали батометром через 0,5–1,0 м в зависимости от глубины станции, фиксировали кислым раствором Люголя. Параллельно отбору проб проводили исследования основных лимнологических параметров. Определение гидрохимических параметров, в том числе биогенных элементов, проводили общепринятыми методами [Алекин и др., 1973].

Для всех изученных озер Валаамского архипелага за период исследований были рассчитаны индексы трофического состояния (ИТС Карлсона) по формуле, предложенной В.В. Бульоном [Бульон, 1987].

Большинство озер относятся к мезотрофным водоемам с чертами эвтрофии (ИТС 60–68). К мезотрофным озерам (ИТС 55–59) относятся как значительное по площади проточное оз. Сисяярви, так и малые озера с заболоченным водосбором (Германовское, Антониевское и Симянховское).

Несмотря на то, что большинство озер имеет сходный трофический статус, структура фитопланктона существенно варьировала от озера к озеру. В фитопланктоне озер Валаамского архипелага было обнаружено 306 видов, разновидностей и форм водорослей, принадлежащих к девяти отделам. По числу видов на всех участках акватории Валаамского архипелага превалировали зеленые (31 %), диатомовые (22 %), эвгленовые (18 %) и синезеленые (11 %) водоросли.

Численность фитопланктона колебалась от 0,1 до 676,6 млн кл/л, биомасса – от 0,1 до 105,2 мг/л. В большинстве озер по численности доминировали синезеленые, а по биомассе – рафидофитовые водоросли. Для хода сезонной динамики фитопланктона в озерах была отмечена значительная межгодовая вариабельность. Чаще всего наблюдалось два пика вегетации водорослей, обычно в июне (июле) или сентябре. Для ацидных полигумозных озер был обычен один летний пик вегетации водорослей, за счет доминирования зеленых водорослей (видов хлорококковых, вольвоксовых и улотриксовых).

Для всех озер о. Валаам были выявлены широкие диапазоны, как скорости фотосинтеза, так и показателей деструкции. Максимальные значения A_{max} были характерны для озер Игуменского, Лещевого, Крестового и Витальевского, минимальные – в озерах Симняховском, Антониевском и Никоновском. Среднемноголетние значения A_{max} (1,14 ± 0,08 мгO_2/(л·сутки) и максимальной деструкции (1,19 ± 0,07 мгO_2/(л·сутки) для всех озер были высокими.

В большинстве случаев (90 %) максимальные скорости фотосинтеза приходились на слой воды от поверхности до одной прозрачности, в то же время и в придонных горизонтах встречались высокие значения. Интенсивнее всего процессы деструкции происходили в слое от поверхности до двух прозрачностей (84 %), что в большинстве исследованных озер соответствовало слою до 2 м.

Наибольший объем данных по первичной продукции был получен для двух озер, контрастных по лимнологическим параметрам: Германовского и Игуменского. Германовское озеро – мезотрофный (ИТС 55) полиацидный водоем с минимальной площадью зарастания. Структура фитопланктона здесь значительно отличалась от других водоемов [Воякина, 2008; Воякина, Степанова, 2008]. В течение летнего периода в планктоне доминировали хлорококковые и криптофитовые водоросли. Игуменское озеро – мезотрофный (ИТС 62) нейтрально-щелочный водоем со значительным объемом гиполимниона. Это относительно «глубокий» водоем с неблагоприятным кислородным режимом, частыми заморными явлениями в летний период. В планктоне постоянно присутствовали синезеленые водоросли, в сезонной динамике наблюдался один пик вегетации фитопланктона в июле или сентябре. По численности чаще всего в этих водоемах доминировали *Aphanizomenon flos-aquae* и *Limnothrix planctonica*.

В исследованных озерах распределение $A_{вал}$ в толще воды имело свои особенности. В оз. Германовском глубина нижней границы фотического слоя колебалась от 1,5 до 2,0 м, а в Игуменском – от 3,8 до 5,0 м. Наиболее активно в обоих озерах фотосинтез идет на поверхности и в пределах слоя, соответствующего одной прозрачности. На других горизонтах скорость фотосинтеза значительно меньше, хотя иногда высокие значения $A_{вал}$ наблюдались и в придонных горизонтах. Наибольший диапазон значений валового фотосинтеза отмечен в оз. Игуменском (0,0–4,3 мгO_2/(л·сутки).

В этих озерах практически половина значений $A_{вал}$ – нулевые (48 % в оз. Германовском и 51 % в оз. Игуменском). Очевидно, что в этих озерах, с четко выраженным гиполимнионом и температурной стратификацией в летний период, слой с оптимальными условиями для фотосинтеза очень небольшой.

По характеру сезонной динамики интегральной первичной продукции озера Германовское и Игуменское также значительно различаются (рис. 1, 2).

В оз. Германовском наибольшие сред- ние за сезон значения интегральной продукции были получены для 2008 г. (0,3 гO_2/(м^2·сутки), минимальные для 2010 г. – 0,2 гO_2/(м^2·сутки). Наибольшим диапазоном характеризовался 2008 г. Максимальное значение было отмечено в сентябре, минимальное – в июне 2008 г. (см. рис. 1).

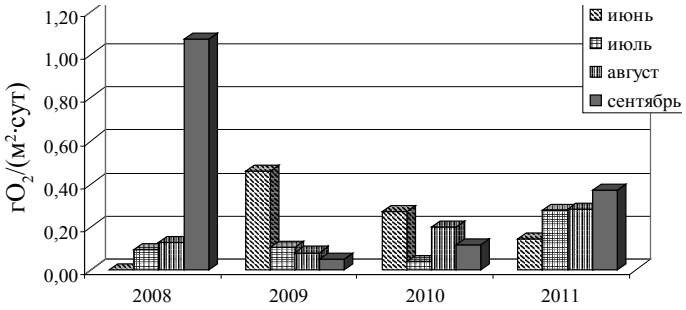


Рис. 1. Сезонная динамика интегральной первичной продукции в оз. Германовском

В оз. Игуменском также максимальные средние за сезон значения интегральной продукции наблюдались в 2008 г. (1,2 гO_2/(м^2·сутки), минимальные – в 2011 г. (0,7 гO_2/(м^2·сутки). В сезонном цикле в оз. Игуменском основной запас органического вещества чаще всего создавался в июне (июле) или сентябре (см. рис. 2). Наибольший диапазон интегральной первичной продукции наблюдался в 2009 г., максимальное значение было отмечено в сентябре.

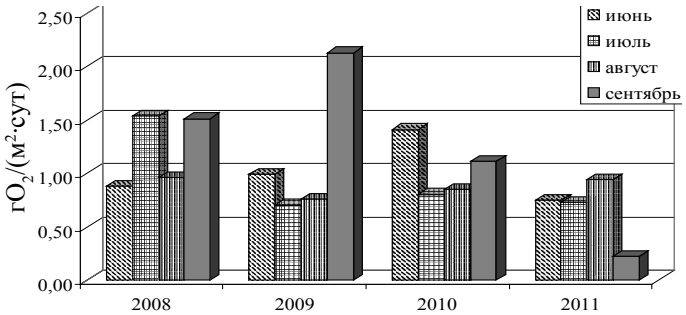


Рис. 2. Сезонная динамика интегральной первичной продукции в оз. Игуменском

Наиболее полные и сопоставимые данные получены для девяти озер за 2010 и 2011 гг. (рис. 3). Средние за сезон значения A_{max} в эти годы практически не отличались (0,7 и 0,8 мгO_2/(л·сутки). Наибольшие различия между годами по средним за сезон значениям A_{max} наблюдались в озерах Витальевском и Лещевом.

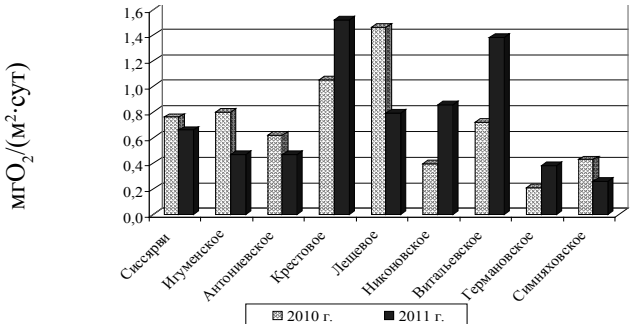


Рис. 3. Межгодовая динамика средних за сезон значений A_{max} в озерах о. Валаам (2010–2011 гг.)

За период исследования отношение A/R в озерах варьировало от 0,28 до 1,91. В наибольшей степени скорость фотосинтеза превосходила скорость деструкции в полигумусном нейтральном оз. Витальевском, в наименьшей – в полигумусном ацидном оз. Симняховском (рис. 4). В большинстве озер отношение A/R в 2010 и 2011 гг. было меньше 1.

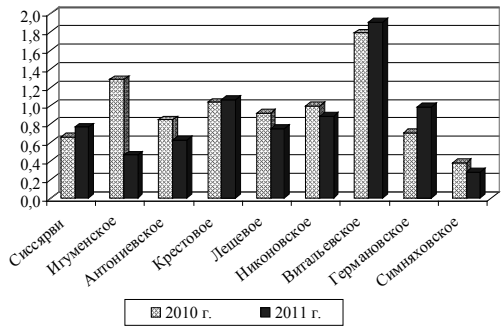


Рис. 4. Межгодовая динамика средних за сезон значений A/R в озерах о. Валаам (2010–2011 гг.)

В целом за период исследования для всех озер о. Валаам было показано, что в продукционно-деструкционных процессах большее участие принимает аллохтонное органическое вещество.

Для поиска взаимосвязи между A_{max} и лимнологическими параметрами были использованы значения за весь период исследования по всем озерам. Было показано влияние термической стратификации на продукционные процессы, получены достоверные корреляции между скоростью фотосинтеза и объемом гиполимниона (0,7). Наиболее высокие значения A_{max}, как в течение сезона, так и по годам, были характерны для озер с отсутствием тер-

мической стратификации и высокими летними температурами (озера Лещевое и Крестовое). Кроме того, были получены высокие положительные коэффициенты корреляции между значениями pH и A_{max} (0,7), т. е. чем ниже были значения pH, тем меньше значения A_{max}.

Таким образом, скорость фотосинтеза лимитировалась как в ацидных озерах с постоянно низкими значениями pH (озера Германовское, Симняховское и Антониевское), так и в нейтральных озерах в годы с пониженными значениями pH.

Литература

Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 210 с.

Алимов А.Ф. Введение в продукционную гидробиологию. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. 151 с.

Бульон В.В. Первичная продукция планктона и классификация озер // Продукционно-гидробиологические исследования водных экосистем. Л.: Наука, 1987. С. 45–51.

Воякина Е.Ю. Влияние факторов среды на структурные показатели фитопланктона малых лесных озер о. Валаам (Ладожское озеро) // Современные проблемы альгологии: Материалы Междунар. науч. конф. и VII школы по морской биологии. Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2008. С. 76–78.

Воякина Е.Ю., Степанова А.Б. Планктон разнотипных озер Валаамского архипелага // Водные экосистемы: трофические уровни и проблемы поддержания биоразнообразия: Материалы Всерос. конф. с междунар. участием «Водные и наземные экосистемы: проблемы и перспективы исследований» (Вологда, Россия, 24–28 ноября 2008 г.). Вологда, 2008. С. 27–30.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМ ФОСФОРА В ВОДАХ БАССЕЙНА РЕКИ ОЛОНКИ

В.М. Феоктистов[1], Е.Е. Ялынская[2]

[1] Карельская государственная педагогическая академия, Петрозаводск

e-mail: chemestry@kspu.karelia.ru

[2] Карельский ЦГМС, Петрозаводск

e-mail: labmon@onego.ru

Одним из важнейших биогенных элементов для природных водоемов является фосфор, его недостаток приводит к задерживанию развития гидробионтов, а избыточное количество способствует евтрофированию экосистем. Основная масса фосфора поступает в водоемы и водотоки в виде поверхностного стока с водосборной территории, включая сельскохозяйственные угодия и населенные пункты, а также с хозяйственно-бытовыми сточными водами. В природных поверхностных водах Карелии содержание фосфора, как правило, довольно низкое. Вместе с тем известно, что в отдельных реках водосбора Ладожского озера со времени первых наблюдений отмечалось повышенное содержание соединений фосфора [Харкевич, 1964].

В данной работе обобщаются результаты изучения содержания форм фосфора в реках Олонецкого района Карелии, полученные в лаборатории мониторинга загрязнения окружающей среды (ЛМЗОС) ФГБУ «Карельский ЦГМС».

В качестве объектов исследования были выбраны реки Олонка и Тукса, протекающие по району интенсивного сельскохозяйственного освоения Олонецкой равнины, а также Видлица и Тулема, у которых освоенность водосборной территории значительно меньше, как это было отмечено ранее [Мартынова, Лозовик, 2007]. Пробы воды отбирали с поверхностного горизонта (0,5 м) на створах постоянных гидрологических и гидрохимических наблюдений ФГБУ «Карельский ЦГМС»: р. Олонка выше и ниже г. Олонца (1-й створ – с. Верховье, 2-й створ – 2,2 км ниже города); реки Тукса, Видлица и Тулема – в их устьевой части. Кроме этого, выполнены наблюдения на двух дополнительных створах р. Туксы: гидрологическом посту и истоке из оз. Рыбного (рис.).

Определение форм фосфора и расчет их концентраций проводили по методикам [РД 52.24.382-2006; РД 52.24.387-2006] в фильтрованных и нефильтрованных пробах воды.

Реки, рассматриваемые в данной работе, имеют существенные отличия не только по степени сельскохозяйственного освоения их водосборов, но и по гидрологическим характеристикам (табл. 1) и уровням антропогенной нагрузки. В р. Олонку (ниже г. Олонца) поступают сточные воды очистных

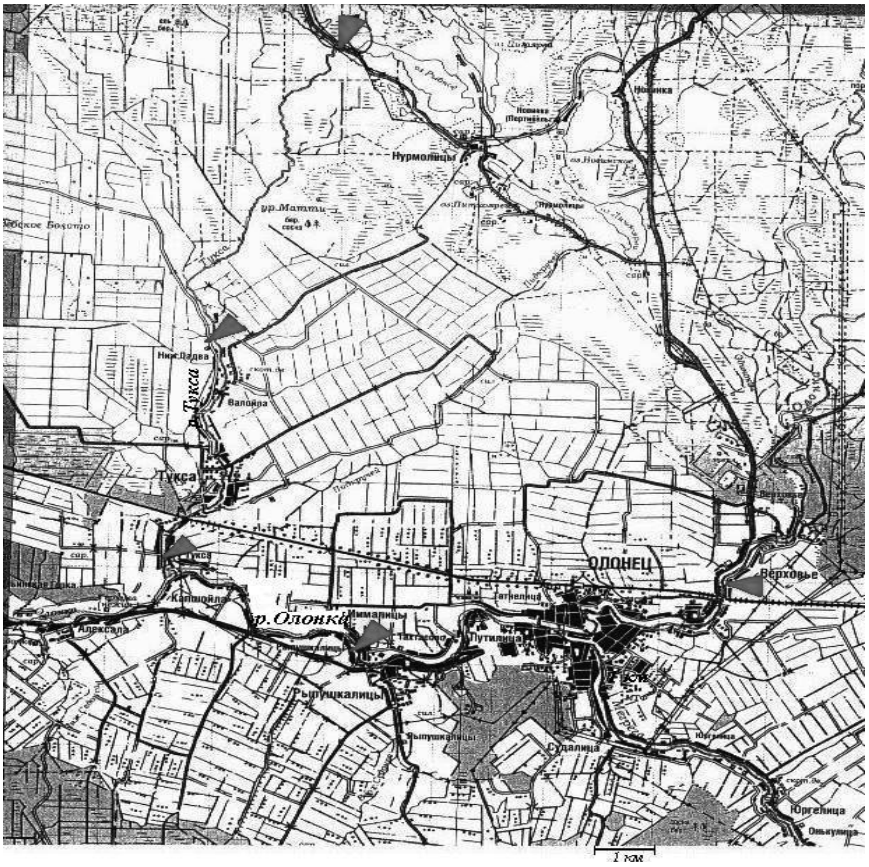
сооружений г. Олонца. Р. Тукса, ввиду ее малой величины, представляет интерес для оценки влияния сельскохозяйственного воздействия и именно поэтому на ней организованы дополнительные пункты наблюдений. Данные по средним сезонным концентрациям основных, традиционно определяемых в Государственной службе мониторинга загрязнения природных вод, форм фосфора для рассматриваемых рек представлены в табл. 2.

Таблица 1

Основные гидрологические характеристики исследуемых рек

Название реки	Длина реки, км	Площадь водосбора до поста наблюдений, км^2	Средний многолетний расход воды, м^3/с
Олонка	87,0	2620	28,0
Тулема	55,0	1720	21,5
Видлица	67,0	1320	11,8
Тукса	25	240	1,87

Средние многолетние концентрации общего валового и растворенного фосфора по сезонам года довольно близки для каждого створа всех исследуемых рек. Во время весеннего паводка можно отметить незначительное снижение концентраций (≈ 20 %) в створах рек, менее подверженных антропогенному воздействию (Олонка I, Видлица, Тулема) и значительно больший эффект (≈ 40–50 %) наблюдается для створа рек Олонка II и Тукса. При этом величина расхода воды весеннего периода для всех рек практически на порядок превышала таковой в остальное время года. Для рек, находящихся в состоянии, близком к естественному (Видлица и Тулема), при наблюдаемых, по сравнению с р. Олонкой, значительно меньших концентрациях всех форм фосфора в течение всего года, для летнего времени можно отметить снижение $(P_{мин})_{раств}$ и увеличение $(P_{орг})_{раств}$, что характерно для чистых водотоков.



Расположение пунктов отбора проб воды в бассейне р. Олонки

Полученные данные показывают значительный вынос основных форм фосфора в реки района г. Олонеца. В наибольшей степени это относится к $(Р_{мин})_{раств}$, составляющего более 80 % $(Р_{общ})_{раств}$ (за исключением весеннего паводка).

Для более детального анализа форм фосфора рек, отличающихся высоким содержанием фосфора, в 2007–2008 гг. были проведены дополнительные исследования. Таблица полученных результатов (табл. 3) показывает ряд особенностей этого периода наблюдений. Концентрации всех форм фосфора летней межени 2007 г. в створах Олонки I, Олонки II и р. Туксы значительно (на 50–60 %) превышали средние многолетние. Возможно, это связано с тем, что летом 2006 и 2007 гг. расходы воды были приблизительно в 2 раза ниже средних за последний десятилетний период. Для остальных сезонов отклонение от средних значений составляло 12–30, а для створа Олонки II весной 2008 г. – 50 %, но это связано с аномально высоким расходом воды весеннего паводка этого года.

Распределение форм фосфора в пробах воды 2007–2008 гг. показало, что $(Р_{мин})_{раств}$ преобладает в створах рек, подверженных активному влиянию сельского хозяйства во все сезоны года, за исключением периода весеннего паводка. При этом в составе $(Р_{мин})_{раств}$ доминируют фосфаты, на долю $(Р_{полифосфат})_{раств}$ приходится до 10 % $(Р_{мин})_{раств}$.

Таблица 2

Сезонные расходы воды и содержание основных форм фосфора в исследуемых реках в 2001–2011 гг., мкг/л

Река	Сезон	Расход воды, $м^3/с$	$Р_{общ}$	$(Р_{общ})_{раств}$	$(Р_{мин})_{раств}$	$(Р_{орг})_{раств}$
Олонка I	Зима	7,26	71	63	45	18
	Весна	75,6	58	48	23	25
	Лето	4,89	66	55	37	18
	Осень	14,2	67	57	36	21
Олонка II	Зима	12,8	99	87	78	9
	Весна	143	53	38	24	14
	Лето	10,7	116	94	70	24
	Осень	25,0	90	73	59	14
Тукса	Зима	1,52	117	115	105	10
	Весна	9,91	70	50	30	20
	Лето	0,80	140	130	100	30
	Осень	1,83	125	106	94	12
Видлица	Зима	6,90	29	29	18	10
	Весна	28,4	30	19	15	10
	Лето	7,53	28	23	9	14
	Осень	9,15	29	25	13	12
Тулема	Зима	9,62	21	16	9	7
	Весна	96,4	17	12	5	7
	Лето	12,4	20	15	3	13
	Осень	22,9	17	11	2	9

Максимальные концентрации $(Р_{полифосфат})_{раств}$ отмечены для створа Олонки II, что согласуется с возможным влиянием сточных вод очистных сооружений г. Олонца. Минимальные концентрации $(Р_{полифосфат})_{раств}$ наблюдали в пробах воды весеннего периода. По-видимому, это частично объясняется их гидролизом в результате весеннего подкисления за счет талых снеговых вод (среднее значение pH весной составляло 5,87, зимой – 6,57, а летом и осенью – 6,72).

Для рассматриваемых рек обнаружено увеличение $(Р_{орг})_{раств}$ в период летней межени до 40, а для более чистых вод и более 50 % от $(Р_{общ})_{раств}$. Повышенные концентрации органических форм фосфора в весенний период года отмечены для условно чистых створов рассматриваемых рек (Олонка I, $Тукса_{ист}$, $Тукса_{г/п}$). Доля взвешенного фосфора в воде исследованных рек невелика. Наибольшие значения отмечены для проб летней межени (до 30 %), для остальных сезонов $Р_{взв}$ не превышал 20 % от $Р_{общ}$.

Наблюдаемые довольно высокие концентрации преимущественно минеральных форм фосфора в водах рек зоны интенсивного сельского хозяйства Олонецкой равнины инициируют вопрос о причинах и источниках их появления. Согласно общепринятому мнению источником фосфора в водах сельскохозяйственных районов являются применяемые удобрения, однако, имеются сведения, что фосфаты в основном трудно вымываются из почв, за исключением легких песчаных и сильно засоленных [Гольдберг и др., 1984]. По нашему мнению, этот вопрос требует дополнительных исследований. По-видимому, на территории Олонецкой равнины сложились определенные природные условия, которые привели к некоторому накоплению в почве подвижных соединений фосфора.

Таблица 3

Содержание форм фосфора в исследуемых реках в 2007–2008 гг., мкг/л

Формы фосфора	Олонка I	Олонка II	Тукса$_{ист}$	Тукса$_{г/п}$	Тукса$_{уст}$
Лето (2007 г.)					
$P_{общ}$	158 ± 14	233 ± 19	–	–	233 ± 19
$(P_{общ})_{раств}$	110 ± 11	189 ± 16	–	–	198 ± 16
$(P_{мин})_{раств}$	52 ± 12	112 ± 23	–	–	122 ± 25
$(P_{фосф})_{раств}$	46 ± 11	102 ± 21	–	–	113 ± 23
$(P_{полифосф})_{раств}$	6	10 ± 4	–	–	9
$(P_{орг})_{раств}$	58 ± 8	77 ± 9	–	–	76 ± 9
$P_{взв}$	48 ± 7	44 ± 7	–	–	35 ± 6
Осень (2007 г.)					
$P_{общ}$	77 ± 9	102 ± 10	–	105 ± 11	109 ± 11
$(P_{общ})_{раств}$	65 ± 5	86 ± 9	–	91 ± 10	97 ± 10
$(P_{мин})_{раств}$	48 ± 11	75 ± 15	–	76 ± 18	84 ± 9
$(P_{фосф})_{раств}$	–	–	–	68 ± 15	–
$(P_{полифосф})_{раств}$	–	–	–	8	–
$(P_{орг})_{раств}$	17 ± 15	11 ± 5	–	15 ± 5	13 ± 5
$P_{взв}$	12 ± 5	16 ± 5	–	14 ± 5	12 ± 5
Зима (2008 г.)					
$P_{общ}$	61 ± 8	75 ± 9	70 ± 8	80 ± 9	101 ± 10
$(P_{общ})_{раств}$	53 ± 7	67 ± 8	58 ± 8	74 ± 9	97 ± 10
$(P_{мин})_{раств}$	47 ± 11	67 ± 15	55 ± 12	72 ± 16	90 ± 19
$(P_{фосф})_{раств}$	39 ± 9	58 ± 13	–	61 ± 14	78 ± 17
$(P_{полифосф})_{раств}$	8	9	–	11 ± 4	12 ± 4
$(P_{орг})_{раств}$	6	0	6	2	7
$P_{взв}$	8	8	12 ± 5	6	4
Весна (2008 г.)					
$P_{общ}$	41 ± 7	50 ± 7	56 ± 8	112 ± 11	82 ± 9
$(P_{общ})_{раств}$	40 ± 7	41 ± 7	48 ± 7	100 ± 10	81 ± 9
$(P_{мин})_{раств}$	18 ± 5	24 ± 7	21 ± 6	41 ± 10	52 ± 12
$(P_{фосф})_{раств}$	16 ± 5	23 ± 6	15 ± 5	41 ± 10	48 ± 11
$(P_{полифосф})_{раств}$	2	1	6	0	4
$(P_{орг})_{раств}$	23 ± 5	17 ± 5	27 ± 6	59 ± 8	29 ± 6
$P_{взв}$	1	9	8	12 ± 4	1

Одной из причин появления соединений фосфора на этой территории могло быть их поступление с осадками атмосферной влаги (АВ). До недавнего времени в экологической литературе можно было найти заключение, что фосфор не участвует в атмосферной миграции. Однако данные наблюдений последних десятилетий свидетельствуют, что имеется ряд случаев существенного участия атмосферных осадков в евтрофировании водоемов [Савенко, 1996].

По наблюдениям химического состава осадков АВ в рамках международного проекта «Экогеохимия Баренцева Региона» (июнь 2000 – май 2001 г.), было показано, в частности, что на юге Каре-

лии и в Ленинградской обл. концентрации и выпадение фосфора достаточно высоки (табл. 4) [Феоктистов, 2006]. В табл. 4 представлены средние концентрации $P_{общ}$ в периоды наличия снежного покрова (ноябрь – апрель) и его отсутствия (май – октябрь). Для более адекватной оценки содержания $P_{общ}$ в осадках АВ наряду со средним арифметическим значением для каждого периода приведены медиана и среднегеометрическое. Концентрации $P_{общ}$ минимальны в условиях зимнего периода. В зоне влияния предприятий по переработке рудного сырья (г. Волхов, Ленинградская обл.) отмечено значительное выпадение $P_{общ}$ с осадками АВ даже в зимнее время. Максимальные концентрации $P_{общ}$ в этот период года обнаружены в населенных пунктах: Олонец – 49 мкгР/л, Ефимовская – 41 мкгР/л. В г. Олонце появление Р в атмосферных осадках зимнего времени, по-видимому, связано также с близостью расположения (приблизительно 300 м) котельной, работающей на угле.

Таблица 4

Средние сезонные концентрации общего фосфора в составе кислоторастворимой фракции осадков АВ по пунктам наблюдений РК и Ленинградской обл., мкг/л

Пункт наблюдения	Зимний период			Летний период		
	$Ср_{арифм.}$	Медиана	$Ср_{геом}$	$Ср_{арифм}$	Медиана	$Ср_{геом}$
Республика Карелия						
Кестеньга	7,1	5,0	6,5	48,1	43,7	37,2
Калевала	6,6	5,0	6,0	113	101	84,4
Сегежа	9,8	5,0	7,7	108	80,3	43,2
Медвежьегорск	29,9	25,9	26,5	95,3	49,9	66,4
Петрозаводск	20,1	15,7	16,2	86,3	78,7	61,6
Олонец	48,6	43,4	29,5	232	89,9	60,9
Ленинградская обл.						
Воейково	25,0	12,9	16,1	216	77,2	84,2
Тихвин	30,1	7,6	13,9	1356	559	393
Ефимовская	41,4	11,0	14,4	723	423	293

Наиболее высокие концентрации $P_{общ}$ летнего периода обнаружены для станции Тихвин (1356 мкгР/л) и ближайшего ее окружения (Ефимовская – 723 и Олонец – 232 мкгР/л). Плотность выпадения общего фосфора была максимальна для южных районов Карелии, для г. Олонца она составила 2,12 зимой и 12,70 мгР/(м^2·мес) – летом.

Таким образом, изучение форм фосфора в нескольких реках Олонецкого района Карелии показало, что антропогенное загрязнение соединениями фосфора в первую очередь проявляется в увеличении доли минерального фосфора. При этом минеральный фосфор представлен преимущественно фосфатами и максимальные концентрации отмечены для летне-осеннего сезона года; содержание органического фосфора увеличивается в весенне-летний период; для рек Видлицы и Тулемы формы фосфора мало различаются по сезонам года.

Авторы выражают благодарность технику ЛМЗОС М.А. Цечоевой и выпускнице КГПА Н.В. Маниной за выполнение химико-аналитических работ.

Литература

Мартынова Н.Н., Лозовик П.А. Химический состав притоков // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск, 2007. С. 64–77.

РД 52.24.382-2006. Руководящий документ. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. Росгидромет. Гидрохимический институт. Ростов-на-Дону, 2006. 19 с.

РД 52.24.387-2006. Руководящий документ. Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. Росгидромет. Гидрохимический институт. Ростов-на-Дону, 2006. 19 с.

Савенко В.С. Фосфор в атмосферных осадках // Водные ресурсы. 1996. Т. 23, № 2. С. 189–199.

Феоктистов В.М. Фосфор в атмосферных осадках Баренцева региона // Материалы Междунар. конф.

«Экологические и гидрометеорологические проблемы больших городов и промышленных зон». СПб., 2006. С. 130–131.

Харкевич Н.С. Сток растворенных веществ рек северного и северо-восточного побережий Ладожского озера // Вопросы гидрологии, озероведения и водного хозяйства Карелии: Тр. Карельск. фил. АН СССР. Вып. 36. Петрозаводск, 1964. С. 73–98.

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРОНОЦКОГО ОЗЕРА В ИЮЛЕ – СЕНТЯБРЕ 2011 г.

Л.А. Анисимова[1], А.А. Телегина[2], Е.А. Телегина[2]

[1] Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, Москва

[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

e-mail: Lusya.anisimova@gmail.com

Кроноцкое озеро является крупнейшим пресноводным водоемом Камчатского полуострова. Оно расположено в 250 км к северо-востоку от г. Петропавловска-Камчатского. Абсолютная высота поверхности озера составляет 372 м [Агарков и др., 1975]. Площадь озера составляет 246 км^2, средняя глубина – 58 м. Озеро обладает значительным запасом пресных вод (объем водной массы озера составляет 14,2 км^3). В озеро впадает около 30 рек и ручьев, из озера вытекает река с одноименным названием (рис. 1). На озере расположено 11 островов суммарной площадью более 0,5 км^2 [Крохин, 2010].

Основными источниками поступления в водоемы биогенных элементов природного происхождения обычно служат грунтовые воды, атмосферные осадки и реки. В последнее время все большее влияние на трофический статус озер оказывает антропогенный фактор. Однако расположение Кроноцкого оз. и его водосбора на территории заповедника делает его изолированным от антропогенного влияния, а вытекающая из озера река, первые 16 км которой представляют собой систему порогов, является непроходимой для анадромных рыб. В связи с этим озеро лишено притока биогенных элементов морского происхождения, поступающих в этом регионе в норме во внутренние воды с заходящими на нерест и погибающими тихоокеанскими лососями.

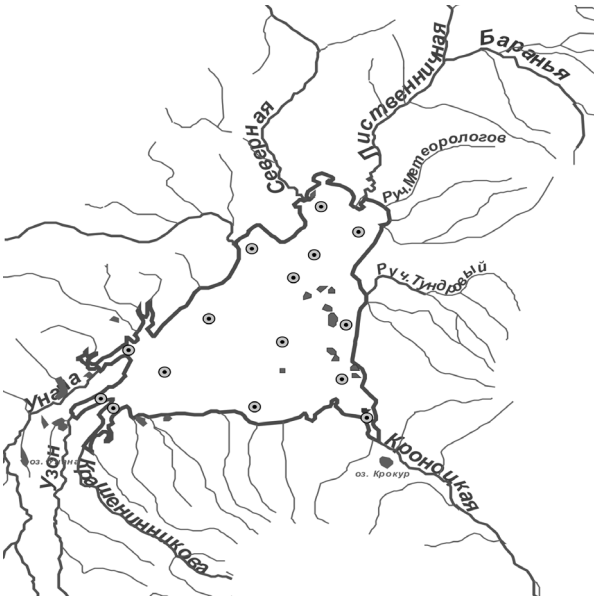


Рис. 1. Схема расположения станций гидрологогидрохимической съемки Кроноцкого оз.

В то же время Камчатка является местом активного проявления вулканической деятельности, а выбрасываемый пепел – важным экологическим фактором развития экосистем в этом регионе. Однако до декабря 2010 г., когда вулкан Кизимен, расположенный менее чем в 30 км к северу от озера, перешел в активную стадию извержения, озеро не было подвержено значительному влиянию вулканической деятельности. После начавшегося извержения поступление частиц пирокластического происхождения в озеро и на его водосборную площадь увеличилось. В настоящее время водосборная площадь озера в разных ее частях в бóльшей или меньшей степени занесена пеплом. Исследования влияния пеплопада на озера Курильское и Ажабачье показали, что поступление пирокластических материалов в течение нескольких лет приводит к формированию продукционной волны, существенным образом повышая кормность водоемов [Kurenkov, 1966; Уколова, 2008].

Изолированность озера и его водосбора от антропогенного влияния и других источников поступления биогенных элементов делает экосистему озера идеальным модельным объектом для изучения влияния пеплопада на продукционную способность водоема.

Исследования на озере проводились в период с 7 июля по 30 сентября 2011 г. За это время выполнено шесть гидролого-гидрохимических съемок озера. Периодичность проведения съемок в среднем составила 1 раз в 2 недели. Исследования проводились с моторной лодки с помощью ручного зонда YSI 556 MPS. Пробы воды отбирались пластиковыми батометрами объемом 1,8 л по горизонтам с интервалом по 25 м и у дна. Для определения содержания растворенных в воде биогенных элементов пробы воды отбирались в пластиковые бутылки объемом 1,5 л. До проведения анализов пробы хранились не более 12 часов при температуре не выше 7 °С.

При проведении съемки измерялись такие параметры как температура и электропроводность воды, величина pH; в пробах воды в лабораторных условиях определялись концентрации растворенных в воде форм фосфора (минерального и органического), форм азота (минерального – аммонийного, нитритного, нитратного – и органического), а также кремния и железа. Определение содержания растворенных в воде биогенных элементов производилось фотометрированием пробы после ее предварительной обработки на отечественном спектрофотометре 5 300 в фирме ПромЭкоЛаб [Руководство…, 2003].

По термическому режиму озеро относится к холодным димиктическим озерам, которые перемешиваются два раза в год – весной и осенью. Летом на озере наблюдается прямая температурная стратификация. Минерализация воды в озере характеризуется незначительными вертикальными и горизонтальными изменениями. Ее величина не превышает 100 мг/л. Величина pH в поверхностном слое воды с конца июля по конец сентября уменьшается с 8,5–8,7 до 8,01–8,07. С глубиной также отмечается снижение этой характеристики.

Содержание в воде озера биогенных элементов подвержено значительным временным изменениям. Комплекс определяющих факторов обусловливает весьма разнообразный характер их вертикального и горизонтального распределения. Для озера характерно высокое содержание кремния и очень низкое фосфатов. Анализ речных вод показал, что по сравнению с озерной водой они более богаты биогенными элементами.

Для водных объектов бассейна Кроноцкого оз. отмечено высокое содержание растворенного кремния. Характер его распределения по акватории водоема в середине июля 2011 г. отражает карта (рис. 2, А). На бóльшей части водоема его концентрация составляет 110–120 мкМ, достигая 167 мкМ в местах впадения рек в юго-западной части озера. Минимальные концентрации кремния в поверхностном слое наблюдаются в части озера за островами и составляют 92,7 мкМ.

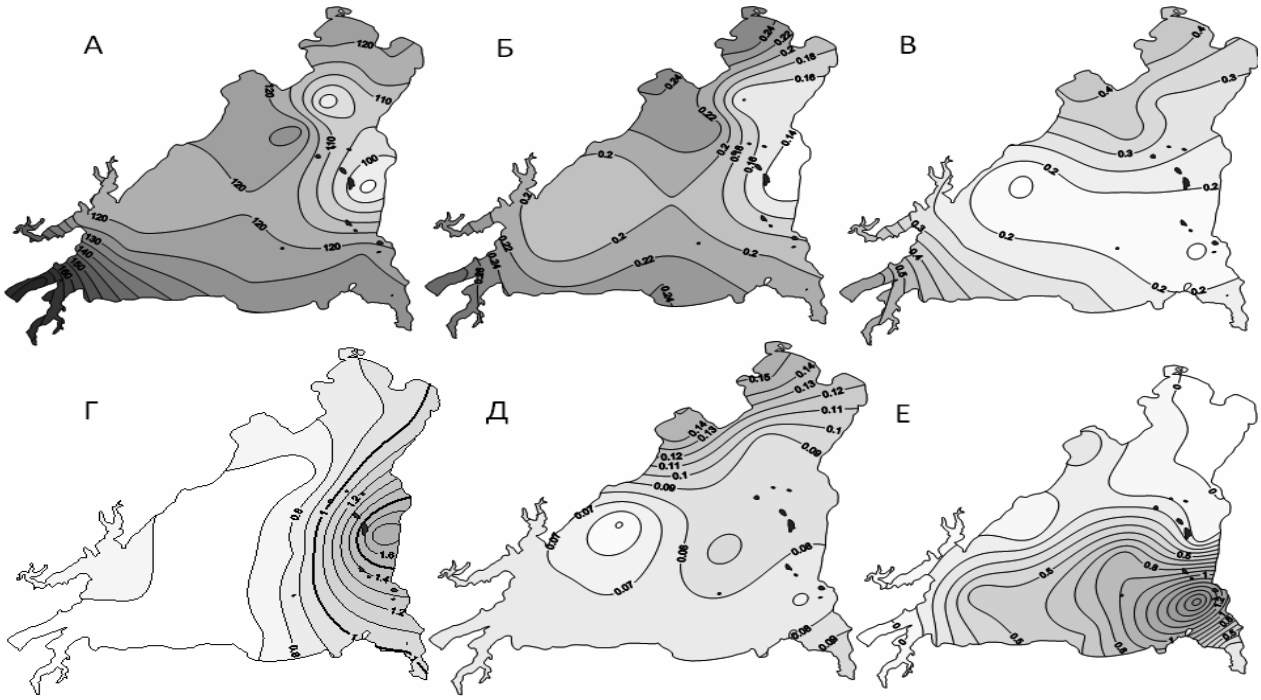


Рис. 2. Пространственное распределение содержания растворенных в воде кремния (А), минерального фосфора (Б), железа (В), аммонийного (Г), нитритного (Д) и нитратного азота (Е), мкМ, в середине июля 2011 г.

Пространственное распределение содержания в поверхностном слое растворенного в воде минерального фосфора коррелирует с распределением кремния (рис. 2, Б). Бóльшие концентрации отмечены в заливах – местах впадения рек, где они достигают величины 0,28 мкМ. На основной части акватории концентрация минерального фосфора изменяется в пределах 0,2–0,22 мкМ. Минимальные концентрации отмечены в восточной части озера, абсолютный минимум концентрации достигается в области за островами (0,12 мкМ).

Минимальному содержанию в поверхностных водах озера минерального фосфора и кремния в общих чертах соответствуют и минимальные концентрации железа (рис. 2, В). В центральной части озера, наиболее глубокой и совпадающей с зоной более низких температур воды, распределение железа однородно и не превышает 0,2 мкМ. По направлению к берегам в местах впадения наиболее крупных рек на севере и юго-западе его концентрация увеличивается, достигая максимального значения в заливе Узон (0,63 мкМ).

Летом 2011 г. подавляющая часть минерального азота была представлена азотом аммонийным, доля которого в среднем составила около 75 %. Пространственное распределение по акватории озера максимальных концентраций соответствует минимальным концентрациями кремния и минерального фосфора (рис. 2, Г). Наименьшими концентрациями характеризуется западная часть озера (< 0,7 мкМ), максимальные концентрации достигаются в области за островами (1,8 мкМ).

Содержание в поверхностных водах нитритного азота невелико, оно не превышает 0,15 мкМ. На значительной части водоема его концентрация не превышает 0,09 мкМ; она больше в северных заливах, где в озеро впадают реки Северная и Лиственничная (рис. 2, Д).

Распределение по акватории озера нитратного азота резко отличается от распределения остальных элементов (рис. 2, Е). Максимальные концентрации отмечены в южной части озера. Изобата 0,5 мкМ охватывает значительную по площади область. Минимальные концентрации отмечены в северной части озера, а также в заливах в юго-западной части. График, представленный на рис. 3, демонстрирует синхронность и асинхронность изменения содержания различных биогенных элементов при переходе от одной станции съемки к другой.

С глубиной содержание биогенных элементов претерпевает различные изменения. В общем, исследуемое озеро характеризуется более высокими концентрациями биогенных элементов в придонном горизонте по сравнению с поверхностным. Это относится к минеральному фосфору, нитритному и нитратному азоту, кремнию. Содержание растворенного в воде железа имеет более сложное вертикальное распределение.

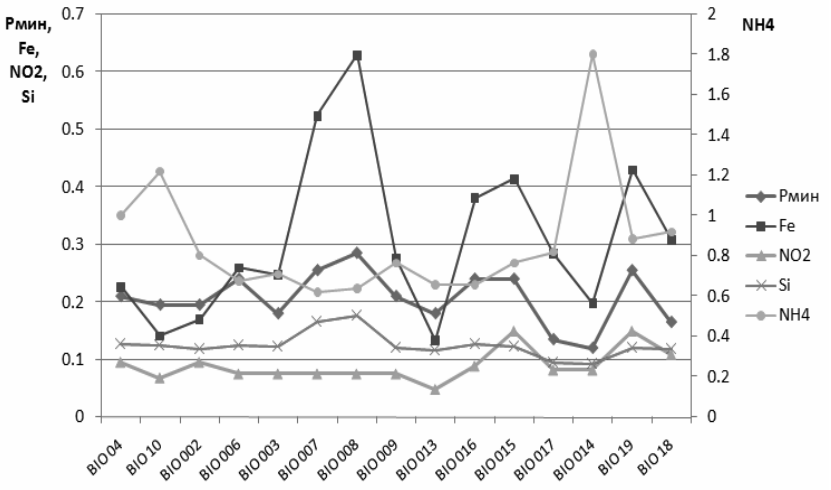


Рис. 3. Содержание биогенных элементов (мкМ) в поверхностном слое озера по данным за середину июля 2011 г.

В сезонной динамике биогенных элементов в озере отмечена тенденция снижения их содержания в вегетационный период. К концу июля содержание всех биогенных элементов в озерной воде снизилось, а пространственное распределение изменилось. К середине августа в поверхностном слое воды концентрации минерального фосфора, нитритного и нитратного азота близки к аналитическому

нулю. Содержание в поверхностном слое воды кремния на бóльшей части водоема не превышает 102 мкМ. Концентрации аммонийного азота и железа в поверхностном горизонте по сравнению с концом июля также значительно снизились. В этот период наблюдаются минимальные концентрации всех исследуемых биогенных элементов в озерной воде.

К концу августа содержание в поверхностном слое воды растворенного минерального фосфора, нитритного и нитратного азота по-прежнему близко к аналитическому нулю. Однако с глубиной их концентрация растет. Содержание кремния уменьшается, сопровождается снижением амплитуды изменения его концентрации по акватории озера. В поверхностном слое она составляет 98,2–104 мкМ. Содержание аммонийного азота при этом увеличивается, составляет от 0,67 до 1,49 мкМ в разных частях водоема. К концу сентября можно отметить некоторое увеличение содержания биогенных элементов в поверхностном горизонте озера.

Постепенное снижение величины pH с течением времени указывает на снижение уровня первичной продукции водоема за период с середины – конца июля по конец сентября 2011 г. Очень высокие концентрации кремния в воде обусловлены составом подстилающих пород. Содержание остальных биогенных элементов на порядок меньше. Содержание растворенных биогенных элементов в озере также уменьшается в период с середины июля по середину августа, а к концу сентября немного возрастает.

По Куренкову [Куренков, 2005] фитопланктон в озере представлен в основном диатомовыми, синезеленые водоросли появляются в мелководных частях водоема в период его наибольшего прогрева. Оценка продукции фитопланктона осуществляется с помощью стехиометрического отношения. Для природных популяций планктона, в которых преобладают диатомовые водоросли, оно имеет вид: C:Si:N:P = 88:36:12:1. Согласно концентрациям биогенных элементов, наблюдающимся в начале июля, кремний в воде озера находится в избытке по отношению как к азоту, так и к фосфору. Низкое содержание фосфора и азота лимитирует образование органического вещества. Интенсивность развития фитопланктона зависит от поступления этих питательных веществ в воду озера.

Низкие концентрации фосфатов и нитратного азота, а также преобладание аммонийного азота в сумме минеральных форм азота являются свидетельством того, что к середине июля фитопланктон утилизировал зимние запасы этих элементов.

Анализ дождевых осадков на содержание в них минерального фосфора и железа показал, что при преобладающем ветре со стороны вулкана (северных румбов) содержание биогенных элементов в пробах осадков значительно возрастает. В таком случае, в результате выпадения таких осадков содержание биогенных элементов должно увеличиваться. Однако это уловить не удалось. Во-первых, озеро довольно большое, а пеплопады не отличаются высокой интенсивностью. А, во-вторых, в летний сезон в этом регионе преобладают ветры южных направлений. Анализ воды из проб донного грунта также характеризует их повышенным, по сравнению с толщей вод, содержанием биогенных элементов.

Литература

Агарков А.Ю., Дмитриева Л.Я., Догановский А.М. Некоторые черты гидрологии Кроноцкого озера на Камчатке // Изв. всесоюз. географического об-ва. Л.: Наука, 1975. Т. 107. Вып. 4. С. 352–357.

Крохин Е.М. Отчет о работах экспедиции КОНИРСа на Кроноцком озере весной 1935 года // Исследования водных биологических ресурсов Камчатки и северо-западной части Тихого океана. Сборник научных трудов КамчатНИРО, 2010. Вып. 16. С. 52–67.

Куренков И.В. Зоопланктон озер Камчатки. Петропавловск-Камчатский: Изд-во КамчатНИРО, 2005. 178 с.

Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.

Уколова Т.К. Физико-географическая характеристика бассейна озера Курильского и особенности формирования гидрохимического режима его притоков (литературный обзор) // Исследования водных биологических ресурсов Камчатки и северо-западной части Тихого океана. 2008. Вып. 11. С. 15–23.

Kurenkov I.I. The Influence of Volcanic Ashfall on Biological Processes in a Lake // Limnology and Oceanography. 1966. Vol. 11, N. 3. P. 426–429.

НИТРАТНЫЙ АЗОТ В ВОДЕ ОЗЕР НИЖНЕГО ПРИАМУРЬЯ

В.П. Шестеркин
Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск
e-mail: shesterkin@ivep.as.khb.ru

На территории Нижнего Приамурья насчитывается порядка 20 тыс. озер, которые различаются по происхождению озерных котловин, морфометрическим характеристикам, источникам водного питания, гидрологическому и гидрохимическому режимам. Отличаются водоемы и по нагрузке поступления биогенных элементов, в том числе нитратного азота – важнейшего биогенного вещества, который определяет биологическую продуктивность водоемов и лимитирует качество их вод. Поэтому определение концентраций нитратного азота в воде озер различного генезиса, их сезонной и многолетней динамики является важной практической задачей.

Изучение химического состава воды озер Нижнего Приамурья осуществлялось эпизодически в 1997–2011 гг. во время экспедиционных работ, причем, пойменных озер в ходе научных рейсов на участке Амура между г. Хабаровском и с. Богородским (740 км). Исследования охватывали как крупные озера с площадью зеркала более 280 км^2 (Удыль, Болонь и др.), так и малые водоемы с площадью зеркала менее 50 км^2 (Падали, Катар, Иркутское и др.). Морфометрические характеристики наиболее крупных озер Нижнего Приамурья представлены в табл. 1. Пробы воды отбирались с поверхности на верхнем, центральном и нижнем (приустьевом) участках водоемов, анализировались в Межрегиональном центре экологического мониторинга гидроузлов (№ ROCC RU 0001. 515988) при ИВЭП ДВО РАН в г. Хабаровске. Содержание нитратного азота определяли по [РД 52.24.380-2006].

Таблица 1

Морфометрические характеристики крупных озер Нижнего Приамурья

Озеро	Площадь зеркала, км^2	Площадь водосбора, км^2	Максимальная глубина, м
Чукчагирское	366	1 060	3,0
Болонь	338	12 500	2,0
Удыль	330	12 400	4,0
Орель	314	4 990	3,6
Бол. Кизи	281	5 100	4,0
Эворон	194	5 670	2,8
Чля	140	530	3,2
Кади	67,0	902	4,0
Петропавловское	55,4	3 600	2,0
Пальмука	14,8	–	1,5

По классификации О.А. Алекина [1970], вода озер Нижнего Приамурья относится к гидрокарбонатному классу, группе кальция, первому типу. Минерализация воды летом и осенью не превышает 60 мг/л, в период ледостава существенно возрастает, причем в неглубоких водоемах достигает 200 мг/л.

В ледниковых озерах хребта Дуссе-Алинь, Баджальского и Бурейского хребтов, расположенных на высоте 1150–1600 м абс., концентрации нитратного азота в воде изменяются в широких пределах (0,03–0,23 мгN/л). Значительный интервал колебания содержания этой формы азота в условиях атмосферного питания и низкой проточности озер (площадь зеркала не превышает 1,0 км^2, водосбора – 10 км^2) может быть обусловлен влиянием пирогенного фактора [Шестеркин, Шестеркина, 2003]. Об этом свидетельствует увеличение в пять раз концентрации нитратного азота в воде оз. Корбохон (хр. Дуссе-Алинь) в 2002 г. по сравнению с 1996 г. после крупномасштабных пожаров 1998 г. на территории Хабаровского края, когда огнем было пройдено 2389 тыс. га лесных массивов. Данное предположение основано на результатах исследований на западном макросклоне северного Сихотэ-Алиня в 1999–2011 гг., согласно которым средняя многолетняя концентрация нитратного азота в воде

горно-таежных рек, дренирующих не тронутые пожарами лесные массивы, составила 0,33 мгN/л, а максимальная достигала 0,82 мгN/л [Шестеркин и др., 2011]. На порядок ниже было содержание этого вещества в воде таежных рек восточного макросклона Сихотэ-Алиня [Форина, Шестеркин, 2010].

Атмосферное питание является основным и для органогенных озер, получивших широкое распространение на Средне-Амурской и Удыль-Кизинской низменностях. Наиболее крупное из них – Пальмука (см. табл. 1) Данные озера отличаются от остальных водоемов высокими значениями цветности и перманганатной окисляемости, низкими величинами минерализации (до 500 град., 54,2 мгО/л и 24,3 мг/л соответственно). Содержание нитратного азота в воде этих озер обычно не превышает 0,08 мгN/л. Подобные концентрации этой формы азота отмечались в воде оз. Мал. Шарга, притоки которого дренируют крупные болотные массивы.

Влияние лесных пожаров проявляется и на химическом составе воды пойменных озер, основными источниками водного питания которых являются воды Амура и горно-таежных рек Сихотэ-Алиня. В оз. Хаванда (площадь зеркала 3,7 км^2, водосбора 1190 км^2) повышенное содержание нитратного азота в питающей его р. Саласу (до 0,31 мгN/л) летом 2004 г. обусловило в период летней межени на р. Амур аналогичные значения концентраций нитратного азота на всей акватории водоема, в то время как в воде р. Амур она не превышала 0,1 мгN/л. Подобная ситуация наблюдалась на оз. Хаванда и в августе 2007 г. Снижение количества лесных пожаров на Нижнем Приамурье в последние годы привело к уменьшению поступления этого вещества в водоем. Поэтому на верхнем и центральном участках этого озера в августе 2010 г. и сентябре 2011 г. концентрация нитратного азота была ниже 0,1 мгN/л (табл. 2).

Таблица 2

Содержание нитратного азота в воде оз. Хаванда и р. Амур, мгN/л

Объекты	Участки	05.07.2004	10.07.2007	05.08.2010	24.09.2011
Оз. Хаванда	Верхний	0,31	0,20	< 0,01	0,07
	Центральный	0,26	–	0,06	0,06
	Приустьевый	0,25	0,04	0,24	0,05
Р. Амур	Середина	0,06	0,01	0,28	0,02

На крупных водоемах (Удыль, Болонь и др.) при невысоких уровнях воды р. Амур влияние пирогенного фактора на химическом составе воды сказывается в меньшей степени. Поэтому содержание нитратного азота в воде этих озер по акватории распределяется относительно равномерно и большей частью не превышает 0,03 мгN/л. Часто вследствие потребления водной растительностью и фитопланктоном содержание этой формы азота в воде находится ниже предела обнаружения (табл. 3).

Таблица 3

Содержание нитратного азота в воде оз. Удыль и р. Амур, мгN/л

Объекты	Участки	26.03.1998	05.08.2007	13.08.2009	05.08.2010	06.10.2011
Оз. Удыль	Верхний	0,13	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	Центральный	0,16	0,01	0,02	0,01	0,01
	Приустьевый	0,09	0,01	0,24	0,01	0,02
Р. Амур	Середина	0,29	0,03	0,24	0,25	0,03

При очень низких уровнях Амура неглубокие припойменные озера распадаются на изолированные водоемы, часть которых полностью пересыхает до начала летне-осенних паводков. Вода сохраняется лишь в неглубоких ложбинах, соединяющих впадающие в озера реки с Амуром. Подобная ситуация отмечалась на Нижнем Приамурье в маловодные 2007–2008 гг., когда значительный прогрев воды (> 27 °С) вызвал ее цветение, а соответственно и высокие концентрации в воде растворенного кислорода (до 10,3 мг/л), значения pH (до 9,09) и перманганатной окисляемости (до 33,6 мгО/л). При таком составе воды во многих мелководных озерах (Гасси, Хабар, Никитина падь и др.) концентрация нитратного азота не превышала 0,06 мгN/л. Более высокое содержание этого элемента отмечалось в воде озер

Петропавловского, Падали и Мылка, притоки которых дренируют территории городов Хабаровска, Амурска и Комсомольска-на-Амуре. Максимальные концентрации нитратного азота (до 1,3 мгN/л) отмечаются на верхнем участке оз. Петропавловского, где впадают реки Черная и Сита.

В паводки на р. Амур водные массы многих пойменных озер подпираются амурскими водами, что создает значительную неоднородность в распределении концентраций растворенных веществ по акватории водоемов [Шестеркин, 2011]. Наибольшие различия в содержании нитратного азота отмечаются в паводки, которые формируются в бассейне р. Сунгари, т. е. на территории Китая. Содержание нитратного азота в воде этой реки в последние годы постоянно превышает 0,55 мгN/л, а максимальное значение достигало весной 2010 г. (до 1,24 мгN/л), в то время как в воде р. Амур выше устья р. Сунгари содержание этого вещества было на порядок ниже. Таким образом, большое количество нитратного азота поступает в пойменные озера Нижнего Приамурья в результате трансграничного переноса. Максимальное его поступление в водоемы отмечалось после катастрофического паводка редкой повторяемости (раз в 100–150 лет) в 1998 г. на р. Сунгари, когда в районе Хабаровска на пике паводка при расходе воды 31300 $м^3$/с сток нитратного азота составлял 9500 т/сутки, что в 2 раза превышало поступление этого вещества в составе сточных вод Хабаровского края в течение всего 1998 г. [Шестеркин, Шестеркина, 2009]. В более многоводном 2009 г. пойма Амура в районе Хабаровска находилась под водой 68 дней, а Комсомольска-на-Амуре – 42 дня. В районе Хабаровска на пике этого паводка максимальный сток нитратного азота составлял 1473 т/сутки. Такой сток нитратного азота незначительно отличался от количества этого вещества, которое поступало в течение 2008 г. (1623 т) в составе сточных вод выше расположенных в бассейне Амура административных субъектов Российской Федерации. Высокие расходы воды и повышенное содержание нитратного азота в течение всего паводка позволяют сделать предположение о значительном выносе (ориентировочно 48,7 тыс. т) нитратного азота в Амур [Шестеркин, 2010]. Поэтому на приустьевом участке оз. Хаванда во время паводков на р. Амур постоянно наблюдаются более высокие, чем на остальных участках водоема, концентрации нитратного азота (см. табл. 2). Аналогичная ситуация отмечалась и на более крупных водоемах Нижнего Приамурья. В озерах Удыль и Бол. Кизи содержание этой формы азота в приустьевой части было в 12 и более раз выше, чем на остальной акватории водоема (см. табл. 3).

В период ледостава большая часть пойменных озер промерзает до дна, вода сохраняется лишь в небольших ложбинах. В водоемах с глубинами более 1,5 м (Удыль, Чля и др.) концентрация нитратного азота в подледной воде вследствие процессов криогенного концентрирования существенно возрастает (см. табл. 3). В оз. Дальжа она достигала 0,39 мгN/л, в воде крупного реликтового оз. Чукчагирское в 1978 – 0,34 мгN/л. Более высокие концентрации нитратного азота отмечались в воде озер Чля и Бол. Кизи (до 0,63 и 0,48 мгN/л соответственно) за счет интенсивного разложения органического вещества в придонных горизонтах. Повышенные концентрации этой формы азота (до 0,43 мгN/л) отмечались и в подледной воде оз. Петропавловского вследствие ее загрязнения сточными водами.

Таким образом, содержание нитратного азота в озерах Приамурья изменяется в широких пределах, его поступление обусловлено как природными, так и техногенными факторами. Наличие мощных источников выбросов оксидов азота, возникающих при лесных пожарах, способствует повышению содержания нитратного азота как за счет непосредственной диффузии газовой составляющей во время пожара, так и за счет поступления со стоком питающих озера рек. Причем роль атмосферных поступлений увеличивается с уменьшением площади удельного водосбора. Факторами, способствующими повышению содержания и неравномерному распределению по акватории нитратного азота в воде озер, является сброс сточных вод и поступление нитратов в пойменные озера во время паводков за счет трансграничного переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 10-05-00227 и 10-05-00182.

Литература

Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.

РД 52.24.380-2006. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе.

Форина Ю.А., Шестеркин В.П. Особенности химического состава речных вод восточного макросклона северного Сихотэ-Алиня // География и природные ресурсы. 2010. № 3. С. 81–87.

Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Гидрохимия ледниковых озер Северного Приамурья // Труды государственного природного заповедника «Буреинский». Вып. 2. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2003. С. 11–13.

Шестеркин В.П. Особенности химического состава воды р. Амур в дождевые паводки // Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод: Материалы науч. конф. г. Азов, 27–28 мая 2010 г. Ростов-на-Дону: ГХИ, 2010. С. 176–179.

Шестеркин В.П. Гидрохимия пойменных озер Нижнего Приамурья // Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды. Тез. IV Междунар. науч. конф. Минск-Нарочь, 2011. С. 193–194.

Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Форина Ю.А. Влияние лесных пожаров на динамику содержания растворенных веществ в воде малых рек Сихотэ-Алиня // Геодинамические процессы и природные катастрофы в Дальневосточном регионе. Южно-Сахалинск: ИММГ ДВО РАН, 2011. С. 190–191.

Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Особенности качества воды р. Сунгари // Геоэкология. 2009. № 1. С. 50–53.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСТЬЯХ МАЛЫХ РЕК ПРИКАВКАЗСКОЙ ЗОНЫ ЧЕРНОГО МОРЯ

А.В. Савенко, А.В. Полякова
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru, anpol@mail.ru

В устьевых областях рек происходит глубокая трансформация химического состава материкового стока, приводящая к тому, что реальное поступление растворенных и взвешенных веществ в морскую среду значительно отличается от расчетных оценок миграции химических элементов под влиянием гидродинамических процессов смешения речной и морской водных масс.

С целью изучения пространственно-временной изменчивости распределения растворенных форм биогенных элементов, ответственных за величину первичной продукции и в конечном итоге за общую массу органического вещества, в зоне смешения речных и морских вод Черноморского побережья Кавказа была осуществлена серия гидролого-гидрохимических съемок устьев наиболее значимых рек водосборов Голубой и Геленджикской бухт. По данным многолетних исследований, проводившихся с 1999 г. [Сапожников и др., 2002; Полякова и др., 2005; Arkhipkin et al., 2011], в Геленджикской бухте наблюдается проявление признаков эвтрофирования вод в вегетационный период. Воды Голубой бухты формируются в условиях интенсивного обмена с открытой частью моря, поэтому их состояние ближе к естественному, хотя и подвержено флуктуациям, связанным с изменением объема стока и качества вод р. Ашамбы.

В устье р. Ашамбы работы выполнялись в разные фазы гидрологического режима: 15 июля, 30 августа 2010 г. и 27–28 января 2011 г.; в устьях рек Мезыбь и Хотецай – 1 и 3 сентября 2010 г.; в устье р. Вулан – 17 июля 2006 г. Пробы воды отбирали из поверхностного слоя пластиковой емкостью, после чего сразу отфильтровывали их через плотные бумажные фильтры в полипропиленовые флаконы, в которые затем добавляли небольшое количество хлороформа. Концентрации растворенного минерального фосфора и кремния определяли фотометрическими методами с применением соответственно молибдата аммония с аскорбиновой кислотой и молибдата аммония с солью Мора; концентрацию общего растворенного фосфора – по той же методике, что и минерального, но с предварительным окислением органического вещества при кипячении с добавлением персульфата калия; содержание хлоридов – объемным меркуриметрическим методом [Лурье, 1971].

Полученные результаты (табл., рис.) позволили выявить основные закономерности миграции растворенных форм биогенных элементов в устьевых областях исследуемых рек. В устье р. Вулан наблюдалось типичное для вегетационного периода поведение растворенных фосфатов и кремния, концентрации которых снижались соответственно с 0,008 и 3,0 мг/л на речной границе зоны смешения до 0,002 и 0,2 мг/л в морской водной массе при потерях в результате биологической ассимиляции в пределах устьевой области, достигающих 32 и 17 % (0,0025 и 0,5 мг/л) при содержании хлоридов 0,5–1 г/л.

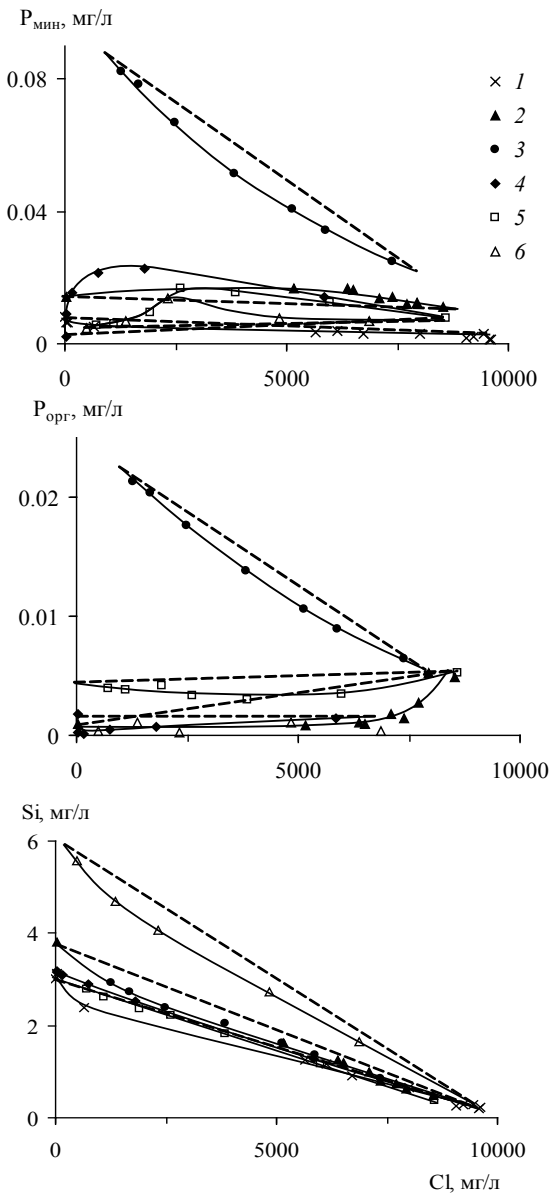
В устье р. Ашамбы во время летней межени 2010 г. содержание растворенного минерального фосфора в распресненной части зоны смешения оставалось примерно постоянным и равным 0,014–0,017 мг/л, снижаясь до 0,011 мг/л лишь на устьевом взморье. Для органического фосфора была характерна обратная зависимость: при увеличении содержания хлоридов до 6 г/л количество $P_{орг}$ в растворе было незначительным и поддерживалось на уровне 0,001 мг/л, тогда как при дальнейшем осолонении резко возрастало до 0,005 мг/л.

Однако 30 августа 2010 г. ситуация принципиально изменилась: концентрации растворенных форм минерального и органического фосфора в водах р. Ашамбы на порядок увеличились, а при взаимодействии с морской водой происходило их резкое снижение с потерями относительно линии консервативного смешения, достигающими в водах средней солености соответственно 12 и 8 % (0,007 и 0,0012 мг/л). Причиной аномально высокого содержания фосфора в стоке р. Ашамбы в этот период мог служить дождевой смыв фосфорсодержащих удобрений с расположенных вблизи реки виноградников. В качестве подтверждения данного предположения можно рассматривать распределение кремния в устье р. Ашамбы, которое в июле и августе 2010 г. описывалось общей зависимостью от содержания хлоридов, указывающей на ведущую роль в его миграции процесса биологического потребления.

Во время зимней межени 2011 г. главным фактором, ответственным за трансформацию потоков растворенного фосфора в устье р. Ашамбы, был процесс реминерализации органического вещества, приводивший к резкому возрастанию содержания минерального фосфора на начальных стадиях смешения речных и морских вод с последующим плавным снижением до свойственных морской водной массе значений, а также противоположно направленному

Содержание растворенных форм биогенных элементов и хлоридов в устьях малых рек Прикавказской зоны Черного моря

$P_{мин}$	$P_{орг}$	Si	Cl
мкг/л		мг/л	
1	2	3	4
Устье р. Вулан Геленджикской бухты, 17 июля 2006 г.			
1,87	–	0,26	9050
2,87	–	0,65	8010
6,46	–	3,08	54,9
3,60	–	1,24	5650
3,73	–	1,16	6140
5,17	–	2,40	657
3,16	–	0,90	6720
2,15	–	0,30	9220
2,87	–	0,28	9440
1,44	–	0,20	9590
1,44	–	0,24	9610
6,60	–	3,14	34,3
8,04	–	3,02	8,57
Устье р. Ашамбы Голубой бухты, 15 июля 2010 г.			
16,7	1,03	1,25	6380
16,5	0,94	1,20	6510
14,1	0,95	3,80	23,4
16,7	0,82	1,63	5150
13,6	1,74	0,99	7080
11,9	2,73	0,75	7720
11,2	4,87	0,48	8540
12,6	5,19	0,64	7940
14,0	1,42	0,81	7370
То же, 30 августа 2010 г.			
82,2	21,4	2,92	1270
78,2	20,4	2,72	1680
66,9	17,6	2,39	2480
51,4	13,8	2,05	3830
40,5	10,6	1,62	5130
34,1	8,97	1,35	5880
24,9	6,42	0,84	7370
То же, 27–28 января 2011 г.			
21,4	0,49	2,91	741
22,7	0,71	2,53	1810
14,2	1,41	1,28	5840
15,3	0,14	3,11	170
8,81	0,30	3,19	18,5
2,15	1,75	3,15	20,5
Устье р. Мезыбь Голубой бухты, 1 сентября 2010 г.			
5,52	3,93	2,79	724
6,04	3,77	2,62	1110
9,39	4,22	2,37	1910
16,6	3,39	2,22	2610
15,5	2,94	1,82	3850
12,5	3,40	1,17	5990
7,65	5,27	0,38	8600
Устье р. Хотецай Голубой бухты, 3 сентября 2010 г.			
4,73	0,31	5,59	490
6,84	1,05	4,71	1360
13,9	0,21	4,06	2340
7,71	1,05	2,72	4840
7,06	0,32	1,64	6870



Зависимости концентраций растворенных форм минерального, органического фосфора и кремния от содержания хлоридов в устьях малых рек Прикавказской зоны Черного моря:

1 – р. Вулан, 17 июля 2006 г.; 2–4 – р. Ашамба, 15 июля 2010 г., 30 августа 2010 г. и 27–28 января 2011 г.; 5 – р. Мезыбь, 1 сентября 2010 г., 6 – р. Хотецай, 3 сентября 2010 г.

изменению концентраций органического фосфора. Поведение кремния соответствовало консервативному типу, что указывало на пренебрежимо малую интенсивность процессов его ассимиляции–реминерализации в пределах устьевой области.

В отличие от устьев рек Вулана и Ашамбы, распределение растворенного минерального фосфора в устьях рек Мезыбь и Хотецай контролируется, по-видимому, десорбцией с речных взвесей, о чем свидетельствует его дополнительное поступление в раствор в водах промежуточной солености, достигающее соответственно 1,8 и 1,7 раза (0,011 и 0,009 мг/л) при содержании хлоридов ~2,5 г/л. На хемогенный характер трансформации потоков растворенных фосфатов указывают также их низкие концентрации на речной границе устьевых областей этих рек, по порядку величины соответствующие таковым в морской водной массе, и близкое к постоянному содержание растворенного органического фосфора в зоне смешения речных и морских вод. Для кремния, так же как в устьях других рек в вегетационный период, происходило изъятие растворенных форм в результате потребления фитопланктоном.

Таким образом, для устьевых областей рек исследуемого района характерна сильная пространственно-временная изменчивость распределения биогенных элементов, возникающая под влиянием двух факторов:

а) концентраций изучаемых элементов в речной водной массе, различающихся в зависимости от условий ее формирования;

б) трансформации потоков биогенных элементов в зоне смешения речных и морских вод, ведущую роль в которой могут играть как биологические (ассимиляция гидробионтами, реминерализации органического вещества), так и химические (десорбция с речных взвесей) процессы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-05-93105).

Литература

Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.

Полякова Т.В., Полякова А.В., Архипкин В.С. Состояние и изменчивость экологических условий Геленджикской бухты // Доклады МОИП. Т. 36. М.: Изд-во «Графикон-принт», 2005. С. 106–109.

Сапожников В.В., Горюнова В.Б., Старцева А.И., Полякова А.В. Опыт совместного анализа загрязняющих веществ и распределения гидрохимических параметров (на примере шельфовых вод Черного моря) // Океанология. 2002. Т. 42, № 3. С. 378–383.

Arkhipkin V.S., Polyakova A.V., Polyakova T.V. Variability of the north-east Black Sea ecosystem // Abstracts of the 10th International Conf. on the Mediterranean Coastal Environment (MEDCOAST). October 25–29, 2011. Rhodes, Greece, 2011. P. 491–498.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ РЕК В РАЙОНЕ БОЛЬШОГО СОЧИ

Ю.А. Андреев, О.А. Михайленко, Н.С. Тамбиева, О.В. Болотова
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
e-mail: y.a.andreev@gmail.com

Объектом исследования являлись реки региона Большого Сочи, от Туапсе до Адлера, предположительно испытывающие на себе антропогенную нагрузку, в том числе в результате строительства спортивных объектов и инфраструктуры, связанных с проведением XXII Олимпийских зимних игр 2014 г. Цель работы – изучение качественного и количественного состава органических загрязняющих веществ водных объектов в районе Большого Сочи.

За период исследования в 2009–2010 гг. было произведено 7 отборов проб речных вод по всему изучаемому региону и оценка их загрязнения с использованием современных высокоэффективных аналитических методов. Пробы воды отбирались согласно требованиям применяемых методик, консервировались при необходимости и транспортировались в охлаждающем термостате. Обработка проб проводилась в тот же день в лаборатории г. Сочи и включала в себя в основном получение экстрактов для последующего анализа на хроматографическом оборудовании в аналитическом центре Гидрохимического института г. Ростова-на-Дону. Практически все методики, использованные в работе, аттестованы и внесены в Государственный реестр методик выполнения измерений, допущенных для целей экологического контроля [ПНД Ф 14.1:2:4.65-96; РД 52.24.473-95; РД 52.24.512-2002; РД 52.24.440-2006; РД 52.24.412-2009; РД 52.24.417-2011; РД 52.24.487-2011]. Все применявшееся оборудование проверяется ежегодно.

В результате исследования впервые были получены данные, которые дают объективную оценку содержания таких загрязняющих веществ, как пестициды, полиароматические углеводороды (ПАУ), летучие органические соединения, фенолы и др.

Анализ экстрактов проб воды в гексане и метиленхлориде с целью идентификации состава органических веществ проводили на газовом хроматографе с масс-селективным детектором (ГХ-МС) Agilent Technologies 6850/5975C (Agilent Technologies, США). Определение индивидуальных веществ проводили на газовых хроматографах «Кристалл-2000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола, Россия) и «Кристаллюкс-4000М» (ООО «НПФ «Мета-хром», г. Йошкар-Ола, Россия) с пламенно-ионизационным (ПИД), фотоионизационным (ФИД) и электронозахватным (ЭЗД) детекторами; а также жидкостном хроматографе «Люмахром» со спектрофлюориметрическим детектором «Люмахром СФЛД 2310 Флюорат-02-Панорама» («Люмекс», г. Санкт-Петербург, Россия). Градуировка всех применявшихся приборов для количественного анализа осуществлялась только по государственным стандартным образцам или по веществам гарантированной степени чистоты импортного производства (Sigma-Aldrich, Supelco, Fluka).

Для определения летучих органических веществ использовали метод газохроматографического анализа равновесного пара с ПИД и ФИД, а для подтверждения идентификации при необходимости – ГХ-МС. Определение фенола и его производных (алкил- и монохлорфенолов) с дериватизацией проводилось на газовом хроматографе с ДИП и ГХ-МС. Определение ди- и полихлорфенолов с ацилированием, а также хлорогранических пестицидов (ХОП) проводилось на газовом хроматографе с ЭЗД. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) определяли полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в экстрактах проб воды.

За весь период были обследованы реки Туапсе, Лоо, Битха, Западный Дагомыс, Шахе, Псезуапсе, Сочи, Херота, Хоста, Мзымта и Лаура в разные сезоны и с различной периодичностью.

Первый отбор был проведен в июле 2009 г., и по результатам хроматомасспектрометрического исследования выявлен сравнительно низкий уровень загрязнения почти всех проб воды. В основном на всех хроматограммах гексановых экстрактов присутствовали пики декана, додекана, тетрадекана и гексадекана. В пробах воды из рек Дагомыс и Мзымта обнаружены тяжелые гомологи ароматическо-

го ряда – триметилбензолы и метилнафталин, в пробе воды из р. Хероты обнаружен бромнафталин (ПДК – отсутствие, 1 класс опасности). Однако все выше упомянутые вещества присутствовали в очень низких концентрациях (на уровне долей и единиц микрограммов в литре), что может быть обусловлено временем отбора проб воды (относительно жаркий период) и отсутствием осадков.

При последующих двух отборах в начале 2010 г. анализ гексановых экстрактов воды из рек Лауры, Хосты и Сочи (створ Пластунки) выявлено наименьшее загрязнение. В частности, суммарная концентрация разделенных алифатических углеводородов (преимущественно C_{10}–C_{18}) составила примерно 3–4 мкг/л. Более высокие концентрации алифатических углеводородов, включая более тяжелые гомологи (до C_{30}), наблюдались в воде рек Сочи (устье), Хероты, Мзымты и Туапсе – до 10–20 мкг/л. На хроматограммах экстрактов устьевых участков рек наблюдались также «горбы» неразделенных пиков нефтяных углеводородов, наиболее выраженные для р. Туапсе. Изучение состава углеводородных веществ из реки Мзымты показало, что по всем критериям, а именно: C_{15}/C_{16} = 0,7; Pr/Ph = 0,83; C_{17}/Pr = 1,19 и CPI = 0,66 – загрязнение имеет типично нефтяное происхождение. Аналогичная ситуация и с водой из р. Хероты: C_{15}/C_{16} = 0,74; Pr/Ph = 0,97; C_{17}/Pr = 1,10 и CPI = 0,75[1].

В пробе р. Сочи (устье) в марте 2010 г. обнаружены такие специфические вещества, как пропилпарабен, широко используемый как консервант в продуктах бытовой химии и косметических средствах, а также N,N/-диметил-N,N/-дифенилкарбамид, используемый в пластиках как ингибитор горения.

В результате хроматомасспектрометрического исследования гексановых экстрактов из проб, отобранных в марте 2010 г., было обнаружено наличие хлорорганического пестицида линдана (γ-изомера гексахлорциклогексана), поэтому для количественной оценки его содержания экстракты были проанализированы на газовом хроматографе с ЭЗД. Пример хроматограммы определения линдана приведен на рис. 1. Результаты определения линдана приведены в табл. 1.

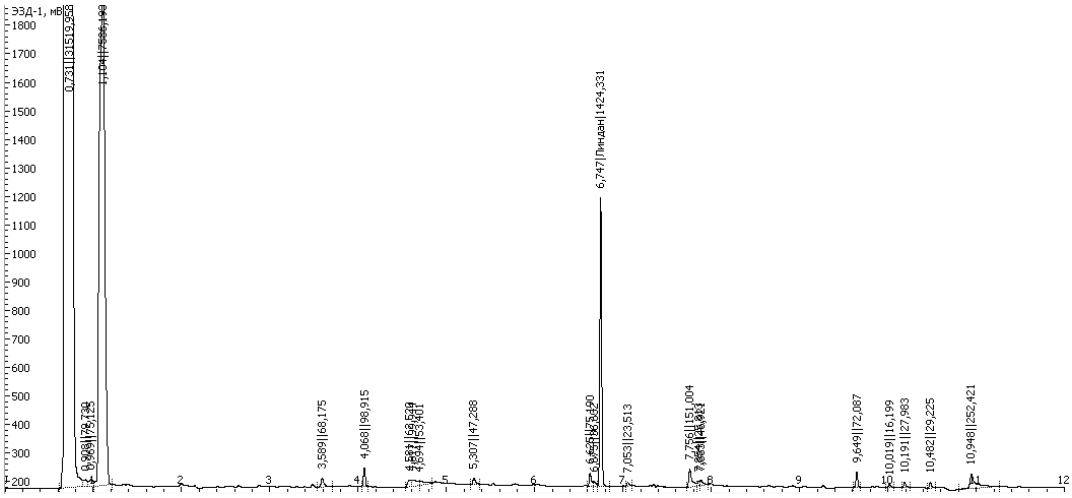


Рис. 1. Хроматограмма гексанового экстракта, ЭЗД

При отборе воды из р. Битхы в июне 2010 г. обнаружены следовые количества хлорпирифоса (инсектицид). Вода р. Туапсе по-прежнему была значительно загрязнена нефтепродуктами, хроматограмма имеет типичный «горб» неразделенных нафтеновоароматических углеводородов. Следует отметить присутствие почти во всех пробах воды, кроме рек Лауры, Сочи (створ Пластунки) и Мзымты, «маркеров» хозяйственно-бытовых вод в виде различных производных холестерина, среди которых был и копростерин – типичный индикатор фекального загрязнения.

Отбор в июле 2010 г. был аналогичен отбору 2009 г. В устьевой части р. Мзымты основными загрязняющими веществами были компоненты нефтепродуктов (C_{15}/C_{16} = 0,84; Pr/Ph = 0,81; C_{17}/Pr = 1,23 и CPI = 0,89). Более того, в пробе присутствовали хинолин и метилпроизводные полициклических ароматических углеводородов, что подтверждает загрязнение воды нефтепродуктами.

[1] Pr – пристан, Ph – фитан, CPI – отношение количеств углеродов с нечетным и четным числом атомов углерода.

В сентябре 2010 г. во многих пробах выявлено присутствие трибутилацетилцитрата в значительных концентрациях, появление которых может быть обусловлено использованием в качестве пластификатора в различных пластиках, строительных материалах. Следует, однако, отметить его отсутствие в воде рек Туапсе и Псезуапсе. Вода р. Туапсе по-прежнему имела маркеры нефтяного загрязнения, среди которых метилированные производные ПАУ (ди- и триметилнафталины), гетероатомные соединения (индол), серосодержащие соединения (диметилтрисульфид). В экстрактах большинства проб также был обнаружен линдан, аналогично ситуации в марте (см. табл. 1).

Причина появления линдана в этих пробах однозначно не может быть объяснена, поскольку применение его давно запрещено. Развитого сельскохозяйственного производства в регионе нет, поэтому вряд ли появление пестицида связано с утечкой из каких-то старых хранилищ или свалок. Наиболее вероятной причиной может быть атмосферный перенос. При этом возможно накопление линдана в снег, откуда он при таянии попадает в реки (март), либо поступает непосредственно с осадками (сентябрь). В другие месяцы линдан в пробах не был обнаружен.

Таблица 1

Результаты определения линдана (ПДК 0,01 мкг/л) в пробах воды

Река	Концентрация, мкг/л	
	Март 2010 г.	Сентябрь 2010 г.
Лаура	0,061	0,088
Мзымта (п. Красная поляна)	–*	0,15
Мзымта (устье)	0,050	0,20
Херота	0,069	0,16
Хоста	0,059	0,19
Сочи (створ Пластунки)	0,046	0,11
Сочи (устье)	0,073	0,12
Лоо	–	< 0,002
Псезуапсе	–	< 0,002
Туапсе	< 0,002	< 0,002

Примечание. * – Прочерк здесь и далее означает, что определение указанных веществ в данных пробах не проводилось.

На довольно сильное загрязнение воды исследованных рек органическими веществами указывают и высокие концентрации метана, который является однозначным индикатором органического загрязнения, особенно связанного с хозяйственно-бытовыми сточными водами и сточными водами предприятий пищевой промышленности, результаты определения которого приведены в табл. 2.

В октябре 2010 г. при исследовании экстрактов проб воды из р. Лауры хроматомасспектрометрическим методом обнаружены высокие количества амида олеиновой кислоты, меньшие количества пальмитамида, стеарамида, которые применяются в качестве антифрикционных присадок при буровых работах.

Таблица 2

Результаты определения метана в пробах воды в 2010 г.

Река	Концентрация, мкл/л			
	Июнь	Июль	Сентябрь	Октябрь
Лаура	0,2	45	15	18
Мзымта (п. Красная поляна)	0,6	24	3,1	34
Мзымта (устье)	4,3	175	39	41
Херота	67	–	36	–
Хоста	1,7	32	14	–
Сочи (створ Пластунки)	1,8	21	6,6	–
Сочи (устье)	6,2	50	8,2	–
Битха	32	–	–	–
Лоо	–	–	93	–
Псезуапсе	–	–	6,8	–
Туапсе	5,8	294	190	–

Практически во всех отборах в большинстве проб воды обнаружены фталаты (диэтилфталат, дибутилфталат и диоктилфталат), а также другие пластификаторы и ингибиторы горения (трифенилфосфат, три(2-хлорэтил)фосфат) с максимальными концентрациями в устьевых участках рек Сочи, Мзымты и Хероты.

В 2010 г. определение летучих ароматических углеводородов во всех пробах воды выявило их концентрации меньше, чем значения ПДК. Лишь в некоторых случаях наблюдались значимые концентрации (бензола, толуола и ксилолов), что свидетельствует о поступлении указанных веществ вследствие увеличивающейся транспортной нагрузки.

При определении фенола, крезолов и ксиленолов в пробах воды обнаружены концентрации, не превышающие ПДК. В весенний период перечень и концентрации фенолов были немного выше, что объясняется замедлением их окисления из-за низкой температуры. Присутствие фенолов в

таких концентрациях, как правило, обусловлено не антропогенным влиянием, а природными факторами, например, биохимической деградацией отмирающих растительных или животных остатков.

Результаты определения бенз(а)пирена выявили его концентрации ниже ПДК практически во всех пробах. Следует отметить, что для прочих ПАУ нормативы ПДК в воде не установлены. Концентрации других ПАУ (например, антрацен, флуорантен, хризен и дибенз(а,h)антрацен) в воде р. Туапсе иногда составляли до 10–30 нг/л.

Типичные хроматограммы в одном и том же масштабе экстрактов незагрязненной и загрязненной проб воды приведены на рис. 2, 3.

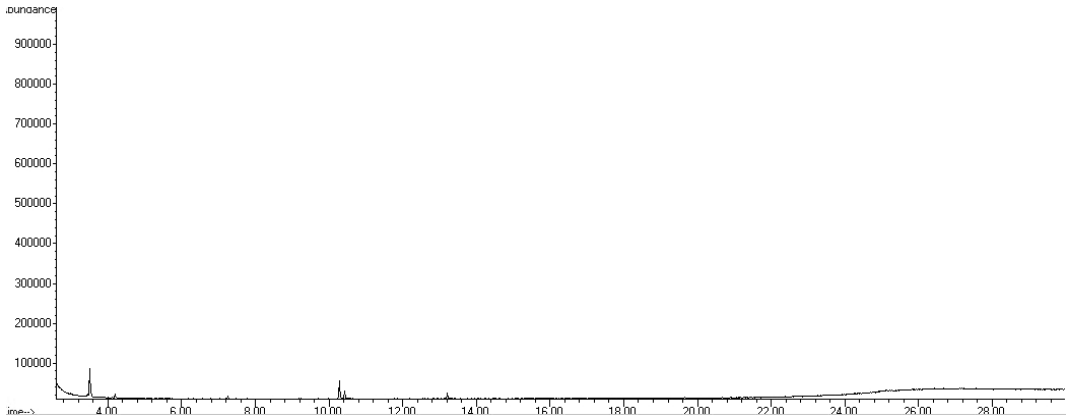


Рис. 2. Хроматограмма гексанового экстракта воды р. Лауры, ГХ-МС

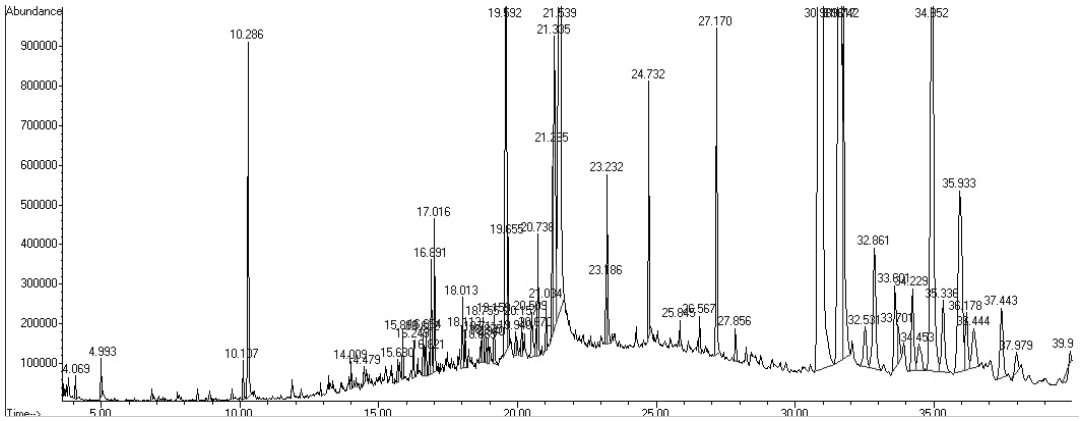


Рис. 3. Хроматограмма гексанового экстракта воды р. Туапсе, ГХ-МС

В результате исследования состава и количественного определения индивидуальных органических веществ был выявлен сравнительно низкий уровень загрязнения большей части обследованных рек. Главным образом, в воде обнаруживаются различные виды нефтепродуктов, компоненты стройматериалов, бытовых отходов за счет поверхностного стока, а также неочищенных хозяйственно-бытовых сточных вод, прежде всего, неорганизованных стоков. В основном, перечень обнаруживаемых веществ, которые поступают в воду из продуктов переработки нефти, пластмасс и средств личной гигиены, согласуется с данными, приведенными в соответствующих главах книги «Анализ воды. Справочник» [Ноллет, Лин, 2012]. При этом выделить составляющую, обусловленную строительством именно олимпийских объектов и соответствующей инфраструктуры, практически невозможно из-за отсутствия аналогичной информации за предшествующий строительству период, а также особенностей данного региона.

Наибольшей степенью загрязнения характеризуются исследованные реки в конце лета – начале осени, когда заканчивается курортный сезон и связанное с ним резкое увеличение населения. Наименьшее загрязнение наблюдается в апреле – июне, когда реки промываются талыми водами, а поступление загрязняющих веществ в этот период еще не столь велико.

Невысокой степени загрязнения способствуют особенности гидрологического режима рек – большие скорости течения, характерные для горных рек, и значительное увеличение расходов при таянии снега и дождевых паводках, вследствие чего русла рек хорошо промываются и загрязняющие вещества не успевают накапливаться.

При этом все загрязняющие вещества, поступающие в реки, благодаря тем же особенностям гидрологического режима очень быстро выносятся с речным стоком в море, не успевая деградировать под действием фотохимических и биохимических процессов.

На границе раздела пресной и морской воды происходит коагуляция и осаждение взвешенных веществ вместе с сорбированными на них органическими загрязняющими веществами. Поэтому важна организация систематических наблюдений за загрязнением донных отложений в приустьевых участках моря.

Литература

Ноллет Лео М.Л., Де Гелдер Лин С.П. Анализ воды. Справочник: пер. с англ. 2-го изд. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 920 с.

ПНД Ф 14.1:2:4.65–96. Методика выполнения измерений массовых концентраций бенз(а)пирена в пробах природной, питьевой и сточной воды с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02» в качестве детектора к жидкостному хроматографу. М., 1996. 13 с.

РД 52.24.473-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих ароматических углеводородов в водах газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 1995. 16 с.

РД 52.24.512-2002. Методика выполнения измерений концентрации метана в водах парофазным газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2002. 8 с.

РД 52.24.440-2006. Сумма массовых концентраций 4–7 ядерных полициклических ароматических углеводородов в водах. Методика выполнения измерений люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2006. 20 с.

РД 52.24.412-2009. Массовая концентрация гексахлорбензола, альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ, дикофола, дигидрогептахлора, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, трифлуралина в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2006. 42 с.

РД 52.24.417-2011. Массовая доля хлорорганических пестицидов и их метаболитов в донных отложениях. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2011. 42 с.

РД 52.24.487-2011. Массовая концентрация фенола, алкилфенолов и монохлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2011. 32 с.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ СЕЛЕНА И СЕЛЕНОВЫЙ СТАТУС ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ

В.В. Вапиров[1], Г.С. Бородулина[2], Е.А. Чаженгина[1], Н.В. Вапирова[1], А.А. Венскович[1]

[1] Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск

e-mail: vapirov@petrsu.ru

[2] Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

e-mail: bor6805@yandex.ru

Среди всех эссенциальных элементов, биологическая роль которых строго доказана и не вызывает сомнений, особая роль принадлежит селену. Несмотря на то, что эссенциальность данного элемента известна в течение многих десятилетий, с каждым годом интерес в области селеновой тематики только возрастает, свидетельством чему является масса оригинальных статей по данному вопросу. В первую очередь это связано с уникальностью механизмов действия данного элемента на живые организмы, в то время как границы между уровнем потребности и токсичности данного элемента иной раз очень условны. Миллиграммовые количества содержания селена в организме и высочайшая токсичность, превышающая токсичность цианистых соединений, предусматривает особую тщательность исследований, связанных с любыми рекомендациями по его применению. Данный вопрос становится еще более актуальным в условиях бесконтрольного применения соединений селена в составе различных биологических добавок. В этой связи становится понятным отсутствие рекомендованных селеновых препаратов, несмотря на строго установленную необходимость его присутствия в организме.

Общее содержание селена в организме взрослого человека в норме составляет от 4 до 20 мг. Поступая в организм в составе растительной и животной пищи, селен метаболизируется с образованием гидроселенид аниона (HSe^-). При последовательном ферментативном превращении гидроселенид-анион с серином образуют селеноцистеин, который способен включаться у позвоночных в селеносодержащие белки [Галочкин, Галочкина, 2011].

Из организма селен выводится с мочой, а также незначительная часть с фекалиями и выдыхаемым воздухом [Решетник, Парфенова, 2001]. При острых и хронических отравлениях селеном альтернативным путем его выведения можно считать волосы и ногти. В зависимости от потребляемой дозы концентрация селена в моче варьирует от 0,9 мкг/л (эндемичные районы Китая) до 3900 мкг/л (Венесуэла) [Тутельян и др., 2002]. Очень показательно, что количество экскретируемого из организма элемента определяется несколькими факторами, одним из которых является форма селена. Поступающие в организм неорганические формы селена выводятся из него лучше, чем его органические соединения. Это определяет особую токсичность органических соединений данного элемента. Известен и феномен снижения экскреции селена с мочой во время беременности [Аникина, Никитина, 2002], что приводит к сохранению селена в организме матери и снабжению им плода. Задержка селена в организме наблюдается при интенсивных физических нагрузках, в результате анафилактического шока [Голубкина и др., 2000], у больных фенилкетонурией. В моче селен присутствует в основном в виде триметилселенония ($[(CH_3)_3Se]^+$). С фекалиями выводятся неусваиваемые формы селена такие, как элементарный селен и дисульфид селена SeS_2.

Безопасный и достаточный уровень потребления селена человеком составляет 50–200 мкг в сутки. Во многих странах мира имеются регионы с недостаточным содержанием селена в окружающей среде, что является причиной развития ряда заболеваний. Ярким проявлением дефицита селена в почвах и как следствие его низкое содержание в продуктах питания, является болезнь Кешана. Это эндемическая кардиомиопатия, причиной которой, по современным воззрениям, является энтеровирусная инфекция (Coxsackivirus B3) на фоне глубокого селенодефицита и недостататка поступления в организм кальция. Впервые эта болезнь зарегистрирована в округе Кешан на севере Китая; в России данное заболевание диагностируется на территории Бурятии, Якутии, Читинской, Амурской, Иркутской и др. областей [Решетник, Парфенова, 2001]. Вторым проявлением глубокого дефицита селена на фоне высокой концентрации фолиевой кислоты в питьевой воде и потребления зерна, пораженного грибком Fusarium oxysporum или Alternaria alternate, является болезнь Кашина-Бека. Данное заболевание известно в Северном Китае, КНДР, спорадически встречается в Якутии, Бурятии и других районах России [Решетник, Парфенова, 2001]. Одновременный дефицит по селену и йоду приводит к эндемическому миксодематозному кретинизму, который широко распространен в Центральной Африке. Для этого заболевания характерен гипотиреоз, пропорционально которому наблюдаются нарушения физического и умственного развития. При парентеральном введении селена большая часть симптомов, характерных при данном заболевании, исчезает уже через 1–3 месяца.

Разовой токсической дозой для человека является 5 мг селена, однако риск развития отравления возникает при длительном его потреблении 0,7 мг/сутки и более [Шабалина и др., 2010]. Избыточное потребление селена и его соединений наблюдается у рабочих, занятых в нефтеперерабатывающей, стекольной, электронной, литейной промышленности и некоторых других областях производства. Основными проявлениями избытка селена являются нарушения функции печени, ломкость ногтей, выпадение волос, тошнота, рвота, при вдыхании селена – отек легких, чесночный запах изо рта, кожи и т. д. [Скальный, Рудаков, 2004].

Биологическая роль селена реализуется посредством селеносодержащих белков (СБ). В настоящее время установлено, что селен в составе селеноцистеина (Sec) присутствует в порядке 30 протеинов, которые кодируются 25 соответствующими генами [Шабалина и др., 2010].

Ключевой биохимической функцией селена является его участие в функционировании глутатионпероксидазы (GPX) – одного из основных антиоксидантных ферментов, предотвращающих накопление свободных радикалов. В состав GPX на 1 моль фермента приходится 4 моль селена. Этот фермент не обладает строгой специфичностью по отношению к пероксидам и в качестве кофактора использует глутатион, который непосредственно окисляется ферментной реакцией. Помимо GPX селен

входит в состав и тиоредоксинредуктазы, обеспечивая высокую антиоксидантную активность и этого фермента. Эту систему можно рассматривать как основную в поддержании окислительного баланса в клетке всех живых организмов. Среди оксиредуктаз селен в составе Sec входит в состав йодтирониндейодиназ. Эта группа ферментов участвует в конверсии тироксина (T_4) в трийодтиронин (T_3), осуществляя дейодирование T_4. Помимо перечисленных ферментов к настоящему времени описаны и другие СБ, которые обеспечивают транспорт селена, участвуют в регуляции апоптоза и клеточной полиферации в воспалительных, окислительных и других процессах [Шабалина и др., 2010]. Отметим, что среди всех органов человека щитовидная железа наиболее насыщена селеном в расчете на 1 г ткани [Шабалина и др., 2010]. При этом в этой железе экспрессировано в основном в тиреоцитах несколько селенсодержащих протеинов.

В природных водах селен присутствует в виде селенитов, селенатов и селеноорганических соединений. Медианное содержание селена в воде Мирового океана составляет 0,2 мкг/л [Geochemical Atlas…, 1998]. Отметим, что данные по содержанию селена в природных водах очень широко варьируют. Так, например, в долине р. Хуахин (Калифорния) концентрация селена в поверхностных водах составляет от 100 до 1400 мкг/л [Башкин, 2004]. В грунтовых водах Индии содержание этого элемента колеблется от 45 до 341 мкг/л [Mini Baja et al., 2011]. В районах Забайкалья средняя концентрация селена в поверхностных водах составляет 0,06 мкг/л, при колебаниях от 0,04 до 0,16 мкг/л [Ломоносов и др., 2011]. Широкий диапазон концентраций данного элемента наблюдается и в водах соседней Финляндии. В поверхностных водах максимальное содержание достигает 0,15 мкг/л, медианная концентрация 0,07 мкг/л [Geochemical Atlas…, 1998]. По данным [Alfthan et al., 1995] средняя концентрация селена в подземных водах кристаллических пород Финляндии составляет 0,15 мкг/л при колебаниях от менее 0,01 до 2,72 мкг/л, а в грунтовых водах концентрации селена варьируют от 0,01 до 0,59 мкг/л. Медианное содержание в подземных водах Норвегии составляет 0,29 мкг/л при диапазоне концентраций от менее 0,01 до 4,82 мкг/л [Geochemical Atlas…, 1998].

Следует отметить, что собрать материал по содержанию селена в различных природных объектах, и особенно в воде, оказалось очень не просто. Это связано, с одной стороны, с очень большим разбросом определяемых величин, а с другой, что очень досадно, с массой неточностей, которые допускают некоторые авторы. Не желая делать ссылки на конкретных авторов, отметим, что во многих статьях откровенно неверно приведены единицы измерения и микрограммовые количества перепутаны с миллиграммовыми. Во многих источниках приводятся одновременно значения в разных единицах измерения, в частности неиспользуемые мг% и мг. Все это не только затрудняет чтение соответствующей оригинальной литературы, но и вводит в откровенное заблуждение. Затруднен анализ ряда отечественных литературных данных по содержанию селена в связи с отсутствием в них методик определения элемента.

Мы начали исследование по изучению содержания селена как в поверхностных, так и подземных водах Республики Карелия. Имеющиеся пока недостаточные данные не позволяют нам в полной мере оценить селеновый статус водных объектов региона, однако предварительные исследования свидетельствуют о низком содержании данного элемента в воде, что вполне согласуется с имеющимися литературными данными по Финляндии и Норвегии.

Содержание селена в подземных водах определялось методом масспектрометрии, а в поверхностных водах – флуориметрическим методом [ГОСТ…, 1989].

В табл. приведены данные по содержанию селена в подземных водах Карелии.

Статистические характеристики распределения концентраций селена в подземных водах Карелии, мкг/л

Предел обнаружения	Количество проб	Количество проб (%) выше предела обнаружения	mediana	max
0,2	58	72	0,32	6,42
0,5	312	20	< 0,5	8,52

Обращает на себя внимание то, что в серии проб с пределом обнаружения 0,5 мкг/л концентрация селена меньше установленного предела в 80 % проб. Что же касается серии проб с пределом

обнаружения 0,2 мкг/л, то в 72 % проб концентрация селена превышает установленный предел, а медианная концентрация элемента в исследуемых пробах (0,32 мкг/л) соизмерима с медианными значениями по данному элементу для вод Норвегии (0,3 мкг/л) и Финляндии (0,15 мкг/л).

Максимальные концентрации селена (6,42 и 8,52 мкг/л) обнаружены в скважинах с высокой минерализацией воды 1,8 и 4,7 г/л соответственно. Факт обогащения соленых вод селеном известен и описан в литературе. Так, например, вода пресных озер Тувы содержит селен в концентрации 0,24–0,56 мкг/л, в то время как в их соленых аналогах концентрация этого элемента достигает 2,8 мкг/л [Аникина, Никитина, 2002].

В ограниченном количестве проб поверхностных вод Карелии концентрация селена не превышает 0,1 мкг/л, что соответствует данным для поверхностных вод Финляндии [Alfthan et al., 1995].

В соответствии с нормативными документами ПДК селена для питьевой воды и минеральных питьевых, лечебных и лечебно-столовых вод составляют 10 и 50 мкг/л соответственно. Воды Карелии характеризуются низким содержанием селена и не представляют опасность для избыточного поступления этого элемента в организм животных и человека. В то же время при таких низких содержаниях элемента воды региона не могут рассматриваться как значимые источники селена для живых организмов и человека.

Литература

Аникина Л.В., Никитина Л.П. Селен. Экология, патология, коррекция. Чита, 2002. 400 с.

Башкин В.Н. Биогеохимия. М.: Научный мир, 2004. 584 с.

Галочкин В.А., Галочкина В.П. Органические и минеральные формы селена, их метаболизм, биологическая доступность и роль в организме // Сельскохозяйственная биология. 2011. № 4. С. 3–15.

Голубкина Н.А., Мазо В.К., Гмошинский И.В. и др. Гомеостаз селена при экспериментальной анафилаксии у крыс // Вопросы медицинской химии. 2000. № 1. С. 28–32.

Ломоносов И.С., Гребенщикова В.И., Склярова О.А. и др. Токсичные (ртуть, бериллий) и биогенные (селен, фтор) в аквальных экосистемах Байкальской природной территории // Водные ресурсы. 2011. Т. 38, № 2. С. 193–204.

ГОСТ 19413-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1989.

Решетник Л.А., Парфенова Е.О. Биогеохимическое и клиническое значение селена для здоровья человека // Микроэлементы в медицине. 2001. Т. 2. Вып. 2. С. 2–8.

Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»; Мир, 2004. 272 с.

Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. М.: Изд-во РАМН, 2002. 224 с.

Шабалина Е.А., Моргунова Т.Б., Орлова С.В., Фадеев В.В. Селен и щитовидная железа // Клиническая и экспериментальная тиреоидология. 2010. Т. 7, № 2. С. 7–18.

Geochemical Atlas of the Central Barents Region / Ed. Clemens Reimann, Matti Aryas, Viktor Chekushin et al. NGU. Geological Survey of Norway, 1998. 745 p.

Georg Alfthan, Dacheng Wang, Antti Aro, Jouko Soveri. The geochemistry of selenium in groundwaters in Finland // The Science of the total Environment. 1995. Vol. 162. P. 93–103.

Mini Bajaj, Elisabeth Eiche, Thomas Neumann et al. Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in North-West India // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 189. P. 640–646.

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ КАРЕЛИИ И ИХ ПОСТУПЛЕНИЕ С ПОДЗЕМНЫМ СТОКОМ В ОЗЕРА

Г.С. Бородулина

Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

e-mail: bor6805@yandex.ru

Изучение региональных закономерностей формирования химического (в том числе микрокомпонентного) состава подземных вод является основой для выявления показателей, определяющих техногенную нагрузку на подземную гидросферу. Повышенный интерес к качеству подземных вод вызван необходимостью их более широкого использования в хозяйственно-питьевом водоснабжении республики. Подземные воды Карелии характеризуются в целом невысокой минерализацией (как

правило, менее 1 г/л) и отличаются разнообразным химическим составом, что обусловлено проявлением природных (ландшафтно-климатических, геолого-гидрогеологических) и антропогенных факторов. В ранних работах, посвященных гидрогеохимической характеристике подземных вод Карелии, содержатся достаточно скудные данные об основных биогенных элементах (азот, фосфор) [Гидрогеология…, 1977; Иешина и др., 1987]. Исследования последних десятилетий значительно расширили знания о распределении, концентрациях и формах этих элементов в подземной гидросфере региона [Водные ресурсы…, 2006; Лозовик, Бородулина, 2009].

Наибольшее количество данных по содержанию нитратов в подземных водах получено методом с салицилатом Na в среде серной кислоты. Диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы 0,1–20 мгNO_3/л. Более надежным является метод, основанный на восстановлении нитратов до нитритов на Cd-Cu редукторе с последующим определением нитритов по реакции с сульфаниламидом и нафтиламином или их производными. Сравнение результатов определения нитратов двумя методами показало близкие результаты. Средняя систематическая погрешность составляет 3,4 %, а максимальное расхождение результатов не превышает 15 %. В большинстве случаев содержание нитратов по первому методу несколько меньше, чем по второму, но эти различия находятся на уровне погрешности методов с учетом разбавления проб перед их анализом. Таким образом, для подземных вод приемлемо использование обоих методов. Учитывая низкое содержание органического вещества в подземных водах региона (средние показатели перманганатной окисляемости для различных горизонтов 2–3 мгО/л), предпочтение можно отдать первому методу как менее трудоемкому.

Аммонийный азот определялся с реактивом Несслера, нитриты – с реактивом Грисса, общий азот – методом персульфатного окисления неорганических и органических азотсодержащих веществ до нитратов в щелочной среде под давлением.

Фоновые концентрации соединений азота в подземных водах Карелии представлены в табл. 1. Самая незначительная роль принадлежит нитритам, их содержания, как в поверхностных, так и в подземных водах в 65 % случаев ниже предела обнаружения, значения выше 0,1 мгN/л зафиксированы в единичных случаях [Лозовик, Бородулина, 2009]. Медианная концентрация нитратов в подземных водах Карелии и Финляндии составляет для верхней гидрогеохимической зоны 0,5 и 0,7 мг N/л, для нижней – 0,07 и 0,06 мг N/л соответственно. Среднее содержание нитратов для вод всей зоны гипергенеза составляет 0,5 мг N/л [Шварцев, 1998].

Таблица 1

Концентрация (медианные значения) соединений азота в подземных водах Карелии (мг N/л)

Водоносный горизонт	NO_3^-		NO_2^-		NH_4^+		$N_{орг}$	
Четвертичных отложений	n = 549	2,2 (3,2*) 0,5	n = 465	< 0,01 < 0,01	n = 422	0,06 0,05	n = 51	0,06
Коренных пород	n = 247	0,3 (0,26*) 0,07	n = 225	< 0,01 < 0,01	n = 219	0,2 0,16	не опр.	не опр.
Все горизонты	n = 796	0,7 0,16	n = 690	< 0,01 < 0,01	n = 641	0,1 0,08	не опр.	не опр.

Примечание. * – Подземные воды Финляндии [Lahermo et al., 2002].

В водах верхней гидрогеохимической зоны, для которой характерны высокие положительные значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh), ведущая роль принадлежит нитратам, и порядок форм азота сходен с атмосферными осадками $N\text{-}NO_2^- < N_{орг} \leq N\text{-}NH_4^+ < N\text{-}NO_3^-$. В водах нижней гидрогеохимической зоны в условиях низких положительных значений Eh (< 250 мВ) преобладает аммонийная форма азота, и порядок форм (без органического азота) имеет вид $N\text{-}NO_2^- < N\text{-}NO_3^- < N\text{-}NH_4^+$. В целом соотношение форм азота в подземных водах отличается от поверхностных, в которых большей частью преобладает органический азот [Лозовик, Бородулина, 2009]. Количества определений органического азота в подземных водах недостаточно для надежных выводов, но предварительные результаты свидетельствуют о его незначительных концентрациях. Медианная концентрация составляет 0,06 мг/л, что на порядок ниже региональных значений для поверхностных вод и сравнимо с содержанием в атмосферных осадках [Лозовик и др., 2011; Потапова, 2011].

Исследования показали, что нитратное загрязнение грунтовых вод в отдельных районах Карелии достигает значительной интенсивности и даже критического уровня (NO_3^- > 10 мгN/л, максимальная 74 мгN/л), но такие участки не имеют площадного распространения и приурочены исключительно к населенным пунктам и связаны с хозяйственно-бытовым загрязнением.

Практически неизученным в гидрогеохимии региона до последнего времени остается вопрос, связанный с нахождением соединений фосфора в подземных водах. Следует подчеркнуть, что данные о концентрациях фосфора и его соединений в подземных водах России также в целом малочисленны. Известно, что фосфор является микрокомпонентом околонейтральных подземных вод и в естественных условиях его содержание обычно менее 0,1 мг/л [Крайнов, Закутин, 1993].

Общий фосфор определялся окислением с персульфатом аммония в кислой среде, реакционно-способный – по методу Дениже-Аткинса с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой в кислой среде. Количество полифосфатов определяли косвенным путем по разности концентраций ортофосфатов до и после кислотного гидролиза проб в присутствии серной кислоты. Очевидно, что при низких содержаниях общего фосфора результат не надежен.

Основные статистические характеристики содержания форм фосфора в подземных водах Карелии (без разделения по гидрогеохимическим зонам) приведены в табл. 2. Несмотря на достаточно широкий диапазон содержаний $P_{общ}$ в подземных водах Карелии (от первых мкг/л до 4 мг/л), только в 15 % объектов концентрация более 100 мкг/л. Следует отметить одинаковые медианные величины $P_{общ}$ для подземных и поверхностных вод (17 мкг/л) [Лозовик, 2006], но в отличие от последних, в которых преобладающей формой является органо-железосвязанный фосфор, в подземных ведущая роль принадлежит минеральным формам. На их долю приходится в среднем 77 % от $P_{общ}$ (табл. 2).

Таблица 2

Статистические параметры распределения форм фосфора в подземных водах

Фосфор, мкгР/л	n	min	5 %	25 %	mediana	75 %	98 %	max	geomet
$P_{общ}$	248	1,9	3	7	16,9	52	786	4026	20,9
$P_{мин}$	78	0,5	0,8	5,3	11,1	26,8	402	585	13,5
Полифосфаты	36	0,5	0,5	0,5	1,9	3,5	31	31	1,7

Повышенные содержания фосфора в породах региона приурочены к углеродсодержащим карбонатным отложениям суйсарской и заонежской свит Онежской структуры [Голубев и др., 1984]. В то же время не отмечается прямой корреляции концентраций фосфора в воде и породе. По-видимому, это связано с тем, что ортофосфорная кислота образует труднорастворимые соединения с кальцием, магнием, железом и алюминием. Теоретически только в натриевых водах с увеличением щелочности может происходить увеличение концентраций фосфора [Крайнов, Закутин, 1993]. Но в загрязненных грунтовых водах эта закономерность не соблюдается. Действительно, в натриевых водах с минимальным содержанием кальция и железа зафиксированы достаточно высокие концентрации $P_{общ}$ (70–600 мкг/л), но максимальные содержания (до 4 мг/л) присущи загрязненным грунтовым водам, pH которых в основном менее 6,5 (рис. 1).

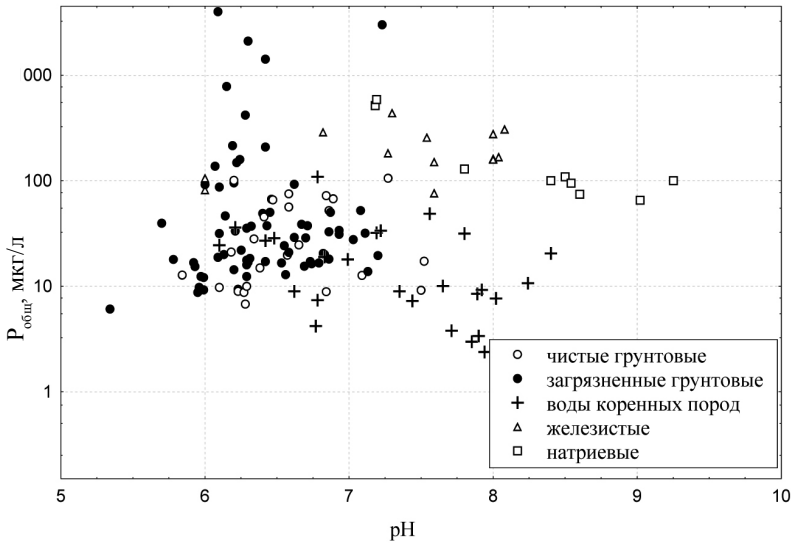


Рис. 1. Зависимость содержания $P_{общ}$ в подземной воде от pH

Высокие концентрации $P_{общ}$ также отмечаются в железистых водах, что противоречит закономерности снижения концентраций фосфора с уменьшением величины Eh и сопряженным ростом концентраций Fe (II). Это свидетельствует о необходимости с осторожностью подходить к результатам определений фосфора, полученных без учета их форм нахождения в подземных водах.

Как показали исследования, растворенные формы фосфора в подземных водах преобладают в валовом содержании, за исключением проб с высокими концентрациями $Fe_{общ}$ (рис. 2). Вероятно, фосфор и железо находятся во взвешенных и коллоидных формах в виде фосфатов железа или фосфаты сорбированы гидрооксидами железа. В этих пробах опалесцирующая взвесь видна невооруженным глазом. $P_{общ}$ растворенный в этих случаях составляет менее 50 % от валового. Поэтому использование аналитических концентраций $P_{общ}$ при оценке степени насыщения железистых подземных вод фосфатами не может быть корректным, поскольку реальные концентрации свободных анионов ортофосфорной кислоты оказываются гораздо ниже. Это замечание относится и к расчету подземного ионного стока в водоемы.

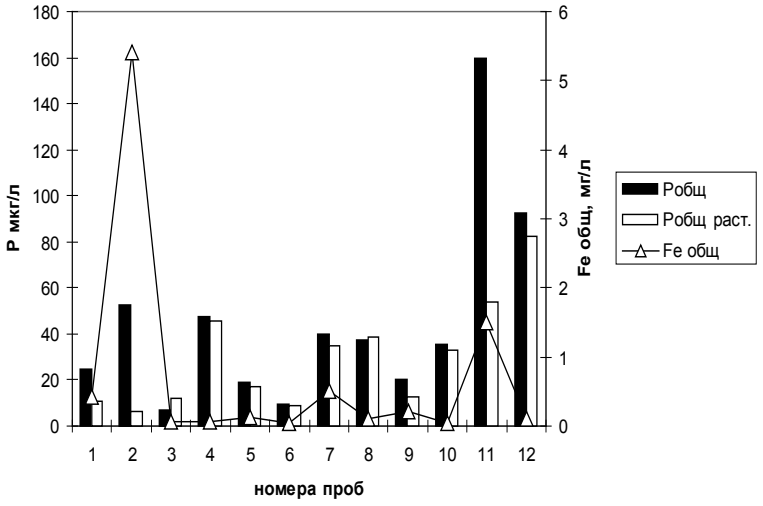


Рис. 2. Содержание фосфора валового, растворенного и железа общего в пробах подземных вод

Таким образом, азот и фосфор в подземных водах естественных ландшафтов являются микрокомпонентами. В условиях антропогенного влияния химический состав подземных вод (особенно грунтовых вследствие их природной незащищенности) претерпевает значительную метаморфизацию, нередко нитрат становится главным анионом в химическом составе и вода приобретают нитратный тип [Лозовик, Бородулина, 2009]. Нитратное загрязнение не только зачастую делает непригодными для питья источники подземного водоснабжения, но и влияет на солевой баланс водоемов, на водосборе которых существуют очаги загрязнения.

Расчетный подземный сток непосредственно в озера Карелии (минуя речную сеть) по отношению к общему речному стоку в целом выражается небольшой величиной – от менее 1 % (Онежское и Суоярви) до 23 % (Пряжинское) [Бородулина, 2011]. В то же время доля подземного ионного стока в озера по отношению к речному более существенна и составляет от 8 % (Онежское и Суоярви) до 30–40 % (Крошно-

Таблица 3

Поступление биогенных элементов с подземным и речным стоком

Озеро	Сток, млн м³/год		Ионный сток, тыс. т	$N\text{-}NO_3^-$ т/год	$P_{общ}$ т/год
Сямозеро	речной	326	8,2	82	12,6
	подземный	41,3	3,4	50	10
Крошнозеро	речной	53	2,5	16,4	6,9
	подземный	9,4	0,8	22	2
Пряжинское	речной	13,3	0,17	1,5	0,45
	подземный	3,1	0,24	3,4	0,8
Онежское	речной	127000	635	706	504
	подземный	140,3	45,3	68,5	8
Суоярви	речной	505	7,5	126	13,4
	подземный	2,7	0,6	3	0,1

зеро, Сямозеро) (табл. 3). Подземный ионный сток в Пряжинское оз. превышает поверхностный, что объяснимо высокой антропогенной нагрузкой в береговой зоне непосредственного подземного стока в водоем. Вынос биогенных элементов с подземными водами в подобные озера (Пряжинское, Крошнозеро, Сямозеро) сравним с речным стоком и даже его превышает. Так, в Пряжинское оз. с подземными водами поступает вдвое большее количество нитратов и фосфора, чем с речными [Пителина и др., 2006]. В приходной части баланса фосфора и азота Онежского оз. на долю подземного стока приходится 1–3 % соответственно от общего поступления с речным стоком и атмосферными осадками [Сабылина, 2007; Бородулина, 2011].

Таким образом, несмотря на относительно небольшое количество подземных вод, поступающих непосредственно в озера, их влияние на химический состав более значимо и нередко сравнимо с воздействием, оказываемым поверхностными водами. Наиболее важна роль прямого подземного стока в химическом балансе небольших озер с высокой антропогенной нагрузкой в прибрежной зоне, загрязненный подземный сток с которой значительно увеличивает поступление всех компонентов и особенно нитратную нагрузку на водоем.

Литература

Бородулина Г.С. Роль подземного стока в формировании химического состава поверхностного состава воды озер бассейна Онежского озера // Водные проблемы Севера и пути решения. Труды Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 108–116.

Водные ресурсы Республики Карелия и пути их использования для питьевого водоснабжения. Опыт карельско-финляндского сотрудничества / Ред. Н. Филатов и др. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2006. 263 с.

Гидрогеология СССР. Сводный том. Вып. 3. М., 1977. 216 с.

Голубев А.И., Ахмедов А.М., Галдобина Л.П. Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона. Л.: Наука, 1984. 193 с.

Крайнов С.Р., Закутин В.П. Загрязнение подземных вод в сельскохозяйственных регионах // Гидрогеол., инж. геология: Обзор АО «Геоинформмарк». М., 1993. 86 с.

Иешина А.В., Поленов И.К., Богачев М.А. и др. Ресурсы и геохимия подземных вод Карелии. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1987. 151 с.

Лозовик П.А., Бородулина Г.С. Соединения азота в поверхностных и подземных водах Карелии // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 6. С. 694–704.

Лозовик П.А., Ряжаков А.В., Сабылина А.В. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах // Труды Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 12–20.

Пителина Л.Н., Бородулина Г.С., Тренин В.В. Оценка химического подземного стока в озеро Пряжинское // Матер. II Республ. школы-конференции молодых ученых «Водная среда Карелии: исследование, использование, охрана». Петрозаводск, 2006. С. 85–88.

Потапова И.Ю. Роль атмосферных осадков в формировании химического состава поверхностных вод Карелии // Труды Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 134–137.

Сабылина А.В. Внешняя нагрузка на Онежское озеро // Состояние водных объектов Республики Карелия (по результатам мониторинга 1998–2006 гг.). Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2007. С. 19–21.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.

Lahermo P., Tarvainen T., Hatakka T. et al. One thousand wells – the physical-chemical quality of Finnish well waters in 1999. Espoo, 2002. 92 p.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В РОДНИКОВЫХ ВОДАХ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

М.Д. Четверухина, Е.Ю. Деменчук
Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград
e-mail: demlen@mail.ru

О родниках Калининградской области, в частности о родниках в поселках Малое Борисово, Комсомольск, Рябиновка известно мало. Они плохо изучены, имеются лишь некоторые отзывы людей об их состоянии, и, несмотря на то, что участки расположения и площади водосборов загрязнены, у жителей Калининграда и близлежащих поселков сохраняется убеждение о чистоте родниковой воды. К примеру, об источнике в п. Комсомольск говорят: «Вода хорошая, родник еще немецкий...»; в п. Рябиновка: «Вода хорошего качества, стоит неделями и никакого намека на неприятный запах».

Актуальность этой работы связана не только с проблемой использования подземных вод для решения вопроса водоснабжения. Необходимо учитывать и тот факт, что родники являются неотъемлемой гидрогеологической частью природно-антропогенного ландшафта и ландшафтно-формирующим фактором. Однако для устойчивого функционирования этих объектов нужны данные об их режиме, химическом составе, а также анализ геоэкологических последствий их использования. Больший объем информации можно получить при бурении разведочных скважин на воду, но этот метод достаточно дорог, в то время как гидрохимические методы изучения состояния подземных вод по результатам мониторинга родников – естественного выхода подземных вод, являются наиболее приемлемыми.

Целью работы является оценка некоторых экологических показателей родников Калининградской области в поселках Малое Борисово, Комсомольск и Рябиновка и определение возможных источников загрязнения. Выбор родников был обусловлен тем, что именно они наиболее посещаемы жителями Калининграда, служат источниками питьевой воды для жителей поселков. Родник в п. Рябиновка имеет репутацию «святого источника» и используется как место крещения. У родников имеется каптаж, находящийся в некоторых случаях в крайне неудовлетворительном состоянии (например, п. Комсомольск).

Органолептические показатели (запах, привкус и цветность) для родников соответствуют требованиям санитарных правил и норм «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников» СанПиН 2.1.4.1175-02. Тем не менее в районах формирования подземных вод находятся дачные и коттеджные застройки, сельскохозяйственные животноводческие предприятия, склады минеральных удобрений, в районе родника в п. Рябиновка проходит прокладка газопровода. Данные объекты могут являться потенциальными источниками загрязнения при просачивании загрязняющих элементов из смежных водоносных горизонтов (поступление нитратного азота, тяжелых металлов, нефтепродуктов, поступающих со смывами с автодорог).

Были определены следующие гидрохимические показатели: содержание растворенного кислорода, $БПК_5$, $БПК_{полн}$, перманганатная окисляемость (ПО), общее железо (Fe), pH. Были рассчитаны значения содержания органического вещества (ОВ), в том числе лабильного органического вещества (ЛОВ).

Исследования родниковой воды проводились на базе лаборатории гидрохимии и почвоведения БФУ им. И. Канта.

Растворенный кислород определялся по Винклеру [Строганов, Бузинова, 1980]. Для определения БПК использовалась методика РД 52.24.420-2006 «Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерения скляночным методом». ПО определялась по ISO ГОСТ (СТБ) 8467-2009 «Качество воды. Определение перманганатной окисляемости». Результаты определения отражены в табл. 1.

Таблица 1

Гидрохимические показатели родников

Родники	ПО, мгО/л	Fe, мг/дм^3	Растворенный кислород, мг/л	$БПК_5$, мгO_2/л	$БПК_{полн}$, мгO_2/л	pH
Борисово	10,6	следы	5,1	4,8	7,1	7,36
Комсомольск	13,8	следы	4,7	2,1	3,0	7,27
Рябиновка	9,6	следы	7,8	7,4	10,9	7,36

Перманганатная окисляемость родниковых вод превышает установленную норму во всех трех источниках (5 мгO_2/л). Родники по степени загрязнения (классы водоемов) относятся к грязным. По значению содержания растворенного кислорода в родниках вода из поселков Рябиновка и Малое Борисово может быть отнесена к загрязненным водам, из п. Комсомольск – к грязным водам. Следовые количества железа свидетельствуют о состоянии родникового каптажа. По значениям $БПК_5$ родники могут быть отнесены к следующим классам: п. Комсомольск – умеренно загрязненные воды, поселки Малое Борисово и Рябиновка – грязные воды [Нормативы и стандарты].

Таблица 2

Оценка содержания органического вещества в родниковой воде

Родники	ОВ, мгО/л	ЛОВ, доли	Трофический тип
Борисово	22,1	0,12	М
Комсомольск	29,0	0,04	М
Рябиновка	20,1	0,20	Е

По полученным данным можно сделать вывод, что источник в п. Комсомольск пригоден для хозяйственно-питьевого водопользования, остальные родники могут быть использованы лишь в хозяйственно-бытовых и культурных целях.

Состав и содержание органических веществ в источниках формируются под влиянием многих факторов. К числу наиболее важных относятся биохимические процессы трансформации и продуцирования, поступления из других водных объектов, с подземными и поверхностными стоками, с атмосферными осадками, с хозяйственно-бытовыми и с промышленными сточными водами.

Содержание органического вещества было оценено по значениям ПО и БПК [Мусатов, 2001].

По трофическому типу исследуемые родники отнесены к эвтрофному типу – в п. Рябиновка, и мезотрофному – в поселках Малое Борисово и Комсомольск. К первому типу относятся водотоки с большой продуктивностью и повышенным содержанием органических веществ; ко второму типу – водотоки с умеренным содержанием органических веществ.

Литература

Мусатов А.П. Оценка параметров экосистем внутренних водоемов. М.: Научный мир, 2001. 192 с.

Нормативы и стандарты качества окружающей среды (Нормативы содержания загрязняющих веществ в воде) http://ecolife.ru/data/index.php

РД 52.24.420-2006. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерения скляночным методом.

Строганов Н.С., Бузинова Н.С. Практическое руководство по гидрохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 196 с.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР КАРЕЛИИ

Н.А. Белкина
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: bel110863@mail.ru

Распределение органического вещества в озерных экосистемах определяется биологическими процессами его синтеза и потребления, протекающими в конкретных физических и химических условиях водоема. С момента образования органическое вещество проходит сложный путь биохимических превращений в трофической цепи озера. Донные отложения, располагающиеся на границе экосистемы, принимают его избыток в виде детрита, перерабатывают и частично возвращают в водоем биогенные элементы в минеральных формах. Процесс минерализации органического вещества в донных отложениях требует затрат кислорода, растворенного в водной массе озера. В анаэробных условиях осадков процесс бактериального разложения органического вещества происходит в виде серии ферментативных окислительно-восстановительных реакций, где участвуют соединения марганца, железа, азота, серы и др. [Розанов, 1995; Емельянов, 1998]. Такие факторы как физико-географические условия среды осадкообразования, скорость осадконакопления, минералогический и химический состав абиогенного материала, количественный и качественный состав органического вещества, деятельность донных организмов оказывают большое влияние на процессы трансформации органического вещества в донных отложениях.

Целью данной работы является изучение особенностей накопления и трансформации органического вещества и биогенных элементов в донных отложениях озер Карелии.

В работе использованы данные по химическому составу иловых донных отложений 105 озер Карелии с площадью более 1 км^2 и до 100 км^2, а также больших озер – Онежского и Ладожского. Химические анализы выполнены в лаборатории ИВПС КарНЦ РАН по общепринятым

методикам, данные химического состава донных отложений рассчитаны на воздушно-сухой вес [Аринушкина,1970; Белкина, 2007].

Содержание органического вещества в иловых донных отложениях озер Карелии изменяется от 2 до 60 %. Средние концентрации элементов органогенов ($C_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{общ}$), железа и марганца в этих осадках равны 12; 1; 0,2; 2 и 0,4 % соответственно. В составе органического вещества донных отложений велика доля гуминовых и фульвовых кислот. Углерод гуминовых и фульвовых кислот составляет от 8 до 54 % органического углерода, причем в эвтрофных водоемах преобладают гуминовые кислоты, в мезотрофных – фульвовые кислоты (табл. 1). Изучение вертикального распределения этих соединений в донных отложениях Онежского озера показало, что их концентрации (средние значения 0,4 и 0,6 % соответственно) и соотношение мало меняются с глубиной слоя, исключение составляют донные отложения Кондопожской губы, подверженные влиянию сточных вод ЦБК.

Таблица 1

Содержание органического углерода ($C_{орг}$), углерода гуминовых ($C_{ГК}$) и фульвовых ($C_{ФК}$) кислот (%), гуминовый коэффициент ($K_г = (C_{ГК}+C_{ФК})/C_{орг}$) и отношение $C_{ГК}:C_{ФК}$ в иловых донных отложениях (слой 0–5 см)

Озеро	$C_{орг.}$	$C_{ГК}$	$C_{ФК}$	$C_{ГК}:C_{ФК}$	$K_г$, %
Олиготрофные					
Габозеро	9,26	0,23	0,48	0,5	8
Паноярви	4,13	0,49	0,51	1,0	24
Контокки	7,03	0,64	1,37	0,5	29
Попполиярви	15,30	1,70	4,50	0,4	41
Койвас	7,16	2,18	1,70	1,3	54
Среднее значение	8,58	1,05	1,71	0,7	32
Мезотрофные					
Сумозеро	4,03	0,33	0,43	0,8	19
Шуезеро	10,28	0,38	0,87	0,4	12
Пулозеро	5,74	0,42	0,86	0,5	22
Среднее значение	6,68	0,38	0,72	0,5	16
Эвтрофные					
Травяное	13,63	2,39	1,13	2,1	26
Ломозеро	12,10	3,46	1,39	2,5	40
Крошнозеро	4,70	1,54	0,79	2,0	45
Среднее значение	12,87	2,93	1,26	2,3	33

Пигментный фон донных отложений озер Карелии представлен в основном хлорофиллом «а» и феофитином. Максимальные концентрации хлорофилла «а» и феофитина обнаружены в донных отложениях эвтрофного оз. Вохтозера (620 и 1000 мкг/г соответственно), минимальные в олиготрофном оз. Пертозеро (11 и 12 мкг/г). Их средние концентрации в эвтрофных озерах (500 и 800 мкг/г) значительно превышают средние концентрации для мезотрофных и олиготрофных водоемов (150 и 230 мкг/г). Необходимо отметить, что хлорофилл «с» отсутствует в составе пигментов донных отложений эвтрофных озер, наиболее высокие его содержания обнаружены в илах олиготрофных водоемов (до 20 % от суммы хлорофиллов «а», «b», «с»).

Сопоставление данных по химическому составу донных отложений озер Карелии для водоемов разного трофического уровня показало, что накопление органического вещества и азота органического в донных отложениях соответствует трофическому статусу озер и закономерно увеличивается от олиготрофного типа к эвтрофному. Максимальное содержание органического вещества обнаружено в высокогумусных водоемах эвтрофного типа с гидрокарбонатным классом вод группы кальция, минимальное – в олиготрофных мезогумусных слабощелочностных слабокислых озерах с гидрокарбонатным классом вод группы кальция и натрия [Белкина, 2011].

Окислительно-восстановительное состояние донных отложений определяет направленность и характер процессов разложения органического вещества. Физико-химические условия трансформации

органического вещества в поверхностном слое донных отложений разного трофического уровня различны. Установлено, что значение Eh донных осадков снижается с увеличением трофического статуса водоема. Так, максимальные величины Eh наблюдаются в ацидотрофных озерах, минимальные – в эвтрофных. Для величин pH подобной закономерности не выявлено. Из данных табл. 2 следует, что физико-химические условия поверхностного слоя донных отложений в эвтрофных озерах можно охарактеризовать как слабовосстановительные, в олиготрофных озерах – как слабоокислительные, в ацидотрофных озерах – как окислительные, а в мезотрофных водоемах – как переходные. Диапазон значений Eh указывает на то, что основными процессами в окислительных условиях донных отложений исследованных озер являются процессы, связанные с потреблением кислорода, расходуемого на дыхание и процессы окисления органического вещества в результате деятельности гетеротрофных микроорганизмов. В восстановительных условиях донных отложений доминируют окислительно-восстановительные реакции с участием железа и марганца. Процессы трансформации органических веществ в донных отложениях, загрязненных отходами целлюлозно-бумажного производства, например, Кондопожской губы Онежского озера, проходят при более низких значениях окислительно-восстановительного потенциала, что указывает на возможность протекания реакции восстановления сульфатов [Белкина, 2005].

Таблица 2

Физико-химические характеристики донных отложений (слой 0–5 см) озер Карелии с площадью от 1 км^2 и до 100 км^2

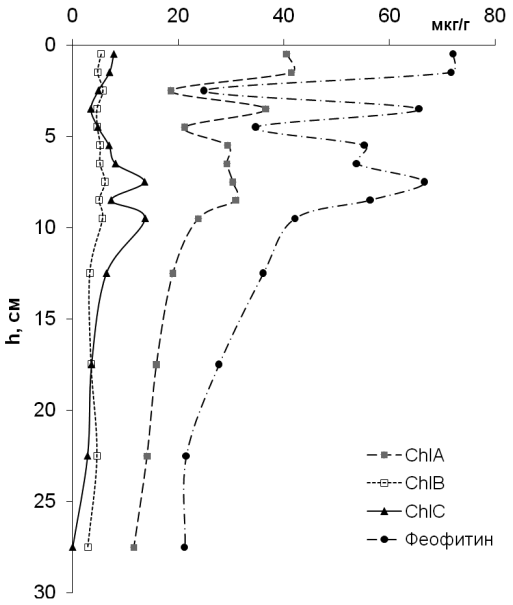
Тип водоема	Eh, мВ			pH		
	минимум	максимум	среднее	минимум	максимум	среднее
Ацидотрофные	170	411	323	5,21	5,51	5,33
Олиготрофные	56	394	227	4,59	6,88	6,06
Мезотрофные	6	389	186	4,84	6,92	5,86
Эвтрофные	–25	326	117	5,19	7,3	6,04

Глубина проникновения растворенного кислорода в донные отложения зависит от его концентрации в придонном слое воды и гидрофизических условий этого слоя, температуры, гранулометрического и химического состава осадков, скорости осадконакопления, численности и активности бентосных сообществ [Мизандронцев, 1990]. Мощность окисленного слоя иловых отложений озер Карелии изменяется от 0 (техногенные накопления Кондопожской губы Онежского озера) до 16 см (центральный район Онежского озера). Поглощение кислорода донными отложениями зависит от трофического статуса водоема и колеблется от 0,01 до 0,1 гO_2/(м^2 · сутки) для олиготрофных, от 0,1 до 1 гO_2/(м^2 · сутки) для мезотрофных озер и более 1 гO_2/(м^2 · сутки) для эвтрофных озер. Поглощение кислорода техногенными отложениями в Кондопожской губе Онежского озера и Сортавальском заливе Ладожского озера, подверженных антропогенному воздействию, соответствует уровню эвтрофного водоема [Белкина, 1999, 2003, 2005, 2007].

Оценка удерживающей способности донных отложений по отношению к углероду, азоту и фосфору, проведенная на основе сравнения химического состава поверхностных взвесей (слой 0–3 мм) с составом захороненных слоев донных отложений показала, что основной процесс минерализации органического вещества в донных отложениях олиготрофного водоема происходит на границе вода–дно, для мезотрофного водоема – в поверхностном, окисленном слое донных отложений. Основная доля органического вещества в эвтрофном водоеме разлагается в анаэробных условиях в толще донных отложений. Скорости трансформации ОВ и величины потоков биогенных элементов из донных отложений в воду для эвтрофных озер (до 100 мг · м^2 в сутки) были в 2–10 раз выше, чем для мезотрофных (5 мг · м^2 в сутки). Поступление биогенных элементов из донных отложений крупного олиготрофного озера, каким является Онежское на порядок меньше, чем потоки, полученные для малых мезотрофных озер. Так, для илов центральных районов озера поступление азота изменялось от 0,05 до 0,3, а фосфора – от 0,02–0,08 мг·м$^{-2}$ · сутки$^{-1}$. В районах, подверженных загрязнению

Кондопожской и Петрозаводской губами потоки были значительно больше (N – от 0,7 до 5, P – от 0,1 до 3 мг/(м^2·сутки)) [Белкина, 2011].

Процессы разложения органического вещества на стадии раннего диагенеза донных отложений являются ведущими. В ходе трансформации уменьшается содержание всех групп органического вещества и увеличивается доля продуктов его гумификации [Васильева и др., 1999]. Окислительно-восстановительная зональность донных отложений отражается на вертикальном распределении органических веществ и биогенных элементов в осадке. В качестве примера в данной работе представлена колонка донных отложений, отобранных на глубине 27 м в Петрозаводской губе Онежского озера. Визуальные характеристики колонки (0–5 см коричневый ил; 5–10 см серый ил с черными вкраплениями; с 10 см – серый ил) являются типичными для этого водоема. Содержание органического по вертикали отложений уменьшается с 11 % в поверхностной взвеси до 7 % на глубине 20 см. Распределение редкочувствительных элементов (максимумы Mn (0,23 %), Eh (560 мВ) и минимум pH (6,54 %) в слое 2–3 см, а также максимум Fe (7,3 %) и минимум Eh (30 Мв) в рудном прослое на глубине 7–8 см) указывает на положение барьерной зоны в слое 3–8 см. Профили распределения фосфора, железа и марганца в поровых водах генетически связаны с распределением этих элементов в твердой фазе осадка и, следовательно, отражают перераспределение элементов на кислородном барьере за счет миграции их восстановленных форм. Распределение азота в поровых водах также связано с трансформацией органического вещества в осадке. Вертикальное распределение растительных пигментов представлено на рис. Минимум содержания пигментов в слое донных отложений находится на глубине 3–5 см в «живом» слое, где, по-видимому, они активно потребляются организмами. В то же время феопигменты хорошо сохраняются в восстановленном слое осадка, максимум их содержания зафиксирован на глубине 6–8 см. Подобный вид распределения растительных пигментов наблюдался и на других станциях залива.



Распределение растительных пигментов в донных отложениях Петрозаводской губы Онежского озера

В заключении необходимо отметить, что процессы трансформации органического вещества в донных отложениях зависят от ряда биотических и абиотических факторов. Они неразрывно связаны с процессами преобразования органического вещества в водной массе озера и играют важную роль в поддержании вещественного и энергетического баланса экосистемы. Особенностью процессов трансформации органического вещества в донных отложениях озер Карелии на ранней стадии первичного диагенеза является доминирование процессов, связанных с потреблением кислорода в окислительных условиях и окислительно-восстановительных реакций железа и марганца в восстановительных условиях донных осадков.

Литература

Белкина Н.А. Загрязнение нефтепродуктами донных отложений Петрозаводской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 2. С. 181–187.

Белкина Н.А. Методы отбора и химического анализа проб донных отложений // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск, 2007. С. 12.

Белкина Н.А. Оценка антропогенного воздействия на озерную экосистему по донным отложениям // Гидроэкологические проблемы Карелии и использование водных ресурсов. Петрозаводск, 2003. С. 119–124.

Белкина Н.А. Ретроспективная оценка донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 6. С. 689–699.

Белкина Н.А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных

элементов в озерных экосистемах // Водные проблемы Севера и пути их решения. Труды Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 35–42.

Белкина Н.А., Васильева Е.П. Оценка загрязненности донных отложений Северной части Ладожского озера // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, № 1. С. 112–114.

Васильева Е.П., Давыдова Н.Н., Белкина Н.А. Особенности формирования донных отложений // Онежское озеро, экологические проблемы. Петрозаводск, 1999. С. 109–145.

Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане. Калининград, 1998. 415 с.

Мизандронцев И.Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов. Новосибирск: Наука, 1990. 176 с.

Розанов А.Г. Окислительно-восстановительная стратификация воды Черного моря // Океанология. 1995. Т. 35, № 4. С. 544–549.

ОСОБЕННОСТИ ГРУППОВОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РЕЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА

Е.П. Янин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

e-mail: yanin@geokhi.ru

Групповой состав органического вещества (ОВ) речных отложений, особенно в условиях техногенеза, изучен слабо. Можно предположить, что соотношение основных групп ОВ, свойственное речным отложениям в зонах техногенного загрязнения, может быть иным, нежели в природных (фоновых) условиях. На это впервые указал В.И. Вернадский [1960], отметивший, что одним из наиболее резких геохимических изменений, вносимых деятельностью человека в природные воды, является изменение состава их органической компоненты, проявляющееся не только в увеличении общего содержания ОВ, но и в преобразовании его качественной структуры. Задача настоящего исследования – установить групповой состав ОВ русловых отложений малой реки и особенности его трансформации в зоне влияния промышленного города.

Исследования были выполнены на р. Пахре в окрестностях г. Подольска – крупного промышленного центра Московской области. Режим и водность Пахры, которая относится к восточноевропейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием, типичны для малых рек Центральной России. В последние десятилетия в водном питании Пахры важную роль играют отводимые в нее промышленно-бытовые сточные воды, являющиеся источником поставки в реку специфического осадочного материала, что обусловило формирование в ее русле нового типа русловых отложений – техногенных илов [Янин, 2002]. Основной сброс в р. Пахру сточных вод, образующихся в пределах Подольска, осуществляется с городских очистных сооружений (ГОС) по руч. Черному. Отбор проб русловых отложений (слой 0–20 см) осуществлялся на следующих опорных участках р. Пахры: I – при входе в г. Подольск, II – центр города, III–VII – соответственно 2, 2,2, 2,4, 9 и 15 км ниже устья руч. Черного, VIII – верховья реки (местный фон). Пробы отложений высушивались на воздухе (в тени), материал каждой пробы тщательно перемешивался и просеивался через сито (1 мм). Компоненты петрохимического состава отложений исследовались по стандартным методикам, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb – атомно-абсорбционным методом, содержание органического углерода ($C_{орг}$) – методом И.В. Тюрина. Для последовательного извлечения из отложений основных групп ОВ использовалась следующая схема фазового анализа: 1) Спиртобензольная смесь (1:1 по объему C_2H_5OH и C_6H_6, экстракция в аппарате Сокслета в течение 20 ч при комнатной температуре). Считается, что данная вытяжка извлекает из отложений главным образом липиды (жиры, воски, смолы) [Кононова, 1963]. 2) Раствор пирофосфата натрия (0,1 M $Na_2P_2O_7$ x 10 H_2O с добавлением 0,1 n NaOH, экстракция в течение 12 ч, pH ~ 13; обработка навески проводилась 3–6 раз до полного осветления раствора). Данная вытяжка извлекает из отложений в основном гумусовые кислоты, связанные с кальцием и с несиликатными формами железа и алюминия [Кононова,1961]. Разделение гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) осуществлялось по методике [Пономарева, 1968]. Количество органического углерода в нерастворимом остатке ($C_{оов}$, характеризует остаточное ОВ, включающее глиногумусный гумин, лигнин и в условиях загрязнения техногенную органику) рассчитывалось вычитанием суммы органического углерода

в спиртобензольной ($C_{лип}$) и в пирофосфатной ($C_{гк} + C_{фк}$) вытяжках из общего содержания органического углерода ($C_{орг}$) в пробе.

В пределах фонового участка русло р. Пахры сложено неплохо отсортированными песками [Янин, 2002]. В зоне влияния г. Подольска, где в аллювиальном седиментогенезе участвуют значительные массы техногенного осадочного материала, поступающего со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, в русле реки развиты плохо отсортированные песчанистые, мелкоалевритовые и крупноалевритовые техногенные илы, которые отличаются от фонового аллювия своеобразным петрохимическим составом и высокими концентрациями тяжелых металлов (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав русловых отложений р. Пахры

Компоненты	Участки опробования							
	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII
Основные, %								
SiO_2	79,39	73,64	65,54	69,47	67,97	68,04	71,52	75,61
TiO_2	0,41	0,39	0,57	0,34	0,42	0,40	0,31	0,42
Al_2O_3	4,34	6,72	6,84	6,97	6,81	6,20	5,39	4,92
Fe_2O_3+FeO	2,01	2,34	3,28	2,99	3,01	3,21	2,98	2,12
MnO	0,06	0,06	0,08	0,05	0,09	0,08	0,06	0,05
MgO	0,98	0,89	1,40	0,61	0,82	0,42	0,86	0,63
CaO	4,10	4,58	6,23	4,79	5,05	5,44	4,88	4,11
Na_2O	0,77	0,61	0,74	0,61	0,74	0,72	0,55	0,61
K_2O	1,62	1,37	1,74	1,32	1,61	1,97	1,49	1,37
P_2O_5	0,22	0,28	0,30	0,41	0,68	0,69	0,55	0,39
H_2O^-	0,64	0,77	1,03	0,67	1,09	1,12	0,93	0,89
H_2O^+	1,57	2,37	3,70	3,58	3,69	3,98	3,24	1,61
CO_2	3,17	3,22	5,58	3,81	3,64	3,11	3,38	3,11
ППП*	1,31	3,41	3,58	3,89	4,93	4,98	3,97	3,69
Сумма	100,59	100,65	100,61	99,51	100,55	100,36	100,11	99,53
Микроэлементы, мг/кг								
Cu	29	42	70	500	500	600	300	100
Zn	50	60	75	300	300	300	200	80
Ag	0,05	0,08	0,09	3,11	5,12	4,09	3,12	1,10
Cd	0,1	0,2	0,3	4,6	5,8	6,2	2,1	1,1
Pb	23	40	70	300	400	400	300	100

Примечание. * Потери при прокаливании.

Фоновый аллювий характеризуется невысоким содержанием ОВ ($C_{орг}$ = 0,65 %), в составе которого преобладают гумусовые кислоты (81,8 % от $C_{орг}$); доля остаточного ОВ невелика (15,4 %), а липидов – ничтожна (1,5 %). Характерным является повышенное (по сравнению с подвижными ФК) содержание ГК, что указывает на очень высокую степень гумификации ОВ фоновых отложений (табл. 2). Техногенные илы отличаются от фонового аллювия существенно более высоким (в 2–4 раза) содержанием общего количества ОВ и принципиально иным соотношением (балансом) его основных групп (табл. 2). Наиболее резко в илах возрастают удельные концентрации остаточного ОВ (в 3–11 раз) и особенно липидов (в 6–59 раз) (табл. 3). В свою очередь, относительная доля липидов возрастает в илах до 10–20 % (против 1,5 % в аллювии), остаточного ОВ – до 27,3–48,6 % (против 15,4 %). Одновременно в илах наблюдается уменьшение относительной доли (при незначительном росте удельного содержания) гумусовых кислот (с 81,8 % в аллювии до 29,6–57,1 % в илах). По мере удаления от г. Подольска в илах отмечается уменьшение общего содержания ОВ (в результате снижения главным образом количества труднорастворимой органики и ГК) и увеличение удельного содержания и относительной доли ФК. Это определяет изменение типа гумуса и степени гумификации ОВ русловых отложений. Так, если фоновый аллювий, как отмечалось выше, характеризуется очень высокой

степенью гумификации ОВ (как следствие его окислительного преобразования), что типично для рек и водоемов гумидной зоны, то техногенные илы, особенно в зоне их максимального распространения (участки III–V), отличаются менее выраженной степенью гумификации ОВ, что указывает на преобладание в условиях техногенеза восстановительных процессов (табл. 4).

Таблица 2

Групповой состав ОВ русловых отложений р. Пахры

Участок	$C_{орг}$, в % от отложений	В % от $C_{орг}$				
		липиды	гумусовые кислоты			остаточное ОВ
			сумма	ФК	ГК	
I	1,38	4,4	43,5	22,5	21,0	52,1
II	1,52	6,6	50,0	34,2	15,8	43,4
III	1,71	9,9	32,2	21,1	11,1	57,9
IV	2,46	13,4	36,2	16,3	19,9	50,4
V	2,60	22,6	29,6	13,1	16,5	47,7
VI	1,65	20,0	46,7	26,7	20,0	33,3
VII	1,26	15,9	57,1	33,3	23,8	27,0
Среднее (II–VII)	1,87	14,7	41,9	24,1	17,9	43,3
VIII (фон)	0,65	1,5	81,8	39,4	42,4	16,7

Таблица 3

Интенсивность концентрирования ОВ в техногенных илах (в коэффициентах концентрации относительно содержания в фоновом аллювии)

Участок	$C_{орг}$	Липиды ($C_{лип}$)	Гумусовые кислоты			Остаточное ОВ ($C_{оов}$)
			сумма ($C_{гв}$)	ФК ($C_{фк}$)	ГК ($C_{гк}$)	
I	2,1	6	1,1	1,2	1	6,5
II	2,3	10	1,4	2	0,9	6,0
III	2,6	17	1,0	1,4	0,7	9,0
IV	3,7	33	1,6	1,5	1,8	11,3
V	3,9	59	1,4	1,3	1,5	11,3
VI	2,5	33	1,4	1,7	1,2	5,0
VII	1,9	20	1,3	1,6	1,1	3,1
Среднее (II–VII)	2,8	28	1,4	1,6	1,2	7,6

Таблица 4

Тип гумуса и степень гумификации ОВ русловых отложений р. Пахры

Участок	Тип гумуса		Степень гумификации	
	$C_{фк}$ / $C_{гк}$	по [Александрова, 1980]	(Сгк / $C_{орг}$) х 100 %	по [Орлов, Гришина, 1981]
I	0,93	Фульватно-гуматный	43,5	Очень высокая
II	0,46	Фульватный	50,0	Очень высокая
III	0,53	Фульватный	32,2	Высокая
IV	1,22	Гуматный	36,2	Высокая
V	1,26	Гуматный	29,6	Средняя
VI	0,75	Гуматно-фульватный	47,7	Очень высокая
VII	0,71	Гуматно-фульватный	57,1	Очень высокая
VIII (фон)	1,08	Фульватно-гуматный	81,8	Очень высокая

В свою очередь, если фоновый аллювий характеризуется фульватно-гуматным типом гумуса, то техногенные илы в ближней к источнику загрязнения зоне характеризуются фульватным типом гумуса (участки II–III), ниже по течению – гуматным (IV–V) и затем гуматно-фульватным (VI–VII) типом гумуса, что, очевидно, является отражением существующей в русле пространственной дифференциации условий и процессов осадконакопления. Не исключено, что в р. Пахре в пределах

ближней зоны воздействия города, где в илах отношение СФК/СГ < 1, а в составе поглощенных оснований преобладает кальций, получает определенное развитие гуматогенез [Глазовская, 1988], т. е. образование и накопление в илах (как следствие гидравлического осаждения взвеси сточных вод) наименее подвижных, устойчивых органоминеральных производных гумусовых веществ – гуматов кальция.

Своеобразие состава ОВ илов и отличие последних от фонового аллювия наглядно подчеркиваются значениями геохимических коэффициентом (табл. 5). Показательно, в илах (в отличие от фонового аллювия) концентрации органического углерода ($C_{орг}$) существенно превышают содержание карбонатного углерода ($C_{карб}$), что свидетельствует о их важной роли в локальном геохимическом цикле органического углерода.

Таблица 5

Пространственное изменение значений геохимических коэффициентов в русловых отложениях р. Пахры

Участок	$C_{карб}$ / $C_{орг}$	Оксиды Fe / $C_{орг}$	Al_2O_3 / $C_{орг}$	CaO / $C_{орг}$
I	0,6	1,7	4,9	3,3
II	1,0	2,2	4,5	4,1
III	0,9	1,8	4,1	2,8
IV	0,4	1,2	2,8	2,1
V	0,3	1,2	2,4	2,1
VI	0,6	1,8	3,3	3,0
VII	0,7	1,7	3,9	3,3
Среднее (II–VII)	0,7	1,7	3,5	2,9
VIII (фон)	1,3	3,1	6,7	6,3

Относительно невысокая концентрация $C_{орг}$ (0,65 %) в фоновом аллювии обусловлена тем, что последний накапливается в обстановке активного гидродинамического режима, способствующего удалению из отложений органического детрита и пелитовых частиц и формированию так называемой литогенной фации русловых отложений, в составе которой доминируют песчаные фракции и кремнезем. Судя по всему, установленные содержание и структура группового состава ОВ фонового аллювия типичны для природных условий малых равнинных рек. Например, в песках (даже заиленных) русловых отмелей рек центральных районов Русской равнины содержание $C_{орг}$ изменяется в пределах 0,11–0,34 % [Лазаренко, 1964]. Средняя концентрация $C_{орг}$ в континентальных осадочных породах составляет 0,62 % [Вассоевич, 1973]. Качественный состав ОВ аллювия малых равнинных рек в природных условиях определяется в основном поступлением аллохтонного материала с водосбора, намного меньшую роль играет автохтонное вещество. Главными источниками ОВ являются почвы водосборов (основной источник гумусовых кислот), в существенно меньшей степени – растительный опад и продукты жизнедеятельности гидробионтов (основные источники липидов). Известно, что в составе ОВ дерново-подзолистых почв ($C_{орг}$ = 1,2–2 %), развитых в бассейне Пахры, преобладают гумусовые кислоты (до 68–69 % от суммы ОВ) [Александрова, 1980], что, очевидно, и предопределяет их доминирование в фоновом аллювии. Даже в отложениях незагрязненных пресноводных водоемов, где в седиментогенезе участвуют значительные массы автохтонного биогенного вещества, доля гумусовых кислот (в составе которых обычно преобладают ГК) достигает 40–70 % от общей суммы ОВ [Никаноров, Страдомская, 2006]. В пахотном горизонте дерново-подзолистых почв удельные концентрации липидов составляют около 0,1 %, а в горизонте В – 0,06–0,07 % [Аммосова и др., 1973], что, в нашем случае, соотносится с их невысоким содержанием в фоновом аллювии. Основу остаточного ОВ, концентрация которого в речных отложениях обычно изменяется от сотых долей процента до нескольких процентов, составляют, очевидно, продукты деструкции лигнина и глиногумусный гумин.

Количество и структура группового состава ОВ техногенных илов также закономерны и, в первую очередь, обусловлены спецификой источников питания р. Пахры осадочным материалом в зоне влияния г. Подольска. Показано [Янин, 2002], что материальной основой техногенных илов является осадочный материал, поступающий в водотоки с промышленно-бытовыми сточными водами, а геохимическим аналогом этого материала и соответственно илов являются осадки сточных вод (ОСВ),

образующиеся на очистных сооружениях в ходе очистки стоков. Обычно ОСВ содержат бензольные вещества (до 50–90 % от суммы ОВ), жиры (7–17 %), альфацеллюлозу (2–12 %), гемицеллюлозу (3–25 %), липиды, отличаются невысоким содержанием гумусовых кислот [Евилевич, Евилевич, 1988; Payet et al., 1999]. В бытовых стоках доля гумусовых кислот (от суммы растворенного ОВ) значительно меньше (30,1–41,3 %) [Manka et al., 1974], нежели в природных поверхностных водах (60–80 %) [Варшал и др., 1979]. Увеличение содержания группы стойких органических соединений типично для сбрасываемых с городских очистных сооружений сточных вод. В илах способны накапливаться устойчивые высшие жирные кислоты (например, входящие в состав СПАВ), нефтепродукты и гуматы Ca, Al, Mn и Fe. Таким образом, поступающий в реки со сточными водами и поверхностным стоком с урбанизированных территорий осадочный материал характеризуется высокими содержаниям липидов и трудногидролизуемого ОВ и пониженным количеством гумусовых кислот, что, в сущности, и определяет своеобразие группового состава органического вещества техногенных илов.

ОВ, концентрирующееся в техногенных илах, априори определяет их важнейшие физико-химические свойства и играет важную роль в поведении многих тяжелых металлов. Высокое содержание ОВ в илах обусловливает дополнительные расходы кислорода на его окисление, что способствует формированию в речном русле анаэробных (глеевых) условий, при которых усиливается миграционная подвижность металлов и их способность к обмену между отложениями и водой. Липиды, являющиеся наиболее лабильной частью ОВ, могут способствовать формированию подвижных форм металлов, а повышенное содержание трудногидролизуемого ОВ – увеличению запасов их прочносвязанных форм. Все это обусловливает значимость техногенных илов как долговременного вторичного источника загрязнения водной массы и гидробионтов.

Литература

Александрова Л.И. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.

Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Почвенные липоиды // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973. С. 91–101.

Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–607.

Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973. С. 11–59.

Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 4. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.

Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 328 с.

Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. Л.: Стройиздат, 1988. 248 с.

Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.

Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв // Почвоведение. 1961. № 10. С. 75–87.

Лазаренко А.А. Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны. М.: Наука, 1964. 236 с.

Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов // Водные ресурсы. 2006. № 1. С. 71–77.

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.

Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методика и некоторые результаты фракционирования гумуса черноземов // Почвоведение. 1968. № 11. С. 104–117.

Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). М.: ИМГРЭ, 2002. 95 с.

Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). М.: ИМГРЭ, 2002. 100 с.

Manka J., Rebhun M., Mandelbaum A., Bortinger A. Characterization of organics in secondary effluents // Environ. Sci. Technol. 1974. Vol. 8. P. 1017–1020.

Payet C., Bryselbout C., Morel J.L., Lichtfouse E. Organic geochemistry of sewage sludge. I. Lipid fractionation by thin layer chromatography // Analysis. 1999. Vol. 27, N 5. P. 396–398.

МОРЯ. ЭСТУАРИИ РЕК. ЛАГУНЫ

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО БЕЛОГО МОРЯ

А.И. Агатова, Н.М. Лапина, Н.И. Торгунова
Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, Москва
e-mail: biochem@vniro.ru

Органическое вещество (ОВ) в море – это интегральный показатель, величина которого в основном зависит от трофности вод, от соотношения скоростей продукционно-деструкционных процессов и от величины стока. Количественное и качественное изучение растворенного (РОВ) и взвешенного (ВОВ) органического вещества, изменчивость его концентраций, элементного и биохимического состава во времени и пространстве, а также скоростей его преобразования необходимо для понимания процессов, формирующих и поддерживающих функционирование и продуктивность морской экосистемы.

Репрезентативными показателями содержания РОВ и ВОВ являются соответственно концентрации растворенного и взвешенного органического углерода ($C_{орг}$), по их величинам можно оценить запасы ОВ и потенциальную величину биологической продуктивности морской экосистемы.

Белое море подвержено значительной антропогенной нагрузке в результате мощного материкового стока за счет впадения большого количества рек. Такие многоводные реки, как Северная Двина, Онега и Кемь, оказывают определяющее влияние на биогидрохимический режим Двинского и Онежского заливов, соответственно. Тогда как интенсивный водообмен с Баренцевым морем влияет на биогидрохимический режим Горла, Бассейна и даже Кандалакшского залива. По концентрациям растворенного и взвешенного $C_{орг}$, которые могут меняться в 1,5–2 раза в зависимости от сезона (весна, лето, осень, зима), определено содержание РОВ и ВОВ в различных экосистемах Белого моря. В зимний период концентрации $C_{орг}$ определены в снеге и во льду. Определен элементный ($N_{орг}$, $P_{орг}$) и биохимический состав (белки, углеводы и липиды) ОВ.

Основные данные получены во время комплексных экспедиций в 1991–2003 гг.

Отбор проб воды для биогидрохимических анализов, получение взвешенного вещества, приготовление его гомогенатов, методы определения основных биохимических компонентов (углеводы, белок, липиды, нуклеиновые кислоты) в растворе и во взвеси подробно описаны в методических рекомендациях [Руководство…, 2003, 2004].

Концентрацию растворенного органического углерода $C_{орг}$ (РОУ) определяли методом высокотемпературного (680°) каталитического сожжения на TOC-5000 фирмы «Shimudzu» (Япония). Концентрации взвешенного $C_{орг}$ (ВОУ) также определяли методом высокотемпературного (930°) каталитического сожжения на TOC-5000 фирмы «Shimudzu». Коэффициент пересчета $C_{орг}$ в ОВ принимали равным 2.

Концентрации органического азота ($N_{орг}$) и органического фосфора ($P_{орг}$) рассчитывали по разнице между значениями концентраций валовых и минеральных форм этих элементов, которые определяли по методам, описанным в [Руководство…, 2004].

Активность щелочной фосфатазы определяли с пара-нитрофенилфосфатом (*п*-НФФ) в качестве субстрата. Концентрации *п*-нитрофенола, образовавшегося при отщеплении фосфатного радикала от *п*-НФФ, измеряли спектрофотометрически (при длине волны 420 нм) [Агатова, 1985]. Значения удельной ($Ф_{уд}$) и общей активности ($Ф_{общ}$) использовали для характеристики щелочной фосфатазы. $Ф_{уд}$ показывает, какое количество фосфора, μМ, отщепляется за 1 час в расчете на 1 мг белка взвеси. $Ф_{общ}$ определяет количество фосфора, μМ, минерализованного фракцией взвеси в 1 л исследуемой воды за 1 час.

Протеолитическую активность определяли с азо-казеином в качестве субстрата и характеризовали удельной ($П_{уд}$) и общей ($П_{общ}$) активностью. $П_{уд}$ показывает, какое количество азо-казеина в мг расщепляется в час на 1 мг белка во взвеси, а $П_{общ}$ показывает, какое количество азо-казеина в мг расщепляется за час в 1 л исследуемой воды. Концентрацию красителя, высвобождающегося в результате гидролиза, измеряли по интенсивности поглощения при 340 нм [Vazquez et al., 1998].

В основе метода определения активностей ферментов электрон-транспортной системы (ЭТС) лежит принцип передачи электронов от органических субстратов на производные хлорида

фенилтетразолия. В результате восстановления этих производных образуются формазаны с максимумом поглощения при длине волны 490 нм [Packard, Codispoti, 2007]. Значения удельной ($ЭТС_{уд}$) и общей активности ($ЭТС_{общ}$) использовали для характеристики активности ферментов ЭТС. $ЭТС_{уд}$ показывает количество O_2 в мкл, поглощаемого за 1 час на 1 мг белка, а $ЭТС_{общ}$ – количество O_2 мкл, потребляемого за 1 час или количество ОВ в мкг, окисляемого за 1 час в 1 л исследуемой воды.

Измерения скоростей реакций, катализируемых соответствующими ферментами, проводили при температурах *in situ.*

Основным биохимическим компонентом РОВ являются углеводы, а ВОВ – белок. Однако их доля и в РОВ и в ВОВ может значительно изменяться в зависимости от интенсивности продукционных и деструкционных процессов, а также от состава ОВ, приносимого со стоком рек. В местах повышенного загрязнения и РОВ и ВОВ обогащается липидами.

По сезонам меняется не только количество ОВ, но и соотношение биохимических компонентов в нем. Летом увеличивается по всему столбу концентрации и растворенных, и взвешенных углеводов – первичных продуктов фотосинтеза, а осенью их концентрация уменьшается. В фотическом слое взвешенные углеводы уменьшаются в 5 раз, а растворенные – в 2 раза.

Весной после ледостава в РОВ значительно увеличиваются концентрации азотсодержащих соединений, что приводит к низким по сравнению с летними и осенними C/N отношениям (6–8) и очень высоким C/P отношениям (выше 1000). Отклонения величин C/N и C/P от классических отношений по Редфильду показали, что весной в общий пул с паводковыми водами поступает до 50 % ОВ, которое за первый месяц лета практически полностью усваивается экосистемой моря.

В экосистеме Двинского залива концентрации РОВ и их распределение в основном определяются мощным стоком р. Северной Двины. Здесь самый большой предел колебаний значений концентраций растворенного $C_{орг}$ (3,5–20 мг/л). Максимальные концентрации РОВ характерны для стокового течения, образующегося вдоль Зимнего берега под воздействием вод р. Северной Двины. Значения концентраций ВОВ и их распределение в весенне-летний период зависят не только от стока, но и от интенсивности роста и развития фитопланктона. Несмотря на мощный материковый сток для залива характерно низкое процентное отношение ВОВ к РОВ (2–7 %), т. е., пройдя через барьерную зону, стоковое течение приносит в Двинский залив в основном растворенные формы ОВ.

И в экосистеме Онежского залива концентрации РОВ и ВОВ и их биохимический состав в основном определяются стоком рек Онеги и Кеми, воды которых несут ОВ по биохимическому составу отличное от вод р. Северной Двины. Однако эти реки приносят в 3–5 раз меньше ОВ, чем р. Северная Двина.

В северной части Белого моря на концентрации и распределение РОВ и ВОВ определяющее влияние оказывает интенсивность водообмена с Баренцевым морем и до некоторой степени интенсивность первичного продуцирования ОВ. Горло обеспечивает основной водообмен между Белым и Баренцевым морями. В результате сильного приливного перемешивания, которое захватывает всю толщу вод, летние концентрации $C_{орг}$ здесь колеблются довольно в узких пределах от 3,0 до 4,2 мг/л. Максимальные концентрации характерны не только для фотического слоя, но встречаются и в придонных слоях. Зимой концентрации растворенного $C_{орг}$ в фотическом слое уменьшаются в 1,5–2 раза.

В самых глубоководных экосистемах Кандалакшского залива и Бассейна концентрации РОВ и ВОВ и их биохимический состав в основном зависят как от проникновения сюда трансформированных баренцевоморских вод, так и от интенсивности биологических процессов. Максимальные концентрации РОВ приурочены к зонам повышенной первичной продуктивности, которые формируются во фронтальных разделах, а также в динамических образованиях циклонического типа в центре залива.

В глубоководной части залива концентрации $C_{орг}$ могут меняться в 1,5–2 раза в зависимости от сезона. Так весной значения концентраций колебались в пределах 4,1–8,7 мг/л, летом – в пределах 2,3–6,9 мг/л и осенью в пределах 3,2–5,6 мг/л. Как правило, во все сезоны наблюдается подповерхностный максимум $C_{орг}$, глубина залегания которого (10–20 м) зависит от глубины залегания основной массы фитопланктона, а величина – от интенсивности его продуцирования.

Оценены скорости трансформации ОВ в продукционно-деструкционном цикле Белого моря исходя из измеренных активностей окислительно-восстановительных ферментов электронтранспортной системы (ЭТС) и гидролитических ферментов (фосфатазы и протеазы). Установлено, что наиболее интенсивны процессы окисления ОВ в Кандалакшском заливе, а минимальные скорости окисления характерны для центральных частей Двинского и Онежского заливов. Выявлено, что самые высокие скорости минерализации фосфатов характерны для центральной части моря и устьевых частей Онежского и Кандалакшского заливов, а самые низкие – для Двинского залива. Во время интенсивного первичного продуцирования, когда запас неорганического фосфора уже практически выбран, наблюдаются высокие скорости регенерации фосфатов, на рециклинге которых может создаваться до 50 % первичной продукции. Весной, когда зимний запас биогенных веществ в фотическом слое еще не израсходован, активность фосфатазы здесь в 3–5 раз ниже летней активности, и время оборота фосфора в этом слое составляет около 200 часов, а летом – на порядок ниже.

Микропланктон активно усваивает и перерабатывает аллохтонное ОВ. Популяции микро- и зоопланктона Белого моря обладают низкими энергиями активаций основных реакций метаболизма (3–6 ккал/М), что позволяет им поддерживать во все сезоны интенсивность обмена, сопоставимую с интенсивностью обмена обитателей теплых вод.

Значительные колебания скоростей окисления ОВ в Бассейне и Кандалакшском заливе обусловили и значительные колебания величин вертикального потока углерода из фотического слоя. В глубоководных районах эти значения колебались в пределах 200–600 г $C_{орг}$ (год·м^2), что полностью совпадает с нашими оценками вертикальных потоков углерода в водах Арктического бассейна.

Осенью интенсивность процессов потребления кислорода и гидролитического расщепления ОВ замедляется, что связано с уменьшением биомассы гетеротрофов, а не с изменением температуры в толще воды.

На примере осадков глубоководной части Белого моря показано, что жидкий ил является основным накопителем ОВ, которое здесь интенсивно преобразуется, поэтому его биохимический состав кардинально отличается от биохимического состава РОВ и ВОВ в столбе воды и в придонной воде. Средние концентрации $C_{орг}$ в осадках, отобранных в разных районах, различаются очень мало и колеблются в пределах 3,5–4,0 мг/г натурально-влажного осадка. По биохимическому составу осажденного ОВ и по скоростям его преобразования различаются как грунты, полученные из разных районов, так и слои осадка разной мощности в пределах одного и того же образца грунта. Основную долю ОВ в осадках составляют белки и углеводы, концентрации которых колеблются в пределах 1,58–3,82 мг/г натурально-влажного осадка и 2,39–4,04 мг/г натурально-влажного осадка, соответственно. Вклад белка в ОВ практически равномерно увеличивается от поверхности осадка до слоя 25 см, а углеводов – уменьшается. В жидкой фазе осадков содержатся высокие концентрации ОВ, которые интенсивно перерабатываются мейо- и микробентосом. В твердой же фазе осадков и гидролитические процессы расщепления ОВ, и процессы окисления менее активны.

Исходя из изложенного, можно утверждать, что в экосистеме Белого моря очень интенсивны процессы биохимического преобразования как автохтонного, так и аллохтонного ОВ не только в толще воды, но и в осадках. Причем, в эти процессы активно включены все формы ОВ от истинно растворенного до ОВ осадков, а богатый биоценоз здесь приспособился к поступлению большого количества ОВ со стоком рек.

Литература

Агатова А.И., Сапожников В.В., Винтовкин В.Р. Влияние активности фосфатазы сестона на скорость минерализации фосфора и его оборачиваемость в продукционно-деструкционном цикле // Океанология. 1985. Т. 25, № 1. С. 66–73.

Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Под ред. В.В. Сапожникова. М.: ВНИРО, 2003. 202 с.

Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры / Под ред. А.И. Агатовой. М.: ВНИРО, 2004. 123 с.

Packard T.T., Codispoti L.A. Respiration, mineralization, and biochemical properties of the particulate matter in the southern Nansen Basin water column in April 1981 // Deep-Sea Res.I 2007. Vol. 54. P. 40–52.

Vazquez S.C., Mac Cornack W.P., Fraile E.R. Protease-producing psychrotrophic antarctic bacteria // Berichte Polarforschung. 1998. Vol. 229. P. 204–211.

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ВОДЕ ПРИБРЕЖНОЙ ЧАСТИ БЕЛОГО МОРЯ

И.Ю. Потапова
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: irina_potapova@inbox.ru

Институтом водных проблем Севера Карельского НЦ РАН совместно с ИО РАН были проведены гидрологические, гидрохимические и биологические исследования с целью изучения особенностей природных процессов в устьевых, эстуарных и открытых прибрежных участках Белого моря.

Экспедиционные работы были выполнены в июле (2008, 2009, 2011 гг.) и августе (2007, 2010 гг.) в устьях рек Кеми, Нижнего Выга, Летней Золотицы и на открытых участках Онежского залива Белого моря. Гидрохимические наблюдения включали определение биогенных элементов и органического вещества. Химические анализы проводились в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС Карельского НЦ РАН. Для определения биогенных элементов использовались следующие методики: NH_4^+ – фотометрическое определение с гипохлоритом и фенолом [РД 52.24.383-2005, 2005], NO_2^- – фотометрическое определение с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)-этилен-диамином [РД 52.24.518-2008, 2008], NO_3^- – восстановление до NO_2^- на Cd-Cu редукторе и определение NO_2^- [Руководство…, 1977], $N_{общ}$ – окисление $K_2S_2O_8$ в щелочной среде под давлением и определение NO_3^- [Руководство…, 1977], $P_{мин}$ – фотометрическое определение с молибдатом аммония [РД 52.24.382-2006, 2006], $P_{общ}$ – окисление $K_2S_2O_8$ в кислой среде и определение фосфатов [РД 52.24.387-2006, 2006]. Количество органического фосфора оценивалось по разнице между содержанием общего и минерального, органического вещества по ХПК титриметрическим методом [ПНД Ф 14.1:2.100-97, 1997].

Соленость воды исследуемых районов изменялась следующим образом: р. Кемь – 0,02–26,4, р. Н. Выг – 0,53–25,3, р. Летняя Золотица – 25,0–25,9, в Онежском заливе – 18,9–25,8 ‰. Пробы воды отбирались с поверхностного горизонта по разрезам от побережья в сторону открытой части залива.

Как показали результаты анализа, во всех пробах наименьшим из азотистых соединений было содержание нитритов (не более 0,002 мгN/л) (табл. 1).

Таблица 1

Содержание азотистых соединений в пробах морской воды

Район исследования	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	$N_{орг}$	$N_{общ}$
	мгN/л				
Эстуарий р. Кеми	0,01 –0,10 0,03	0,001 – 0,002 0,001	0,01 – 0,06 0,01	0,25 – 2,03 0,72	0,32 – 2,04 0,75
Эстуарий р. Н. Выга	0,01 – 0,05 0,02	0,001 – 0,001 0,001	0,01 – 0,04 0,01	0,30 – 1,42 0,73	0,35 – 1,44 0,76
Эстуарий. Летней Золотицы	0,01 – 0,02 0,01	0,001 – 0,002 0,002	0,005 – 0,006 0,005	0,51 – 0,80 0,64	0,54 – 0,81 0,66
Онежский залив	0,01 – 0,08 0,02	0,001 – 0,002 0,001	0,01 – 0,03 0,01	0,25 – 1,11 0,62	0,25– 1,13 0,63

Примечание. В числителе указаны минимальное и максимальное значения, в знаменателе – средние.

Концентрации нитратов были также незначительными и в большинстве исследованных проб ниже предела обнаружения (< 0,01 мгN/л). Максимальные концентрации нитратов (0,04 и 0,06 мгN/л) отмечены в пробах, отобранных в эстуариях рек Н. Выг и Кемь (табл. 1). Содержание аммонийного азота находилось в пределах 0,01–0,10 мгN/л и в среднем составило 0,02 мгN/л. Наибольшие его концентрации (0,08; 0,10 мгN/л) наблюдались в пробах, отобранных на «морских» станциях и в зоне смешения морских и пресных вод в приустьевых участках рек (табл. 1). Из всех форм азота наибольшую часть составил азот органический. Его содержание изменялось от 0,25 до 2,03 мгN/л, в среднем составляя 0,68 мгN/л. Низкое содержание минеральных форм азота в фотическом слое в июне – июле связывают с весенней вспышкой фитопланктона [Налетова, Сапожников, 1993]. В результате чего

происходит увеличение концентрации органического азота и его доли в суммарном содержании растворенного азота [Запара и др., 2008]. На опресняемых участках залива значительное влияние на содержание биогенных элементов оказывает речной сток, как правило, небогатый минеральными формами азота (в основном нитратами) и фосфора [Феоктистов, 2004], но привносящий в морские воды значительную долю органических веществ [Чугайнова и др., 1993].

Таблица 2

Содержание минерального и общего фосфора в пробах морской воды

Район исследования	$P_{мин}$	$P_{общ}$
	мкг/л	
Эстуарий р. Кеми	0,2 – 8 / 3	12 – 29 / 16
Эстуарий р. Н. Выга	0,6 – 4 / 2	12 – 19 / 14
Эстуарий р. Летней Золотицы	4 – 9 / 7	17 – 22 / 20
Онежский залив	0,3 – 13 / 5	13 – 26 / 12

Примечание. В числителе указаны минимальное и максимальное значения, в знаменателе – средние.

Морские воды отличаются низким содержанием минерального фосфора [Лукашин и др., 2003]. Концентрация этого компонента в исследованных пробах воды находилась в пределах 0,2–13 мкг/л (табл. 3), что выше значений, полученных ранее [Аржанова и др., 1994]. На опресняемых участках содержание минерального фосфора составило от 0,2 до 5 мкг/л, на участках, не подверженных влиянию речного стока, его содержание достигало 13 мкг/л. Подавляющая часть фосфора и, как уже было указано выше, азота представлена органическими соединениями. Доля органического фосфора от общего в приустьевых участках рек Кеми и Н. Выга составила 81 и 86 % соответственно, в чисто морских водах его доля не превышала 60 %.

Органическое вещество определялось в пробах, отобранных в устьях рек Кеми и Выга и в районе мыса Чесменского. Бергер в своей работе [Бергер, 2005] указывает, что «в середине прошлого столетия содержание органических веществ в воде Белого моря составляло около 7 мг/л. В последние годы зарегистрированы более высокие концентрации. Содержание растворенных органических веществ варьировало в разных частях моря в пересчете на углерод от 3,5 до 22,7 мг/л при средней концентрации 7–10 мг/л».

Таблица 3

Содержание органического вещества в пробах морской воды

№ станции	Соленость, ‰	ХПК, мгО/л
Мыс Чесменский		
3–01	24,9	33,5
3–03	25,0	24,9
3–04	25,7	27,8
Р. Н. Выг		
2–1	0,5–4,5	25,6
2–3	17,0	28,2
2–6	24,0	27,3
Р. Кемь		
1–01	0,02–0,1	21,7
033	0,02–0,3	21,2
027	2,0–8,2	18,9
043	11,0	13,8
1–04	25,0	16,2

Содержание органического вещества по бихроматной окисляемости на исследованных участках Онежского залива изменялось в пределах 13,8–33,5 мгО/л (см. табл. 3). Максимальное значение наблюдалось в районе мыса Чесменского. На разрезе р. Кемь – Онежский залив хорошо прослеживается влияние речного стока на содержание органического вещества. Наибольшие значения отмечены на станциях, близко расположенных к устью реки. На разрезе р. Н. Выг – Онежский залив такой картины не наблюдалось, здесь значения ХПК находятся практически на одном уровне (см. табл. 3).

В заключение можно отметить, что азот и фосфор в поверхностной водной массе прибрежных районов Белого моря представлены в основном органическими соединениями. Содержание нитритов (до 0,002 мгN/л), нитратов (до 0,06 мгN/л), ионов аммония (до 0,1 мгN/л) и минерального фосфора (до 13 мкг/л) в пробах морской воды незначительное. Большую часть из всех форм азота составил азот органический (0,25 – 2,03 мгN/л), содержание общего фосфора изменялось в пределах 12–29 мкг/л. На исследованных участках Онежского залива содержание органического вещества по бихроматной окисляемости находилось в пределах 13,8–33,5 мгО/л. Наибольшие его концентрации отмечены в районе мыса Чесменского и в приустьевой части р. Н. Выг. На разрезе устье р. Кемь – Онежский залив отмечено уменьшение содержания органического вещества с увеличением солености.

Литература

Аржанова Н.В., Грузевич А.К., Сапожников В.В. Комплексные исследования экосистемы Белого моря // Сборник научных трудов. М.: ВНИРО, 1994. С. 25–52.

Бергер В.Я. Продукционный потенциал и промысловая бедность Белого моря // 30 лет морской биологической станции Санкт-Петербургского университета: итоги и перспективы. СПб., 2005. С. 7–25.

Запара Е.В., Белевич Т.А., Ильяш Л.В. Структура сообщества планктонных водорослей Белого моря при разных источниках азота и уровня освещенности // Современные проблемы альгологии: Материалы Междунар. конф. и VI школы по морской биологии. Ростов-на-Дону, 2008. С. 153–155.

Лукашин В.Н., Кособокова К.Н., Шевченко В.П. и др. Результаты комплексных океанографических исследований в Белом море в июне 2000 г. // Океанология. 2003. Т. 43, № 1. С. 151–167.

Налетова И.А., Сапожников В.В. Биогенные элементы и продукционно-деструкционные процессы в Белом море // Океанология. 1993. Т. 33, № 2. С. 195–200.

ПНД Ф 14.1:2.100–97. Методика выполнения измерений ХПК в пробах природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом. М., 1997. 12 с.

РД 52.24.383-2005. Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2005. 11 с.

РД 52.24.518-2008. Массовая концентрация нитритов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигирохлоридом. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2008. 25 с.

РД 52.24.382-2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2006. 25 с.

РД 52.24.387-2006. Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2006. 25 с.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л., 1977. 542 с.

Феоктистов В.М. Химический состав вод и вынос растворенных веществ водами рек карельского побережья в Белое море // Водные ресурсы. 2004. Т. 31, № 6. С. 683–690.

Чугайнова В.А., Несветова Г.И., Конов В.А., Максимова М.П. Органические формы азота и фосфора в губах Белого моря // Океанология. 1993. Т. 33, № 2. С. 201–209.

ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИБРЕЖНЫХ УЧАСТКАХ БЕЛОГО МОРЯ

Е.В. Теканова
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: etekanova@mail.Du

При исследовании функционирования морских экосистем особый интерес представляет изучение прибрежных участков, особенно эстуариев, где в маргинальных фильтрах при смешивании морской и речной воды происходит масштабное (до 90 %) механическое, физико-химическое и биологическое осаждение привносимой с речным стоком взвеси [Лисицын, 1994, 2001]. Специфические условия водной среды в этих зонах существенно влияют на развитие биотической компоненты, в том числе и на протекание продукционно-деструкционных процессов [Ведерников и др., 1994; Виноградов и др., 1994; 2000; Мицкевич, Намсараев, 1994; Бергер, 2007].

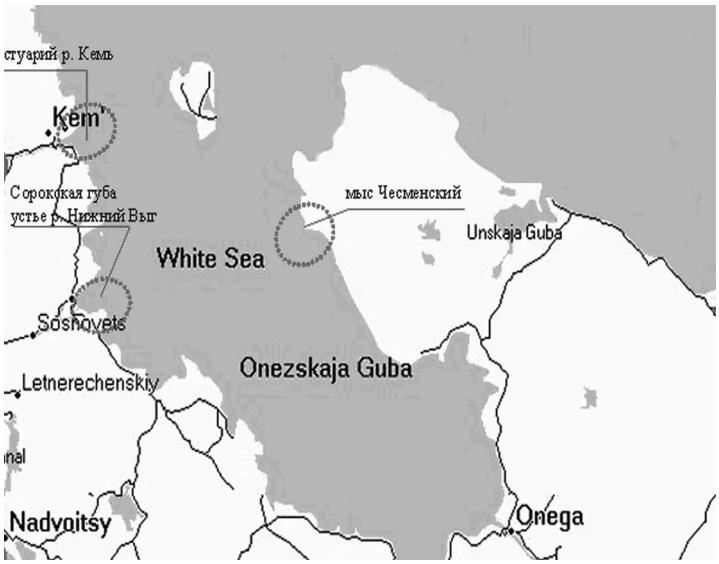


Рис. 1. Расположение изученных участков в Онежском заливе Белого моря

Целью настоящей работы было оценить скорость и выявить закономерности протекания продукционно-деструкционных процессов в прибрежных участках Онежского залива Белого моря, находящихся под влиянием речного стока и без него.

Изучение первичной продукции (P) и деструкции (D) органического вещества (ОВ) проводилось в эстуарии р. Кеми в 2009, 2010 и 2011 гг., в Сорокской губе (приустьевой участок р. Нижнего Выга) в 2010 г. и у мыса Чесменского (без притока) в 2010 г. Определения выполнялись в период летней межени (15 июля – 4 августа) на продольных разрезах по направлению от берега (или устья) к открытой части залива (рис. 1). Средняя глубина разрезов в приустьевых участках рек составляла 10,0 м (эстуарий р. Кеми) и 10,3 м (Сорокская губа), у мыса Чесменского – достигала 38,6 м. Измерения P и D проводились скляночным кислородным методом.

Скорость продуцирования ОВ вдоль разреза в эстуарии р. Кеми в 2009, 2010 и 2011 гг. изменялась в пределах от 6 до 82, от 6 до 55 и от 34 до 119 мгС/(м^3·сутки) соответственно. Максимальная средняя (прилив и отлив) на разрезе величина отмечена в 2011 г. – 81 мгС/(м^3·сутки), минимальная – в аномально теплом 2010 г. – 37 мгС/(м^3·сутки) (табл.).

Средние в изученных участках скорости первичной продукции (P) в поверхностном слое воды и деструкции ОВ (D), мгС/(м^3·сутки)

Участок	Год	P		D	
		прилив	отлив	прилив	отлив
Эстуарий р. Кеми	2009	55,7	37,5	34	57
	среднее	47		45	
	2010	29,0	45,7	62	36
	среднее	37		49	
	2011	94,0	67,8	61	20
	среднее	81		40	
	среднее за 2009–2011 гг.	55		45	
Устье р. Нижнего Выга	2010	67	39	62	40
	среднее	53		51	
Мыс Чесменский	2010	172	267	48	73
	среднее	219		60	

В 2009 и 2011 гг. более высокими величинами P в эстуарии р. Кеми характеризовались участок с речной водой и зона смешения пресных и морских вод в период прилива – в 2–6 и 2–3 раза соответственно по сравнению с величинами, измеренными в отлив. В то же время скорости P на удаленных точках разреза (морская вода) в прилив и отлив существенно не менялись. Средняя для разреза величина P в прилив превышала таковую в отлив в 1,5 и 1,4 раза в 2009 и 2011 гг. соответственно. Видимо, во время прилива к берегу, где складываются не вполне благоприятные для функционирования микроводорослей условия (высокая динамическая активность и мутность воды), выносится более активный морской фитопланктон. В аномально жарком 2010 г. подобной тенденции к увеличению P в прилив не наблюдалось, возможно, вследствие сокращения речного стока, более определенно судить затруднительно по причине отсутствия сведений о водности года.

В распределении величин P вдоль разреза в 2009 и 2011 гг. более низкими скоростями первичного продуцирования характеризовалась зона смешения морских и пресных вод, т. е. маргинальный фильтр, где активно осаждается взвесь и ухудшаются световые условия для фотосинтеза. Далее, по мере уменьшения мутности воды скорость P достоверно увеличивалась (ранговый коэффициент Спирмена 0,74 при $p < 0,05$) (рис. 2), что соответствует литературным сведениям о функционировании «биологической» части маргинального фильтра [Ведерников и др., 1994; Бергер, 2007]. Наиболее отчетливо это проявилось в период отлива, когда снижение скорости P в зоне смешения морских и пресных вод достилало 5,5 и 2 раз в 2009 и 2011 гг. соответственно по сравнению со средней величиной P для участков с пресной и морской водой. В 2010 г. подобной тенденции в распределении P выявлено не было.

В Сорокской губе (устьевой участок зарегулированной р. Нижний Выг) в 2010 г. P находилась в пределах от 18 до 97, в среднем 53 мгС/(м^3·сутки), что несколько выше, чем в эстуарии р. Кеми в это же время (см. табл.). Однако эти величины вполне укладываются в пределы, полученные для

эстуарного участка р. Кеми в целом за 2009–2011 гг. Средняя величина P на разрезе оказалась в 1,7 раза больше в прилив, чем в отлив. В распределении скорости P вдоль разреза во время прилива отмечался рост величин по мере удаления от берега, – на точках с морской водой P была в 2,5 раза выше, чем в зоне смешения речных и морских вод, а в отлив – их снижение.

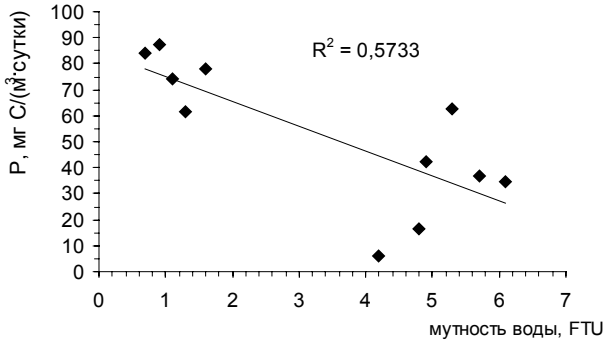


Рис. 2. Зависимость скорости первичной продукции в поверхностном слое воды от мутности воды эстуария р. Кеми (2009 и 2011 гг.)

На глубоководном разрезе у мыса Чесменского в отсутствие речного стока P в поверхностном слое воды в 2010 г. находилась в пределах от 137 до 278, в среднем 219 мгС/(м³·сутки) (см. табл.). В среднем по разрезу более высокие величины наблюдались в отлив по сравнению с приливом (в 1,5 раза). Эта разница достигалась за счет срединных и дальних точек разреза, тогда как на прибрежном участке скорость P характеризовалась сходными значениями в обе фазы. Максимальные величины были зарегистрированы у берега, уже на срединных точках разреза P снижалась в 1,5 раза.

Скорости деструкционных процессов в эстуарии р. Кеми в изученные годы были вполне сопоставимы – 17–130, 16–71 и 1–102 мгС/(м³·сутки) в 2009, 2010 и 2011 гг. соответственно. Средняя для разреза величина D (прилив и отлив) в эти годы различалась несущественно (см. табл.). В теплых погодных условиях 2010 и 2011 гг. суточная скорость разрушения ОВ была выше в прилив (в среднем для разреза) – в 1,7 и 3 раза соответственно, а в 2009 г. – в отлив в 1,7 раза. Возможно, это связано с водным режимом года. Максимальные величины деструкционной активности чаще регистрировались в речной зоне или зоне смешения морской и пресной воды.

В Сорокской губе (устье р. Нижнего Выга) в 2010 г. скорость разрушения ОВ изменялась от 21 до 89, в среднем 51 мгС/(м³·сутки). В среднем для разреза в фазу прилива D была выше, чем в отлив, в 1,5 раза (см. табл.).

У мыса Чесменского в 2010 г. активность деструкционных процессов в разных слоях воды находилась в пределах 1–153 мгС/(м³·сутки), в среднем для разреза (прилив и отлив) 60 мгС/(м³·сутки), что немногим больше, чем в эстуарии р. Кеми и устье р. Нижнего Выга в это же время. В отличие от эстуарных участков рек, скорость D у мыса Чесменского была в 1,7 раза выше в отлив (см. табл.).

Какой-либо четкой закономерности в распределении D вдоль изученных разрезов в прилив или отлив, а также в толще воды выявить не удалось. Можно лишь отметить, что в мелководных участках с влиянием речного стока складываются более благоприятные условия для увеличения скорости D, а именно, сочетаются два основных фактора, регулирующих бактериальную активность, – наличие субстрата для развития бактерий (доступное ОВ) и более высокие температуры воды. Развитие деструкционных процессов здесь, в пределах маргинального фильтра, базируется в значительной степени на привносимом с речным стоком ОВ, подтверждением чему является отсутствие связи между D и P в этих участках. В то же время, при отсутствии влияния речного стока (удаленные точки разрезов с морской водой в эстуарии р. Кеми и в Сорокской губе, разрез у мыса Чесменского) обнаруживается достоверная положительная зависимость D от величины P (ранговый коэффициент Спирмена 0,74 при $p < 0,05$), т. е., в развитии деструкционных процессов определенную роль играет новообразованное ОВ (рис. 3). Активизация же D в том или ином слое воды (при глубине точки более 10 м), как правило, сопровождалась либо повышением мутности в этом слое, либо наличием нижележащего термоклина.

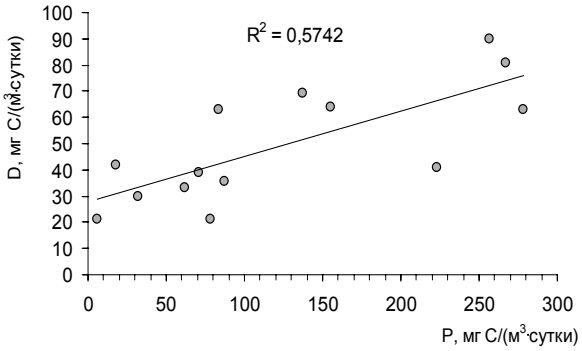


Рис. 3. Связь между первичной продукцией и деструкцией ОВ в поверхностном слое воды без влияния речного стока

Таким образом, среди изученных прибрежных участков Онежского залива Белого моря наибольшими величинами P характеризовался глубоководный разрез у мыса Чесменского без влияния речного стока. Полученные для этого участка данные вполне соответствуют сведениям, приводимым для Онежского залива в целом И.А. Налетовой и др. [1993], а также Максимовой [1984] и Бобровым и др. [1985] с учетом метода определения первичной продукции. В участках с влиянием речного стока P почти в 5 раз ниже вследствие неустойчивости водных масс (мелководность) и функционирования маргинального фильтра. На этих участках отмечается закономерное увеличение скорости первичного продуцирования по направлению от зоны смешения к дальней точке разреза (исключение 2010 г.) по мере уменьшения мутности воды. В развитии деструкционных процессов на участках, не подверженных влиянию речного стока, значимую роль играет продуцируемое фитопланктоном ОВ, а в приустьевых участках – аллохтонное ОВ.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 09-05-00385.

Литература

Бергер В.Я. Продукционный потенциал Белого моря // Исследования фауны морей. СПб.: ЗИН РАН, 2007. Т. 60(68). 292 с.

Бобров Ю.А., Савинов В.М. Первичная продукция Белого моря // Проблемы изучения, рационального использования и охраны природных ресурсов Белого моря. Архангельск, 1985. С. 85–86.

Ведерников В.И., Демидов А.Б., Судьбин А.И. Первичная продукция и хлорофилл в Карском море в сентябре 1993 г. // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 693–704.

Виноградов М.Е., Шушкина Э.А., Лебедева Л.П., Гагарин В.И. Мезопланктон восточной части Карского моря и эстуариев Оби и Енисея // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 716–723.

Виноградов М.Е., Ведерников В.И., Ромакевич Е.А., Ветров А.А. Компоненты цикла углерода в арктических морях России и поток $C_{орг}$ из фотического слоя // Океанология. 2000. Т. 40, № 2. С. 221–233.

Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.

Лисицын А.П. Нерешенные проблемы океанологии Арктики // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 31–74.

Максимова М.П. Продукция и деструкция органического вещества в Белом море // Природная среда и биологические ресурсы морей и океанов. Л.: Географ. об-во СССР, 1984. С. 120–121.

Мицкевич И.Н., Намсараев Б.Б. Численность и распределение бактериопланктона в Карском море в сентябре 1993 г. // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 704–708.

Налетова И.А., Сапожников В.В. Биогенные элементы и продукционно-деструкционные процессы в Белом море // Океанология. 1993. Т. 33, № 2. С. 195–200.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В МАРГИНАЛЬНОМ ФИЛЬТРЕ РЕКИ КЕМИ (БЕЛОЕ МОРЕ) В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

В.П. Шевченко[1], Л.С. Широкова[2], Р.Э. Здоровеннов[3], А.Н. Новигатский[1], О.С. Покровский[4], Н.В. Политова[1]

[1] Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва
e-mail: vshevch@ocean.ru

[2] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
e-mail: lshirocova@yandex.ru

[3] Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: romga74@mail.ru

[4] Лаборатория георесурсов и окружающей среды, Тулуза, Франция (GET, France)
e-mail: oleg@get.obs-mip.fr

Изучение поведения растворенного органического углерода (РОУ) имеет важное значение для понимания биогеохимических процессов в зонах смешения речных и морских вод (в зоне маргинального фильтра [Лисицын, 1994]), так как с РОУ связана существенная часть тяжелых металлов [Гордеев, 2009; Pokrovsky et al., 2010]. Данных о поведении РОУ в маргинальных фильтрах рек, впадающих в Белое море, сравнительно немного [Артемьев и др., 1984; Artemyev, Romankevich, 1988; Pokrovsky et al., 2009, 2010; Гордеев и др., 2012]. Целью данной работы являлось исследование распределения

РОУ в маргинальном фильтре р. Кеми, выполненное в рамках проекта «Система Белого моря» (научный руководитель – академик А.П. Лисицын) [Shevchenko et al., 2005; Лисицын, 2010; Лисицын и др., 2010].

Материалы и методы. Пробы воды в эстуарии р. Кеми и в прилегающей части Онежского залива Белого моря были отобраны в экспедиции на НИС «Эколог» 15–16 июля 2011 г. Схема расположения станций показана на рис. 1. На станциях 36 и 47 отбор воды был выполнен с помощью батометров Нискина с борта НИС «Эколог», а в мелководной части эстуария – с помощью пластмассовых канистр с борта катера «Казанка-М». Соленость воды на станциях была определена с помощью мультипараметрического зонда CTD90M.

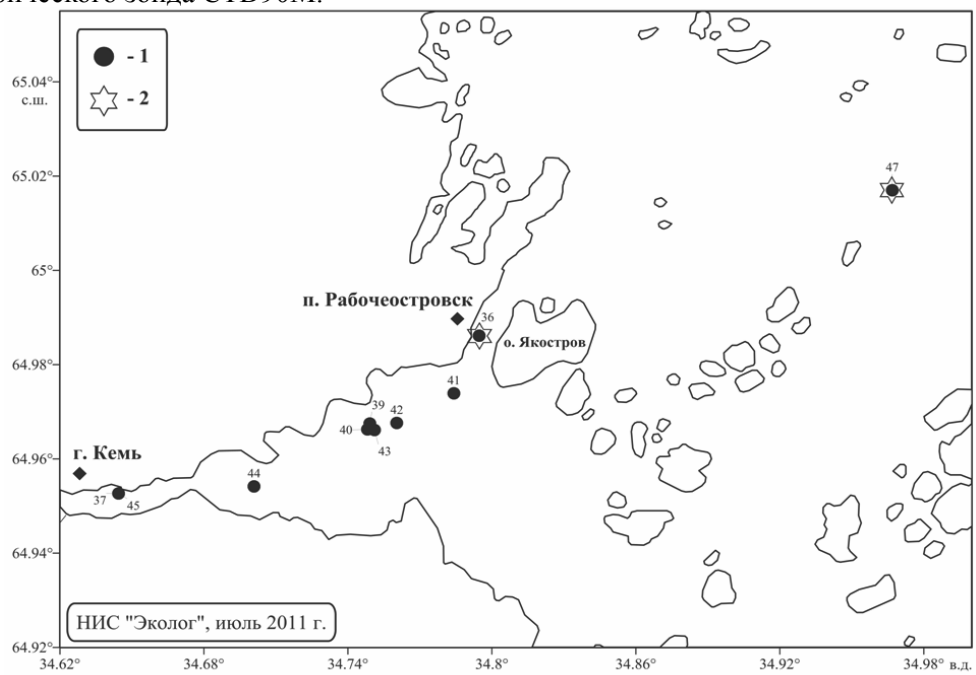


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб в маргинальном фильтре р. Кеми:

1 – пробы с поверхности; 2 – пробы с поверхности, из придонного и промежуточного горизонтов

В судовой лаборатории пробы были профильтрованы через стекловолокнистые фильтры GF/F и до выполнения анализа хранились в холодильнике. Концентрация растворенного органического углерода была определена в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы (GET) на приборе TOC-VCSN (SHIMADZU). Процесс анализа основан на полном сжигании РОУ при 800 °С на платиновом катализаторе с дальнейшим определением CO_2 методом инфракрасной спектроскопии в диапазоне 0,1–100 мг$C_{орг}$/л. Погрешность – 2–3 %.

Результаты и их обсуждение. Концентрация растворенного органического углерода (РОУ) в речной воде Кеми в интервале солености от 0,02 до 1,1 епс варьирует от 7,6 до 8,19 мг/л (в среднем 7,98 мг/л при n = 3). Концентрации РОУ в устье р. Кеми находятся в интервале значений, характерных для устьев больших рек сибирской Арктики (Обь, Енисей, Лена), но в полтора-два раза ниже, чем в устьях рек Северной Двины и Мезени (табл.). При сравнении концентраций РОУ рек, впадающих в Белое море, – Кеми, Северной Двины и Мезени – следует отметить, что в их водосборных бассейнах много болот, но заболоченность в бассейнах Северной Двины и Мезени выше, кроме того, в бассейне Кеми преобладают более прочные докембрийские породы [Губайдуллин, 2010; Лисицын, 2010]. С повышением солености выше 25 епс концентрация РОУ уменьшается до 3,29–4,83 мг/л (в среднем 4,09 мг/л при n = 6). Таким образом, для РОУ в зоне смешения речных и морских вод в маргинальном фильтре р. Кеми характерно консервативное поведение (рис. 2). Аналогично ведет себя РОУ в маргинальных фильтрах рек – Северной Двины [Pokrovsky et al., 2010] и других крупных рек российской Арктики [Dai, Martin, 1995; Cauwer, Sidorov, 1996; Kohler et al., 2003] и многих других рек мира [Гордеев, 2009].

Концентрации растворенного органического углерода (РОУ) в устьях р. Кеми и других рек Российской Арктики

Река	Время	Концентрация РОУ, мг/л	Источник
Кемь	15–16.07.2011	7,6–8,19	Данная работа
Северная Двина	05.1985	12,9	Artemyev, Romankevich, 1988
	среднемноголетнее	18 ± 2	Pokrovsky et al., 2010
Мезень	06.1994	12,1	Lobbes et al., 2000
Обь	09.1993	7,37–9,95	Dai, Martin, 1995
	июль, среднее	9,0	Kohler et al., 2003
Енисей	09.1993	4,01	Dai, Martin, 1995
	июль, среднее	9,6	Kohler et al., 2003
Лена	09.1989 и 09.1991	7,2–8,4	Cauwet, Sidorov, 1996

Выводы

1. Концентрации растворенного органического углерода в устье р. Кеми в середине лета находятся в интервале значений, характерных для устьев больших рек сибирской Арктики (Обь, Енисей, Лена), но в полтора-два раза ниже, чем в устьях рек Северной Двины и Мезени, впадающих в Белое море, что объясняется различной степенью заболоченности их водосборов.

2. Для растворенного органического углерода в зоне смешения речных и морских вод в маргинальном фильтре р. Кеми характерно консервативное поведение.

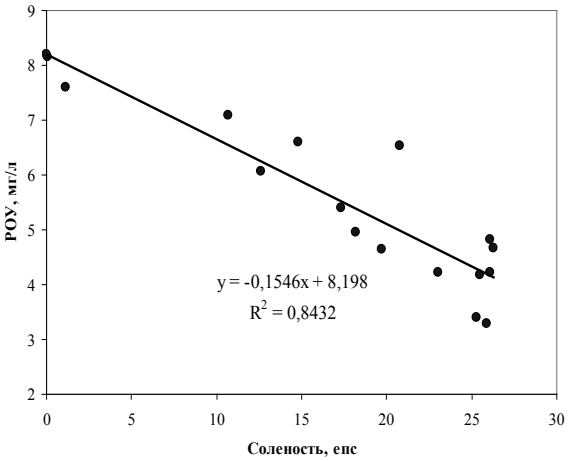


Рис. 2. Зависимость концентрации РОУ от солености в маргинальном фильтре р. Кеми

Авторы признательны экипажу НИС «Эколог» и А.В. Митрохову за помощь в экспедиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 23 фундаментальных исследований Президиума РАН (проект «Трансевропейский меридиональный морской эколого-геохимический разрез»), РФФИ и Национального центра научных исследований Франции (гранты 12-05-910555-НЦНИ_а и 11-05-00087-а).

Литература

Артемьев В.Е., Лазарева Е.В., Иджиян М.Г. Органическое вещество в эстуарии р. Северной Двины // Литология и полезные ископаемые. 1984. № 5. С. 51–57.

Гордеев В.В. Система река-море и ее роль в геохимии океана: Автореф. дис. ...докт. г.-м. наук. М., 2009. 36 с.

Гордеев В.В., Филиппов А.С., Кравчишина М.Д. и др. Особенности геохимии речного стока в Белое море // Система Белого моря. Т. II / Отв. ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир, 2012. (в печати)

Губайдуллин М.Г. Основные сведения о геологическом строении восточной части водосбора Белого моря // Система Белого моря. Т. I. Природная среда водосбора Белого моря / Отв. ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир, 2010. С. 40–57.

Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.

Лисицын А.П. Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // Система Белого моря. Т. I. Природная среда водосбора Белого моря / Отв. ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир, 2010. С. 353–445.

Лисицын А.П., Шевченко В.П., Немировская И.А. и др. Развитие четырехмерной океанологии и создание фундаментальных основ комплексного мониторинга морских экосистем (на примере Белого моря) // Физические, геологические и биологические исследования океанов и морей / Отв. ред. С.М. Шаповалов. М.: Научный мир, 2010. С. 559–597.

Artemyev V.E., Romankevich E.A. Seasonal variations in the transport of organic matter in North Dvina estuary // Transport of carbon and minerals in major world rivers / Degens E. et al. (eds.). Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg. SCOPE/UNEP Sonderband. Heft 66. Hamburg, 1988. P. 177–184.

Cauwet G., Sidorov I. The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution // Marine Chemistry. 1996. P. 211–227.

Dai M.-H., Martin J.-M. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river – estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia // Earth and Planetary Science Letters. 1995. Vol. 131. P. 127–141.

Kohler H., Meon B., Gordeev V.V. et al. Dissolved organic matter (DOM) in the estuaries of Ob and Yenisei and the adjacent Kara Sea, Russia // Siberian river run-off in the Kara Sea. Characterisation, quantification, variability and environmental significance / Stein R., Fahl K., Fütterer D.K. et al. (eds.). Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 281–308.

Lobbes J.M., Fitznar H.P., Kattner G. Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. Vol. 64, N 17. P. 2973–2983.

Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S. et al. Geochemistry of trace elements and dissolved organic carbon in Severnaya Dvina during different seasons // Геология морей и океанов: Материалы XVIII Междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии. Т. III. М.: ГЕОС, 2009. С. 130–134.

Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S. et al. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary // Chemical Geology. 2010. Vol. 273. P. 136–149.

Shevchenko V.P., Dolotov Y.S., Filatov N.N. et al. Biogeochemistry of the Kem' River estuary, White Sea (Russia) // Hydrology and Earth System Sciences. 2005. Vol. 9. P. 57–66.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ И ДВИНСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ

Н.В. Шорина, Т.Я. Воробьева, А.В. Лебедев
Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
e-mail: nvshorina@yandex.ru

При впадении любой реки в море происходит значительное изменение физико-химических и гидродинамических условий среды миграции. Это позволяет рассматривать область контакта реки и моря как комплексный геохимический барьер [Демина, 1982]. Поведение металлов на этом барьере во многом определяет их дальнейшую судьбу в океане.

В связи с этим в последнее время вырос интерес к геохимическим процессам, протекающим при впадении реки в море [Sholkovitz, 1978; Демина, 1982; Лисицын, 1994]. Несмотря на очевидные успехи, общая схема, определяющая поведение металлов в зоне смешения в зависимости от количественного и качественного состава речного стока, отсутствует. Миграция металлов определяется в значительной степени от формы их нахождения. Участие металла в тех или иных геохимических и биогеохимических процессах определяется не столько общим содержанием элемента в среде, сколько концентрацией реакционно способных, геохимически подвижных форм. Поэтому изучение геохимии металлов тесно связано с изучением форм их существования в различных природных объектах [Биогеохимия океанов, 1983].

Зона смешения устьевая область р. Северной Двины – Белое море служит геохимическим барьером, в котором осаждается основная масса растворенных (коллоидных) и взвешенных веществ. Железо играет особую роль в геохимических процессах, особенно в зонах смешения, являясь элементом-носителем, определяющим судьбу многих микроэлементов в реках и в океане [Лисицын, 1994]. Важная роль растворенных форм железа в обеспечении первичной продукции и для океанических, и для прибрежных экосистем доказана многими авторами [Striegl, 1998; Батурин, 2004; Elrod, 2004; Blain, 2007]. Химическая и биологическая активность железа, а также степень токсичности определяется физико-химическим состоянием, а именно перераспределением между растворимой и взвешенной формами.

Целью работы было оценить уровень изменения концентрации и форм существования железа при седиментации в барьерной зоне устьевая область р. Северной Двины – Двинской залив Белого моря в летнюю межень и влияние различных физико-химических и гидрофизических параметров среды на формы нахождения железа в воде.

Материал для исследования был получен в ходе экспедиции 2009 г. по устьевой области Северной Двины и Двинскому заливу Белого моря. Гидрохимический режим Северной Двины в основном является естественным и отражает природные особенности региона [Моисеенко и др., 2006]. Особенности гидрологического режима рассмотрены в статье сборника [Воробьева и др., 2011]. Значительная заболоченность бассейна Северной Двины обусловливает поступление в ее систему большого количества гуминовых веществ и железо-органических комплексов (цветность >100 град.) [Боголицын и др., 1999], что проявилось в высоких концентрациях валового железа (0,43–0,83 мг/л) в пробах воды в реке (ст. 21–24) (рис. 1, 2).

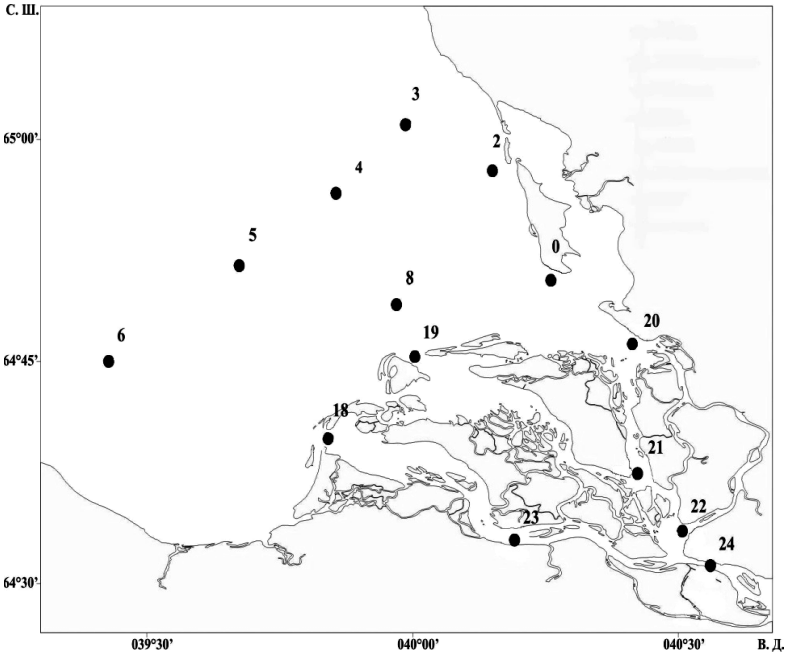


Рис. 1. Схема расположения гидрологических станций
15 июля – 12 августа 2009 г.

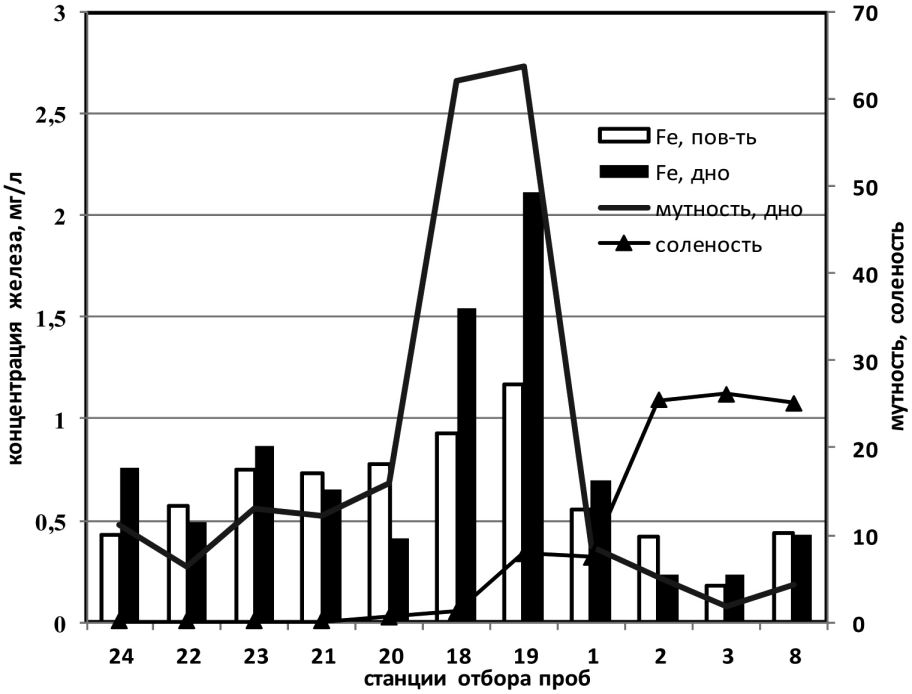


Рис. 2. Распределение железа, мутности и солености
по станциям отбора проб воды

Основная форма транспортировки железа по р. Северной Двине – растворенная, однако в зоне смешения морских и речных вод возрастает взвешенное железо. Автором [Sholkovitz, 1978] было показано, что основной причиной снижения $Fe_{раств}$ в эстуариях по сравнению с речными водами является единый химический процесс – флокуляция коллоидов, которая происходит уже на начальной стадии смешения (S ≈ 0–5 ‰). Наши данные также свидетельствует об активном преобразовании растворенного (коллоидного) железа в зоне смешения во взвешенное железо. Образующиеся при флокуляции аморфные Fe-гуматные частицы [Артемьев, 1993] соосаждаются нередко вместе с Al и P и сорбируют на себе многие микроэлементы, способствуя процессам самоочищения.

Анализ распределения железа от различных гидрофизических параметров показал хорошую корреляцию с показателями мутности. Наибольшие концентрации железа зафиксированы на ст. о. Кумбыш и о. Ягры (ст. 18–19), где мутность воды была наибольшей для данного района исследований (45–127 FTU) [Лебедев, 2011].

На полусуточной ст. 19 были выполнены гидролого-гидрохимические исследования степени влияния водного режима на распределение соединений железа (см. табл.). Было выявлено, что при смене водного режима происходит изменение физико-химических показателей: pH, мутности, солености, что влияет на соотношение между взвешенной и растворенной формами железа. На всех фазах наблюдается преобладание взвешенной формы железа, причем на малой воде – наибольшая концентрация. Это обусловлено тем, что на малой воде происходят более активно процессы перемешивания вод, турбулентная диффузия и взмучивание донных отложений, а также увеличение насыщения кислородом поверхностных горизонтов и процесс опреснения. На приливе происходит повышение уровня воды и смешение морских и речных вод. Под воздействием минеральных веществ коллоидные и взвешенные формы железа теряют седиментационную устойчивость, выпадают в осадок, вследствие этого понижается концентрация всех форм железа.

Зависимость распределения форм железа от гидрологического режима (ст. 19)

Гидрологический режим		$Fe_{вал}$, мг/л	$Fe_{взв}$ / $Fe_{общ}$	pH	S, ‰	Мутность, мг/л
Полная вода	Пов-ть	0,54	1,7	7,74	7,25	12,02
	дно	0,66	1,64	7,84	12,49	43,87
½ отлива	Пов-ть	1,07	1,67	7,82	9,05	15,34
	дно	–	–	7,81	11,32	127,27
Малая вода	Пов-ть	1,17	2,16	7,78	3,00	18,14
	дно	2,11	3,08	7,76	7,84	63,79
½ прилива	Пов-ть	0,99	2	7,80	4,13	17,39
	дно	–	–	7,84	9,78	96,05

Установлены пространственная неоднородность и повышенный фон в распределении железа по р. Северной Двине, что обусловлено естественными природными факторами. В устьевом взморье с увеличением солености до 25 ‰ при изменении физико-химических параметров среды растворенные формы железа теряют седиментационную устойчивость, выпадают в осадок и накапливаются в донных отложениях, что проявляется в снижении всех форм железа и преобладании взвешенных форм над растворенными. Показано, что на станциях с опресненной водой (ст. 21–24) концентрации железа на порядок превышают концентрации железа в водах с соленостью до 25 ‰.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Биогеохимия органического углерода в эстуарии арктической реки: контроль со стороны физико-химических и биологических процессов» № 12-05-91055-НЦНИ_а.

Литература

Артемьев В.Е. Геохимия органического вещества в системе река-море. М.: Наука, 1993. 204 с.

Батурин Г.Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.

Биогеохимия океанов. М.: Наука, 1983. 368 с.

Боголицын К.Г., Кузнецов В.С., Попова Н.Р. и др. Анализ и математическая оценка современного гидрохимического состояния реки Северной Двины // Экология Северной Двины. Архангельск: Изд. Дом «ЭЛПА», 1999. С. 96–110.

Воробьева Т.Я., Собко Е.И., Лебедев А. А. Структура и пространственная динамика фито- и зоопланктона устьевой области реки Северной Двины в летний период: Материалы XVII Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Москва, 14–18 ноября 2011 г. Т. III. М.: ГЕОС, 2011. С. 120–124.

Демина Л.Л. Формы миграции металлов в океане (на ранних стадиях океанского осадкообразования). М.: Наука, 1982. 122 с.

Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.

Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Кудрявцева Л.П. и др. Зональные особенности формирования химического состава вод малых озер на территории Европейской части России // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 2. С. 163–180.

Неверова Н.В., Лебедев А.А. Оценка загрязнения реки Северной Двины общими нефтепродуктами по коэффиценту донной аккумуляции // Материалы XVII Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Москва, 14–18 ноября 2011 г. Т. III. М.: ГЕОС, 2011. С. 228–232.

РД 52.24.358. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа общего в водах фотометрическим методом с 1,10 фенантролином. Ростов-на-Дону: Акватест, 1995.

Blain S., Quéguiner B. Leanne Armand et al. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean // Nature. 2007. Vol. 446. P. 1070–1074.

Elrod V.A., Berelson W.M., Coale K.N., Johnson K.S. The flux of iron from continental schelf sediments: a missing source of global budgets // Geophys. Res. Lett. 2004. Vol. 31. P. 7–37.

Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // Earth and Planetary Science Letters. 1978. Vol. 41, N 2. P. 77–86.

Striegl R.G., Michmerhuizen C.M. Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two north-central Minnesota lakes // Limnol. Oceanogr. 1998. Vol. 43. P. 1519–1529.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ РАСТВОРЕННОГО УГЛЕРОДА В УСТЬЕВОЙ ЧАСТИ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ

Л.С. Широкова[1], О.С. Покровский[1, 2], А.В. Чупаков[1], Т.Я. Воробьева[1]
[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
e-mail: LShirocova@yandex.ru
[2] Лаборатория георесурсов и окружающей среды, Тулуза, Франция (GET, France)
e-mail: oleg@get.obs-mip.fr

Актуальность изучения рек субарктической зоны следует из их огромной роли в регулировании потока углерода в Северный Ледовитый океан с континента, который зависит от особенностей характера водосборных бассейнов, зачастую расположенных на богатых органическим веществом почвах и болотах, а также их подверженности влиянию как хозяйственной деятельности человека в локальном масштабе, так и процессам глобальных изменений природной среды. Устьевые участки крупных рек играют существенную барьерную роль на пути выноса загрязняющих веществ в прибрежные зоны арктических морей. Степень воздействия на устьевую экосистему определяется не только поступлением загрязняющих веществ с речными водами, но и ее экологической емкостью [Брызгало, 2004].

Среди рек Арктического бассейна Северная Двина, безусловно, является лучшим объектом исследования в силу: 1) ее доступности, 2) представительности, 3) отсутствия зарегулированности стока, 4) наличия продолжительного ряда наблюдений Северного УГМС, ИЭПС УрО РАН, позволяющего анализировать глобальные временные тренды уровня концентраций растворенных веществ. Особый интерес к изучению растворенных веществ в водных экосистемах северных широт связан с тем, что преобладающую долю в общем органическом веществе составляют именно конвенционально растворенные (< 0,45 мкм) органические вещества РОУ (до 95 %). Тем не менее растворенный органический углерод (РОУ) в устьевой области Северной Двины и для Белого моря в целом остается недостаточно изученным [Романкевич, Ветров, 2001; Система Белого моря, 2010]. В частности, в литературе приводятся сведения о гидрохимическом режиме [Брызгало, Иванов, 2003, 2004; Бреховских и др., 2003], микробиологической характеристике устьевой области Северной Двины [Забелина, 2003; Забелина, Воробьева, 2007, 2009; Воробьева и др., 2010], однако главная составляющая экологического равновесия экосистемы – баланс растворенного углерода и его взаимосвязь с гетеротрофным бактериопланктоном, основным деструктором органического вещества, не изучена.

Существенный вклад в общий растворенный органический углерод вносят коллоиды гуминовой и фульвовой природы, систематическое исследование которых в водосборных бассейнах Белого моря только начинается [Pokrovsky et al., 2002, 2010; Vasyukova et al., 2010]. Единичные измерения коллоидной и истинно растворенной составляющей РОУ и сопряженных с ним элементов в реках Арктического бассейна [Dai and Martin, 1995; Guieu et al., 1996; Dahlqvist et al., 2007], которые были выполнены в летнюю межень, не позволяют в полной мере оценить вклад процесса коагуляции растворенных и коллоидных веществ в интенсивность годовой трансформации потока ОВ на разделе река-море.

Поэтому целью настоящей работы является определение форм растворенного органического и неорганического углерода как гидрохимических показателей, определяющих стабильность экосистемы устьевой области р. Северной Двины и которые могут служить индикатором продукционно-деструкционных процессов, локальных сбросов загрязнителей и разгрузки подземных вод. С 2006 г. по настоящее время осуществляется регулярный пробоотбор на реперных станциях экосистемы устьевой области р. Северной Двины для изучения сезонной динамики концентраций и форм нахождения углерода (истинно растворенный, коллоидный), его органической и неорганической составляющей, микроэлементного состава [Pokrovsky et al., 2002, 2010].

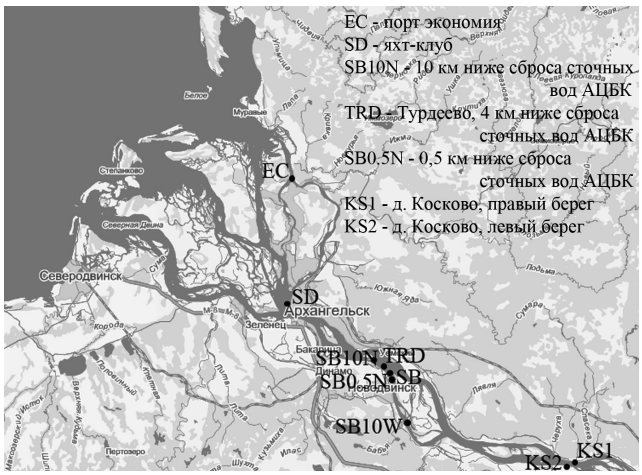


Рис. 1. Карта-схема устьевой зоны р. Северной Двины

В 2008 г. пробы воды были отобраны на станциях, расположенных 10 км выше и 0,5; 4 и 10 км ниже места сброса сточных вод Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (АЦБК), а также в поверхностном и придонном горизонтах месте сброса сточных вод (СВ) (рис. 1). В 2011 г. точки отбора проб были выбраны в зависимости от степени антропогенной нагрузки, береговой линии, участка русла и влияния приливно-отливных процессов. В момент отбора проводились измерения pH с погрешностью ± 0,02 ед., электропроводности, температуры воды и растворенного кислорода. После фильтрации проб в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы проводились определения содержания ионов хлоридов и сульфатов, а также растворенного органического углерода методом каталитического сжигания на платиновом катализаторе при 800 °C с инфракрасным детектором CO_2 Shimadzu TOC 6000 (погрешность измерений ± 2 %, предел обнаружения 0,1 мг/л)). Щелочность определялась на автоматическом титраторе для определения щелочности (карбонатная) в природных водах SCHOTT TA 10^{plus}. Далее показатели щелочности были пересчитаны на неорганический углерод с учетом параметров температуры воды, pH в момент отбора проб, используя константы диссоциации угольной кислоты.

В 2008 г. показатели растворенного органического углерода в среднем составили 13,5 мг/л (рис. 2). Минимальное значение было зафиксировано в районе 10 км ниже сброса сточных вод (12,5 мг/л), максимальные – в 4 км ниже сброса СВ и в поверхностном горизонте в месте сброса СВ (14,3 и 14,2 мг/л соответственно). Пространственное распределение данных по РОУ не продемонстрировало четкой зависимости данного показателя от загрязнения экосистемы сточными водами целлюлозно-бумажной промышленности. Вероятно, гетеротрофные бактерии активно участвуют в процессах самоочищения экосистемы. Исследования токсичности сточных вод Архангельского ЦБК, которые содержат взвешенные вещества, нефтяные углеводороды, неорганические и органические вещества различной природы, показали, что сточные воды комбината и речные воды в месте их сброса оказывают токсичное действие на планктонные организмы, но не токсичны для микроорганизмов [Собко, Забелина, 2008].

Показатели растворенного неорганического углерода (РНУ) в среднем составили 17,5 мг/л, варьируя в пределах 14,4–21,3 мг/л (см. рис. 2). Отмечаются две тенденции в распределении РНУ: с более высоким содержанием (19,8–21,3 мг/л) на станциях 10 км ниже сброса СВ, а также в придонном горизонте места сброса СВ и 10 км выше места сброса СВ; и более низким (14,4–14,8 мг/л)

на станциях 0,5 ниже сброса СВ, поверхностном горизонте места СВ и 4 км ниже места сброса СВ. Для детальных выводов необходимо изучить связь показателей растворенного углерода с бактериальной активностью.

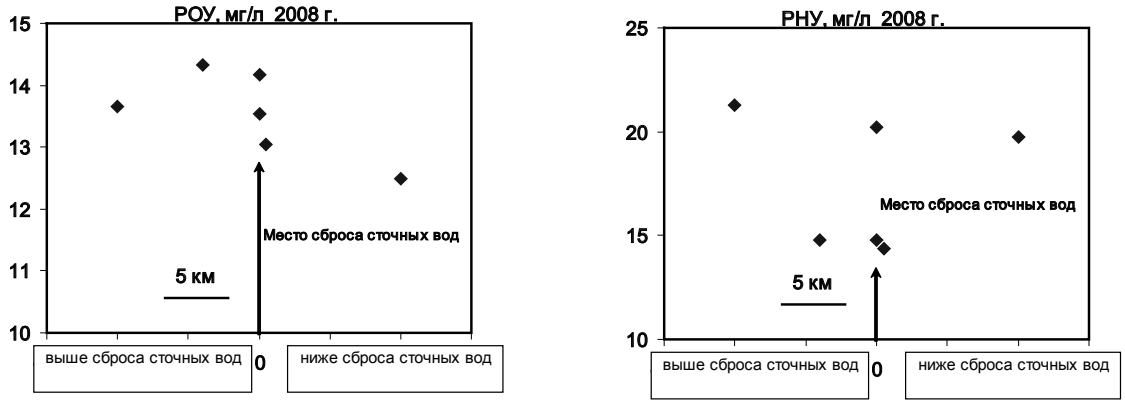


Рис. 2. Пространственное распределение форм растворенного углерода в зависимости от места сброса сточных вод ЦБК (2008 г.)

Пространственное распределение сульфатов достаточно однородно. Отмечается слабая тенденция снижения концентраций в районе межу 10 км выше – 10 км ниже сброса СВ, варьируя в пределах 30,5–32,3 мг/л (рис. 3). Однако в поверхностном горизонте в месте сброса СВ было зафиксировано максимальное значение (39,1 мг/л), выбившееся из линии тренда. Значения хлоридов достигли максимума в 10 км выше сброса СВ (14,9 мг/л) и поверхностном горизонте в месте их сброса (8,7 мг/л). Среднее значение содержания хлоридов в районе исследования составило 7,3 мг/л. На станциях, расположенных ниже места сброса СВ, а также в придонном горизонте в месте их сброса СВ существенной вариации концентраций хлоридов не зафиксировано (5,1–5,3 мг/л).

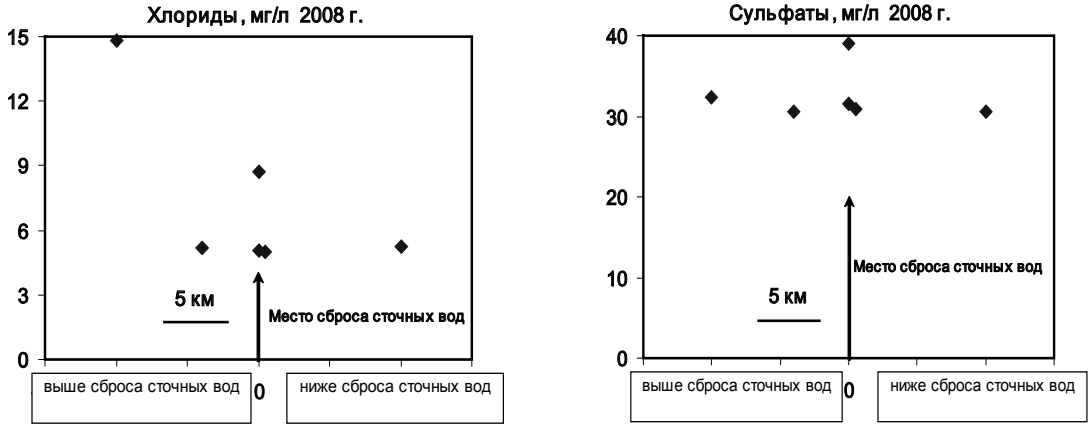


Рис. 3. Пространственное распределение содержания хлоридов и сульфатов в зависимости от расстояния от места сброса сточных вод ЦБК (2008 г.)

В 2011 г. было исследовано распределение форм растворенного углерода, анионного состава и основных гидролого-гидрохимических параметров на станциях, которые отличались особенностями русла, а также степенью антропогенной нагрузки и приливно-отливных явлений береговой линии (табл.). Точка EC находится примерно в средней части зоны смешения морских и пресных вод. Пробоотбор осуществлялся в период прилива. По макропоказателям воды характеризовались как морские (æ = 5,7 – 6,9 мСм/см, pH = 6,93 – 7,26). Точка SD находится ближе к верхней границе зоны смешения, пробоотбор осуществлялся в периоды большой и малой воды. Во время преобладания речных вод показатели pH и удельной электропроводности имели значения: pH = 7,26 – 7,52; æ = 360–353 мкСм/см. Точка отбора KS находится за пределами зоны смешения, и физико-химическое влияние морских вод здесь не прослеживается, регистрируется только

повышение уровня вод из-за эффекта «подпора» речных вод морскими в период прилива (æ = 361 – 368 мкСм/см, pH = 7,63–7,75). На данной точке пробоотбор производился также в периоды большой и малой воды. Содержание растворенного кислорода по вертикальному профилю на всех станциях варьировалось в небольших пределах 7,85–6,88 мг/л. Распределение РОУ в 2011 г. было достаточно однородным по всей акватории устья р. Северной Двины. Максимальные концентрации РОУ были зафиксированы в зоне городской агломерации, в районе яхт-клуба, причем данный показатель подвержен временной динамике, о чем свидетельствует анализ проб июня и июля 2011 г. (см. табл.).

Распределение основных гидролого-гидрохимических параметров в экосистеме устьевой зоны Северной Двины в летнюю межень 2011 г.

Дата	Станция отбора проб	T, °C	O_2,мг/л	pH	Электропроводность æ, мкСм/см	РОУ, мг/л	РНУ, мг/л	Cl^-, мг/л	SO_4^{2-}, мг/л
30.06.2011	SD 0,5 м	21	7,72	7,42		11,1	16,5	19,9	42,3
30.06.2011	SD 2,5 м	20,9	8,24	7,55		11,1	16,5	3,5	28,6
27.07.2011	SD 0,5м	24	7,75	7,26	360	9,9	30,9	10,8	60,4
27.07.2011	SD 2 м	23,9	7,65	7,52	353	9,7	27,5	7,9	55,8
12.08.2011	EC 0,5 м			6,93	5820	7,2	35,7	1831,8	327,7
12.08.2011	EC 3,5 м			7,26	6900	7,6	31,6	2204,2	377,6
12.08.2011	EC 10 м				5700	7,6	32,4	1799,9	322,6
29.07.2011	KS1 0,5 м	23	7,34	7,63	368	8,0	29,1	9,7	66,7
29.07.2011	KS1 8 м	23	7,38	7,74	366	7,9	30,7	9,7	66,7
29.07.2011	KS2 0,5 м	23,1	6,88	7,58	367	8,9	17,3	6,9	51,9
29.07.2011	KS2 6,5 м	23,1	6,81	7,72	361	7,3	23,0	4,4	41,3

Ряд наблюдений 2008 и 2011 гг. пространственного распределения форм растворенного углерода показал преобладание неорганической составляющей в балансе форм углерода (рис. 4). Доминирование РНУ над РОУ в районе порта (EC) может быть обусловлено влиянием морских вод (приливно-отливными процессами), процессами коагуляции органического вещества, а также возможными локальными разгрузками подземных вод (район Турдеево). Однако для более подробных выводов планируется провести более детальный отбор проб с последующим анализом биотической и абиотической составляющей, а также их пространственно-временной динамики, включая всю зону смешения до о. Мудьюг.

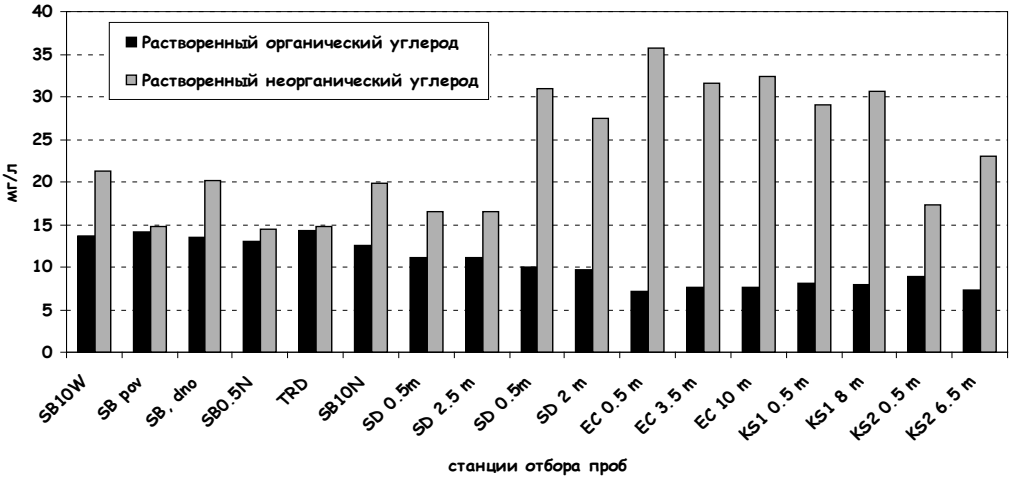


Рис. 4. Распределение форм растворенного углерода в различных участках устья р. Северной Двины

Проведенная ранее оценка состояния экосистемы устья р. Северной Двины с помощью метода экологических модификаций показала, что районы воздействия СВ Архангельского и Соломбальского ЦБК можно охарактеризовать как находящиеся в состоянии экологического напряжения с элементами экологического регресса. В целом устьевая область реки находится в состоянии экологического напряжения [Забелина и др., 2006]. В ходе исследований в период летней межени 2008 и 2011 гг.

четкой зависимости пространственного распределения форм растворенного углерода и анионного состава в устье р. Северной Двины от сброса СВ, различных обстановок русла, степени антропогенной нагрузки береговой линии и влияния приливно-отливных процессов не зафиксировано.

Исследования выполняются при поддержке грантов РФФИ № 11-05-98810-р_Север_а; 12-05-91055-НЦНИ_а, проекта молодых ученых Президиума УрО РАН 2012 г., а также программ Президиума УрО РАН № 12-У-5-1034 «Биогеохимические процессы и биоразнообразие экосистем в континууме озеро-река-зона смешения Белого моря» и Президиума РАН № 12-П-5-1021 «Биогеохимические исследования состояния и эволюции экосистем западного сегмента Арктики в условиях изменяющегося климата».

Литература

Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Колесниченко Н.Н. Проблемы качества поверхностных вод в бассейне Северной Двины. М.: Наука, 2003. 233 с.

Брызгало В.А., Иванов В.В. Многолетняя и сезонная изменчивость химического стока рек бассейна Белого моря в условиях антропогенного воздействия // Экологическая химия. 2002. № 2. С. 91–104.

Брызгало В.А., Иванов В.В. Роль антропогенного фактора в формировании современного гидрологоэкологического состояния рек Севера и Арктики России // Экологическая химия. 2004. Т. 13. Вып. 2. С. 79–92.

Воробьева Т.Я., Собко Е.И., Забелина С.А. Пространственно-временная изменчивость структуры планктонных сообществ экосистемы устья Северной Двины // Вестник Поморского университета. 2010а. № 3. С. 36–42.

Воробьева Т.Я., Собко Е.И., Шорина Н.В., Забелина С.А. Средообразующая роль планктонных сообществ экосистемы устьевой области реки Северной Двины // Известия Самарского научного центра РАН. 2010б. Т. 12, № 1(4). С. 920–924.

Забелина С.А., Воробьева Т.Я., Морева О.Ю. Тарасова Н.А. Оценка антропогенного воздействия на состояние устьевой области реки Северной Двины // Актуальные проблемы регионального экологического мониторинга: научный и образовательный аспекты. Сб. материалов Всерос. науч. школы. Киров: Изд-во ВятГГУ, 2006. С. 220–222.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 2001. 302 с.

Система Белого моря. Т. 1. Природная среда водосбора Белого моря. М.: Научный мир, 2010. 474 с.

Собко Е.И., Забелина С.А. Оценка токсичности сточных вод Архангельского ЦБК методами биотестирования // Северные территории России: проблемы и перспективы развития: Матер. Всерос. конф. с Междунар. участием 23–26 июня 2008 : [Электронный ресурс]. Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 2008. (CD-ROM). С. 1227–1229.

Dai M.H., Martin J.M. First data on the trace metal level and behavior in two major Arctic river/estuarine systems (Ob &Yenisey) and in the adjacent Kara Sea // Earth and Planetary Science Letters. 1995. Vol. 131. P. 127–141.

Dahlqvist R., Andersson K., Ingri J. Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2007. P. 5339–5354.

Guieu C., Huang W.W., Martin J-M., Yong Y.Y. Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River // Marine Chemistry. 1996. Vol. 53. P. 255–267.

Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // Chemical Geol. 2002. Vol. 190. P. 141–179.

Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S. et al. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in Severnaya Dvina River and its tributary // Chemical Geology. 2010. Vol. 273. P. 136–149.

Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J. et al. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the Boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74. P. 449–468.

УРОВЕНЬ НАКОПЛЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНЦЕ ЗИМЫ В СНЕГОВОМ, ЛЕДОВОМ ПОКРОВАХ И ВОДЕ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ (ВЕСНА 2011 г.)

А.Л. Чульцова
Северо-Западное отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Архангельск
e-mail: an-2345@yandex.ru

Поступление, накопление и потребление биогенного вещества является важнейшим фактором, определяющим функционирование водных экосистем. Биогенные элементы являются составной частью всех живых организмов, лимитирующим фактором развития фитопланктона, фитобентоса и других, поэтому им принадлежит ведущая роль в развитии организмов в водоемах.

В период зимней межени в 2011 г. (26 марта–7 апреля) в устьевой области р. Северной Двины Северо-Западным отделением (СЗО) ИО РАН были проведены гидролого- гидрохимические исследования. Отбирались пробы снега, льда и воды в подледном и придонном слоях в фазу малой и полной воды на 20 станциях. Получены данные по толщине снежного и ледового покрова и его состояние на станциях отбора проб. Пробы льда и снега раскладывались в герметично закрывающиеся пластиковые ведра для естественного оттаивания, затем, так же как и пробы воды, фильтровались через ядерные фильтры диаметром 47 мм с диаметром пор 0,45 мкм (ОИЯИ, г. Дубна). При выявлении льда (на станциях отбора проб) с четко выраженными слоями, выпиливался дополнительный керн льда. Один керн растаивали целиком для одной пробы, второй распиливали по характерным слоям на отдельные пробы. Определение концентрации элементов (общего фосфора и его составляющие минеральный и органический фосфор, нитритный и аммонийный азот, растворенный кремний) проводилось по общепринятым методикам, наиболее подходящим для данных объектов исследования [РД 52…, 1993; Руководство…, 2003; Современные…, 1992]. Для определения фосфатного фосфора (фосфатов) использовался метод Морфи-Райли, с применением аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Определение валового фосфора проводилось по методу Королева-Вальдеррама. Длина волны при измерениях 885 нм. Для определения нитритной формы азота (нитритов) использовался метод Бендшнайдера-Робинсона. Длина волны при измерениях 543 нм. Колориметрическое определение концентрации аммонийной формы азота основано на образовании индофенолового синего при взаимодействии аммиака в щелочной среде с гипохлоритом и фенолом и фотометрическом измерении оптической плотности ярко-голубого соединения (метод Сэджи-Солорзано). Длина волны при измерениях 630 нм. Определение концентрации растворенного кремния проводилось колориметрированием по голубому кремнево-молибденовому комплексу (метод Королева). Длина волны измерений 810 нм. Определение концентрации производилось на однолучевом спектрофотометре «ЮНИКО» – 1201 (производство США). Измерялась оптическая плотность (D). Диапазон измерений прибора – 0–2,0, погрешность определения – не более 1,0 %. Полоса пропускания – 5 нм. Цена деления – 1 нм. Район проведения исследований представлен на рис.

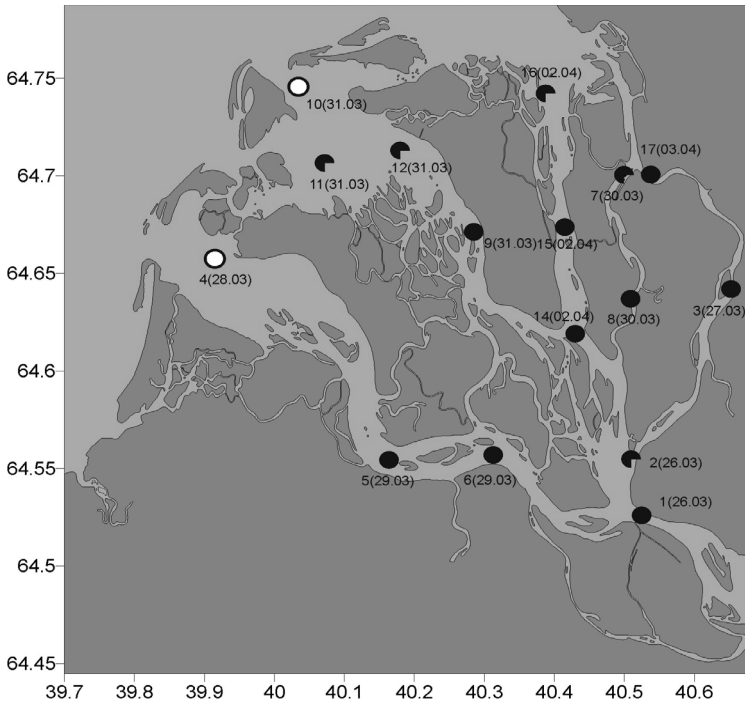


Схема района исследования

В период исследований слой снега был плотно слежавшимся белосерого цвета, иногда с коркой наста, от 5 до 20 см. Концентрации минерального фосфора в пробах снега (или растворенного неорганического фосфора, или фосфатного фосфора) были значительно выше, чем концентрации органического фосфора. Максимальное превышение (в 20 раз) отмечено в пробе снега, отобранной на ст. 9, в Мурманском рукаве на траверзе с. Красное. Исключением была проба, отобранная на ст. 1п (в 100 м от правого берега и около 100 м ниже ЖД моста), здесь превышение органического фосфора составило в 2,6 раза над минеральным фосфором. В этой пробе определена максимальная концентрация органического фосфора (43 мкг/л). В пробах снега доля органического в общем фосфоре выше на станциях отбора проб в центре города, что объясняется антропогенным воздействием. Максимальная концентрация минерального и общего фосфора отмечена на ст. 1л (в 100 м от левого берега и около 500 м выше ЖД моста). В наших исследованиях в предыдущие годы, макси-

мальные концентрации минерального фосфора в снегу отмечались также у ж.-д. моста [Чульцова, Скибинский, 2008; Чульцова, 2009]. В табл. 1 представлены статистические параметры концентрации фосфора (общего, минерального и органического) в пробах снега, льда и воды. В качестве оценки центра распределения использовалась медиана.

Таблица 1

Статистические параметры концентрации фосфора, р. Северная Двина, зимняя межень, 2011 г.

	Снег			Лед			Вода		
	$P_{общ}$	$P_{мин}$	$P_{орг}$	$P_{общ}$	$P_{мин}$	$P_{орг}$	$P_{общ}$	$P_{мин}$	$P_{орг}$
	мкг/л								
Среднее	27	18	10	15	6	10	48	34	17
Медиана	18	16	3	13	6	7	40	32	8
Макс.	60	34	43	43	7	39	8	70	55
Мин.	9	6	1	5	1	1	25	22	1
Кол-во проб	9	16	9	15	20	15	42	65	42

При анализе проб кернов льда (толщина кернов льда от 25 до 78 см) преобладание концентрации минерального над органическим фосфором, как в снегу, не выявилось. Из 15 проанализированных кернов в 9 случаях органического фосфора было больше, чем минерального. В кернах льда, отобранных на ст. 1п и на ст. 13 (у п. Пинега), отмечено максимальное превышение концентрации (в 10 раз) органического над минеральным фосфором (на ст. 1п: $P_{орг}$ – 39 и $P_{мин}$ – 4 мкг/л; на ст. 13 и 19 и 2 мкг/л соответственно). Наибольшая изменчивость концентрации фосфора в слоях одного керна отмечена в протоке Кузнечихе: минерального (до 10 мкг/л) на ст. 17 (порт Экономия) и органического (до 5 мкг/л) на ст. 3 (выше причалов Нефтебазы). Максимальная концентрация минерального фосфора в отдельных слоях одного керна выявлена в верхнем слое льда на ст. 10 (устье Мурманского рукава, между островами Голец и Кумбыш) – 54 мкг/л (место традиционного зимнего лова рыбы). В 5 кернах, исследуемых по отдельным слоям, концентрация фосфатного фосфора в верхнем слое оказалась выше в трех случаях.

В пробах воды из устьевой области р. Северной Двины концентрации минерального фосфора в основном превышали концентрации органического фосфора. В Корабельном рукаве, его средней части (ст. 14 и ст. 15) это превышение было в 83 раза ($P_{мин}$ – 32–36 и $P_{орг}$ – 1 мкг/л). Исключением были пробы с максимальной концентрацией органического фосфора на ст. 1п и 1л в обе фазы отбора (ПВ и МВ), где превышение концентрации органического фосфора над минеральным достигало 2-кратного ($P_{орг}$ – 43–55 и $P_{мин}$ – 22–32 мкг/л). У ж.-д. моста (на ст. 1п и 1л), помимо авто- и железнодорожного транспорта, оказывает воздействие дренажный сток на правом и промышленные стоки с портовой площадки на левом берегу реки. Зафиксированное максимальное значение концентрации минерального фосфора – 70 мкг/л (в фазу МВ) отмечено в районе порта Экономии в протоке Кузнечихе, что фиксируется в наших исследованиях в предыдущие годы [Чульцова, Скибинский, 2008; Чульцова, 2009] и объясняется антропогенным загрязнением (поступление сточных, ливневых вод через канализационные специализированные выпуски) [Мискевич, 2008]. Средняя концентрация минерального фосфора в пробах воды (57 проб) устьевой области, за исключением протоки Кузнечихи – 30 мкг/л, что ниже в 2 раза, чем средняя концентрация в самой протоке Кузнечихе (8 проб – 56 мкг/л). Незначительное повышение концентрации минерального фосфора в фазу ПВ (на 1–3 мкг/л) на морской границе устьевой области связано с поступлением морской воды в рукава р. Северной Двины. По материалам многолетних наблюдений Севгидромета (1967–1985 гг.), содержание фосфатного фосфора для водотоков дельты в медианном выражении для периода зимней межени составляло – 16–49 мкг/л [Кузнецов и др., 1991].

Максимальные значения нитритного азота отмечены в пробах снега со ст. 9 (в Мурманском рукаве у с. Красное – 20 мкг/л) и на ст. 1п (ж.-д. мост у правого берега – 13 мкг/л) и ст. 17 (район порта Экономии в протоке Кузнечихе – 10 мкг/л). При исключении этих 3 проб из расчетов, средняя кон-

центрация нитритного азота в пробах снега (13 проб) уменьшается вдвое, до 3 мкг/л. Также на ст. 1п отмечено максимальное значение нитритного азота в керне льда (2 мкг/л). В верхнем слое керна льда со ст. 10 (устье Мурманского рукава, между островами Голец и Кумбыш) измерено максимальное значение нитритного азота – 11 мкг/л (в этом же слое отмечена максимальная концентрация фосфатного фосфора). В 5 кернах, исследуемых по отдельным слоям, концентрации нитритного азота были выше в верхних слоях. Статистические параметры концентрации нитритного и аммонийного азота в пробах снега, льда и воды представлены в табл. 2.

Таблица 2

Статистические параметры концентрации нитритного и аммонийного азота, р. Северная Двина, зимняя межень, 2011 г.

	Снег	Лед	Вода	
	NO_2^-	NO_2^-	NO_2^-	NH_4^+
мкгN/л				
Среднее	5	1	3	40
Медиана	2	1	2	26
Макс.	20	2	8	239
Мин.	аналит. ноль	аналит. ноль	1	аналит. ноль
Кол-во проб	16	20	65	61

Максимальные концентрации нитритного и аммонийного азота в воде отмечены в протоке Кузнечихе. Средние концентрации нитритного и аммонийного азота в воде протоки Кузнечихи, так же как и фосфатного фосфора, выше, чем средние концентрации в устьевой области. Например, средние концентрации нитритного азота в протоке – 6 мкг/л (8 проб) и остальной части устьевой и области – 2 мкг/л (57 проб); аммонийного азота – 154 мкг/л (6 проб) и 28 мкг/л (56 проб). По материалам многолетних наблюдений Севгидромета (1967–1985 гг.) медианы для нитритного азота 1–7 мкг/л, а для аммонийного азота в зимнюю межень составляли 70–385 мкг/л при наибольших значениях в нижнем участке протоки Кузнечихи [Кузнецов и др., 1991].

Диапазон изменения в пробах снега растворенного кремния более значителен, чем во льду, что связано с пропитыванием снеговой пробы речной водой. В 5 кернах, исследуемых по отдельным слоям, концентрации растворенного кремния были выше в верхних слоях. Наибольшую однородность в воде рукавов р. Северной Двины имеет растворенный кремний. Для него характерен отчетливо выраженный сезонный ход с зимним максимумом и снижением концентрации к морской границе устьевой области. В период ледостава уменьшение водности реки ведет к увеличению концентрации растворенного кремния в воде. А поступление морских вод с приливом в устьевую область ведет к заметному понижению концентрации этого элемента в воде. Так, в фазу ПВ концентрация растворенного кремния понижалась в 3 раза. Статистические параметры концентрации растворенного кремния в пробах снега и льда и воды представлены в табл. 3. Средняя многолетняя концентрация кремния в водотоках дельты по материалам многолетних наблюдений Севгидромета 1967–1985 гг. для весеннего половодья составляла 4400–5000 мкг/л [Кузнецов и др., 1991].

Таблица 3

Статистические параметры концентрации растворенного кремния, р. Северная Двина, зимняя межень, 2011 г.

	Снег	Лед	Вода
Si, мкг/л			
Среднее	368	156	4270
Медиана	118	149	4620
Макс.	2170	406	5010
Мин.	10	10	1365
Кол-во проб	16	20	65

В целом в зимнюю межень 2011 г. концентрации определяемых элементов в воде лежали в рамках средних многолетних значений и соответствовали сезонному ходу. Участки с наибольшим содержанием биогенных веществ в снежном и ледовом покрове дельты реки находились в центральной части г. Архангельска (ж.-д. мост) и в районе порта Экономии. На структуру льда, на величины содержания биогенных элементов в нем, их изменчивость по вертикали (в керне льда) влияют условия ледообразования, концентрации биогенных элементов самой реки и приближенность к антропогенно загрязненным районам.

В период ледостава происходит накопление биогенных веществ, как во льду, так и снежном покрове крупных рек Севера, которое приводит к значительному влиянию на состояние экосистем устьев рек и прилегающих к ним морей во время весеннего ледохода и таяния снега. В результате

импактного выброса биогенных элементов, накопившихся за весь зимний период в снеговом и ледовом покровах, происходит интенсивная весенняя вспышка численности фитопланктона. Значительное развитие кормовой базы за счет мощного поступления биогенных веществ является одной из основных причин активного развития всей биоты в устьевых и прибрежных экосистемах. Автор благодарит организаторов и участников научных исследований весной 2011 г.

Литература

Кузнецов В.С., Мискевич И.В., Зайцева Г.Б. Гидрохимическая характеристика крупных рек бассейна Северной Двины. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 195 с.

Мискевич И.В. Оценка влияния сброса сточных вод Соломбальского ЦБК на водоснабжение города Архангельска и других населенных пунктов. Архангельск, 2008. С. 68.

Современные методы гидрохимических исследований океана. М.: АН СССР; Институт океанологии им. П.П. Ширшова, 1992. 200 с.

РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб., 1993. 264 с.

Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Под. ред. Сапожникова. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 203 с.

Чульцова А.Л., Скибинский Л.Э. Распределение биогенных веществ в снежном и ледовом покровах устьевой области реки Северной Двины // Матер. Всерос. науч. конф., посвященной Междунар. Полярному году (2007–2008 гг.) «Исследования Российской Арктики: прошлое, настоящее, будущее». Архангельск: Арх. центр РГО, 2008. С. 205–211.

Чульцова А.Л. Оценка состояния биогенных элементов в зимнюю межень 2007–2008 гг. в дельте реки Северной Двины // Матер. XVIII Междунар. конф. (школы) по морской геологии «Геология морей и океанов». М.: Изд-во ГЕОС, 2009. Т. 3. С. 268–271.

ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ ПЛАНКТОНА И ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЭСТУАРИИ РЕКИ НЕВЫ

М.С. Голубков
Зоологический институт РАН, Санкт-Петербург
e-mail: golubkov_ms@mail.ru

Река Нева – самая крупная по расходу воды из рек, впадающих в Балтийское море, с ее стоком в Финский залив поступает до 75 % общего притока пресной воды и большое количество биогенных элементов. Эстуарий р. Невы – крупнейший на Балтике, подразделяют на три части: верхнюю – Невскую губу, среднюю – внутренний эстуарий и наиболее мористый внешний эстуарий. Невская губа, отделенная в 1980-х гг. от остальной акватории комплексом защитных сооружений г. Санкт-Петербурга от наводнений «дамбой», соединяется с внутренним эстуарием через узкие пропускные отверстия и канал морского фарватера шириной 500 м. Невская губа представляет собой мелководную (средняя глубина 4 м), пресную (средняя соленость 0,06 ‰), хорошо прогреваемую искусственную лагуну с небольшим (2–7 суток) временем пребывания воды. Внутренний эстуарий глубиной до 30 м характеризуется замедлением скорости стокового течения и резким увеличением солености (с 0,06 до 2 ‰ и выше). Восточная граница внутреннего эстуария располагается западнее о. Котлин, на расстоянии 28 км от устья р. Невы. Условная западная граница внутреннего эстуария проходит по 29º 10' в.д. в 65 км от устья р. Невы. Глубина внешнего эстуария достигает 60 м, соленость поверхностных вод 4–5 ‰. Начиная с внутреннго эстуария в период настоящих исследований наблюдалась температурная стратификация. Температура в эпилимнионе была от 17 до 23 °С. Температурный скачок располагался на глубине 10–20 метров. Температура придонного слоя воды была 3–6 °С. Протяженность эстуария р. Невы от устья до наиболее мористой части составляет около 140 км.

Геоморфологическое строение чаши эстуария р. Невы и отсутствие приливно-отливного цикла обусловливает постепенное перемешивание речных и морских вод по мере удаления от устья реки и достаточно постоянную локализацию зон перемешивания. В результате различий в составе и свой-

стве речных и морских вод при смешении возникают градиенты, создающие геохимические барьеры. Комплекс геохимических барьеров, наблюдающийся в эстуариях, получил название «маргинальный фильтр» [Lisitzin, 1999]. Благодаря своим особенностям эстуарий р. Невы является удобным объектом для исследования работы «маргинального фильтра» и изучения роли геохимических барьеров в процессах накопления и преобразования органических веществ.

В ходе летних экспедиций (конец июля – начало августа) 2003–2011 гг. отбирались интегральные пробы воды, отдельно из эпилимниона и гиполимниона, на 29 станциях в эстуарии р. Невы. На каждой станции определялась температура и соленость воды. В Невской губе температура (T) воды определялась с помощью жидкостно-спиртового термометра, а соленость (S) воды измеряли с помощью кондуктометра DiST WP-2 фирмы HANNA. Прозрачность воды определялась по белому диску Секки. Пробы воды отбирались двухлитровым батометром. В Невской губе не наблюдалось температурной и соленостной стратификации в вертикальном направлении, поэтому отбиралась одна интегральная проба воды. Весь столб воды разбивался на пять равных слоев и из каждого отбирался один батометр. Вода из каждого слоя переливалась в канистру, где перемешивалась и получалась интегральная проба, вода из которой использовалась в дальнейших опытах и анализах. В нижних участках эстуария р. Невы температура и соленость воды измерялись с помощью термосолезонда CTD48M фирмы Sea&Sun Technology с временным шагом 1 с, что приблизительно соответствовало 10 см. Данные передавались на компьютер, где с помощью программного обеспечения, прилагающегося к зонду, строился профиль T и S. По профилю T диагностировалась глубина температурного скачка. Затем отбирались интегральные пробы воды из эпилимниона (выше 15 °C) и гиполимниона (ниже 15 °C) в две отдельные канистры. Принцип отбора был тот же, что и в Невской губе. Как показывают исследования, слой воды выше температурного скачка (эпилимнион) достаточно быстро перемешивается. Следовательно, водоросли в этом слое распределены гомогенно и постоянно вовлекаются вместе с водными массами в вертикальное перемещение [Reynolds, 1999]. Это позволяет определять первичную продукцию в интегральной пробе, отобранной из эпилимниона, а глубину евфотной зоны использовать только при расчетах интегральной первичной продукции. Деструкция органического вещества определялась отдельно в интегральной пробе из эпилимниона и отдельно из гиполимниона. В пробе воды из эпилимниона спектрофотометрическим методом [Strickland, Parsons, 1968] определяли концентрацию хлорофилла «а». Для расчета концентраций использовали коэффициенты SCOR-UNESCO [1966]. Отдельно в пробах выше и ниже термоклина гравиметрическим методом определялась концентрация сестона ($C_{ст}$) и методом бихроматного окисления [Golterman, 1969] концентрация взвешенного органического вещества ($C_{вов}$). Концентрацию взвешенного минерального вещества ($C_{вмв}$) рассчитывали по разнице между $C_{ст}$ и $C_{вов}$. Отдельно в пробе из эпилимниона и гиполимниона определяли концентрацию общего фосфора ($P_{общ}$). $P_{общ}$ определяли методом сжигания проб нефильтрованной воды в смеси концентрированной H_2SO_4 и персульфата калия при температуре 150 °C в термостате в течение двух часов. В результате сжигания весь фосфор переходил в минеральную фракцию, концентрацию которой определяли молибдатным методом [Strikcland, Parsons, 1968] с добавлением аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Скорость фотосинтеза на оптимальной глубине ($A_{опт}$) и деструкции органических веществ (Д) определяли кислородной модификацией скляночного метода. Для перехода от единиц кислорода к углероду использовали коэффициент 0,375. Первичную продукцию в столбе воды (P) рассчитывали перемножением $A_{опт}$ и прозрачности [Бульон, 1994].

В настоящий период в эстуарии р. Невы выделяют несколько геохимических барьеров. Первый – гидродинамический барьер, расположен в месте впадения р. Невы в Невскую губу, здесь оседает основная доля крупнодисперсной фракции, мигрирующей с речными водами. Однако в устье Невы и верхней части Невской губы уже за пределами первого геохимического барьера часто проводятся различные гидротехнические мероприятия, поэтому в толщу воды поступает большое количество взмученных донных отложений, которые подхватываются течением и перемещаются в нижележащие части эстуария. Второй геохимический барьер, расположенный в Невской губе примерно в 8–10 км от края «дельты», возникает в результате изменения соотношения основных анионов $SO_4 + C_l/HCO_3$, причем соле-

ность воды не изменяется. В зоне этого барьера происходит образование флоккул гидроксидов Fe, Al, Mn с органическим веществом. После 1980-х гг. наиболее активное перемешивание морских и речных вод начинается после дамбы, во внутреннем эстуарии. Здесь возникает комплексный геохимический барьер, состоящий из механического барьера (гидродинамического), возникающего благодаря резкому падению скорости течения и физико-химического (солевого), возникающего в результате увеличения солености воды. В результате к западу от о. Котлин оседает основная часть взвешенных частиц. В западной части внешнего эстуария формируется четвертый геохимический барьер – физико-химический, отделяющий эстуарий р. Невы от открытой части залива [Рыбалко, Федорова, 2008].

Наличие этих геохимических барьеров обусловливает характер распределения сестона на акватории эстуария по мере продвижения от устья реки в сторону моря. Если рассмотреть отдельно поведение минеральной и органической взвеси, то оказывается, что их концентрации по-разному изменяются по мере продвижения от устья к нижней части эстуария р. Невы. Концентрация $C_{вмв}$ снижается с 20–25 г/л до 2 г/л по мере продвижения к мористой части эстуария. Наибольшее ее падение наблюдается во внутреннем эстуарии, где концентрация $C_{вмв}$ снижалась в 5–10 раз по сравнению с Невской губой. Дальнейшее падение концентрации минеральной взвеси было не столь значительным, средние значения этого показателя во внутреннем и внешнем эстуарии отличались не более чем в 1,7 раза.

Наличие геохимических барьеров в эстуарии р. Невы отражается на характере изменений концентрации общего фосфора по мере продвижения от устья реки в сторону открытой части Финского залива. В целом его концентрация в воде снижается от Невской губы (~78 мг/м^3) к внешнему эстуарию (~33 мг/м^3). Резкое снижение концентрации этого биогенного элемента было отмечено во внутреннем эстуарии, в зоне комплексного геохимического барьера. Показано, что в 2003–2007 гг. концентрация $P_{общ}$ в эстуарии р. Невы была тесно связана с концентрацией взвешенных частиц, причем в Невской губе его концентрация была тесно связана именно с минеральной фракцией [Голубков, 2009], которая сильнее всего оседает в зоне этого геохимического барьера. Поэтому падение концентрации общего фосфора в этой зоне во многом может быть обусловлено активным оседанием минеральной взвеси.

В эстуарии р. Невы характер изменения концентрации органической взвеси отличался от минеральной, $C_{вов}$ по мере продвижения в сторону моря менялась не так сильно (от 1,6 до 3,5 г/л), как $C_{вмв}$. Концентрация $C_{вов}$ сначала несколько снижалась в середине Невской губы, а потом вновь немного увеличивалась, что, видимо, связано с наличием в этой части акватории физико-химического геохимического барьера. Во внутреннем эстуарии, в зоне формирования комплексного геохимического барьера, концентрация органической взвеси опять несколько увеличивалась и затем постепенно уменьшалась к середине внешнего эстуария. В Невской губе в сестоне доля органической фракции составляла около 40 %, а в период активных инженерных мероприятий 2007–2008 гг. падала до 8 %. В средней части эстуария (внутреннем эстуарии) доля органической фракции достигала 80 % и более, и только в 2007 г. падала почти до 10 %. В нижней части эстуария доля органической фракции не превышала 80 %, но и не падала ниже 30 %. Получается, что по мере удаления от устья р. Невы главным образом оседает минеральная фракция, а органическая остается практически без изменений. В результате различного характера изменения концентраций $C_{вмв}$ и $C_{вов}$, по мере продвижения вдоль градиента солености эстуария р. Невы, в сестоне изменяется преобладающая фракция сестона: с минеральной на органическую.

Причем при, казалось бы, слабом изменении валовой концентрации $C_{вов}$ меняется ее качественный состав. Так в период проведения исследований во внутреннем эстуарии р. Невы наблюдались более высокие концентрации хлорофилла «а» по сравнению с другими частям эстуария. Пик концентрации хлорофилла приурочен к части акватории эстуария, где соленость воды увеличивалась от 0,06 до 1 ‰, в зоне комплексного геохимического барьера. В результате в этой части эстуария, в большинстве случаев наблюдались самые высокие скорости фотосинтеза фитопланктона на оптимальной глубине. Максимальная $A_{опт}$ во внутреннем эстуарии была 1,6 гС/(м^3·сутки), тогда как в Невской губе и внешнем эстуарии этот показатель не превышал 0,8 гС/(м^3·сутки). Интегральная первичная продукция планктона во многом зависит от глубины евфотного слоя. Увеличение прозрачности воды, про-

исходящее по мере продвижения вод в сторону открытой части эстуария, приводит к расширению евфотного слоя и соответсвенно увеличению интегральной первичной продукции. В результате наблюдается постепенное увеличение данного показателя от Невской губы к внешнему эстуарию от 0,1–0,4 до 1,6–2 гС/(м^2·сутки). Из-за увеличения мощности евфотного слоя по мере продвижения к более мористой части эстуария, скрадывается разница в скорости фотосинтеза во внутреннем и внешнем эстуарии, но все равно во внутреннем эстуарии количество созданного планктоном органического вещества несколько выше. Таким образом, во внутреннем эстуарии фитопланктоном создается большое количество органического вещества, за счет чего создается видимость, что $C_{вов}$ практически не меняется вдоль градиента солености эстуария р. Невы.

Увеличение продуктивности фитопланктона, обеспечивающее наличие легкоокисляемой органики в воде, приводит к увеличению продукции бактерий и, следовательно, скорости деструкции органических веществ микроорганизмами. В эстуарии р. Невы самые высокие значения скорости деструкции в евфотном слое были отмечены во внутреннем эстуарии (0,5 гС/(м^3·сутки)). Однако характер изменения скорости деструкции органических веществ не совсем совпадал со скоростью фотосинтеза фитопланктона. Деструкция органических веществ в столбе воды имела еще более сложный характер изменения, возрастала от 0,8–1,6 гС/(м^2·сутки) в Невской губе, до 6,9 гС/(м^2·сутки) во внешнем эстуарии. Из-за увеличения глубины и, соответственно, объема, в котором может проходить деструкция, логично предположить, что эти два показателя будут изменяться пропорционально, что и наблюдалось в 2007 г. В остальные годы исследования деструкция органических веществ и глубина изменялись не пропорционально. Микроорганизмы в планктоне разлагают не только автохтонные органические вещества, но и аллохтонные. В эстуарии все органические вещества подвержены постоянному изменению и переходу из взвешенной фракции в растворенную и обратно. Кроме того, в определенных зонах органические вещества могут концентрироваться, а в других, наоборот, достаточно быстро оседать на дно. Во внутреннем и внешнем эстуарии р. Невы, особенно в мористой части водная толща двухслойна, причем поверхностное течение и придонное разнонаправлены, так пресная вода течет от устья р. Невы в поверхностных горизонтах, а в придонных идет подток соленой воды в противоположном направлении. Следовательно, органические вещества, созданные во внутреннем эстуарии, в поверхностных горизонтах евфотного слоя могут выноситься во внешний эстуарий. Возможно, этим объясняется то, что наибольшая деструкция органических веществ в 2005 г. наблюдалась не на станции с максимальной первичной продукцией, а на две станции восточнее. Во внешнем эстуарии в зоне формирования физико-химического геохимического барьера органические вещества концентрируются и начинают оседать. Оседая, они задерживается на границе эпилимниона и гиполимниона (эффект «второго дна»). Часть органических веществ, попавших в гиполимнион, подхватываются глубинным течением, направленным в сторону устья р. Невы. Другими словами, нет ничего удивительного, что характер изменения деструкиции органических веществ не совпадает с продуктивностью фитопланктона, поскольку Д зависит и от концентрации аллохтонного органического вещества и от целого ряда других факторов среды.

Таким образом, можно подчеркнуть следующие изменения, происходящие в эстуарии р. Невы по мере перемешивания речных и морских вод, которые могут быть важными для развития фитопланктона. Гидродинамический барьер на границе Невской губы и внутреннего эстуария, видимо, главным образом, ответственен за оседание крупнодисперсной фракции во внутреннем эстуарии, вместе с которой из водной толщи могут изыматься биогенные элементы благодаря их сорбции оседающим материалом. В результате, наблюдается увеличение прозрачности воды и уменьшение концентрации общего фосфора в эпилимнионе. Физико-химические барьеры в эстуарии р. Невы, по-видимому, в большей степени вызывают коагуляцию, агрегацию и т. д. минеральных и органических коллоидов и растворенного органического вещества. Во внутреннем эстуарии в зоне комплексного геохимического барьера формируется зона с повышенной концентрацией хлорофилла «а», что свидетельствует о более активном развитии водорослей в этой части эстуария.

Настоящее исследование демонстрирует работу маргинального фильтра в эстуарии р. Невы. Этот маргинальный фильтр состоит из сочетания геохимических барьеров, которые по классифика-

ции А.И. Перельмана [1966], могут быть подразделены на механические, физико-химические и биологические. В зоне биологического барьера фитопланктоном используются питательные вещества, поступающие из вышележащих частей эстуария. Биологические геохимические барьеры, образованные гетеротрофными микроорганизмами, возникают в результате флокуляции, коагуляции и других процессов преобразования органического вещества. В результате деятельности гетеротрофных микроорганизмов происходит преобразование органического вещества. Таким образом, большая часть веществ, приносимых речной водой, не выходит за пределы эстуария, а накапливается и преобразуется в зонах геохимических барьеров. Зону эстуария можно назвать биогеохимическим барьером.

С точки зрения евтрофирования зона комплексного геохимического барьера является наиболее уязвимой. Именно в этой зоне концентрируются все вещества, в том числе биогенные элементы, поступающие из вышележащих частей эстуария, а также из придонного слоя воды. Благоприятные условия для развития фитопланктона здесь складываются и благодаря тому, что замедляется скорость течения и увеличивается прозрачность воды. В результате евтрофирования в этой зоне часто наблюдается «цветение» воды, а у дна могут формироваться условия гипоксии. Поэтому для оценки уровня евтрофирования в эстуариях важно правильно идентифицировать зону массового развития фитопланктона и точно знать ее местоположение, в противном случае результаты оценки могут быть занижены либо завышены. Увеличение стока биогенных и загрязняющих веществ с водосбора эстуария будет в первую очередь оказывать отрицательное влияние на зону комплексного геохимического барьера.

Литература

Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических экосистемах. СПб.: Наука, 1994. 222 с.

Голубков М.С. Первичная продукция планктона в эстуарии реки Невы на рубеже XX–XXI веков // Биология внутренних вод. 2009. № 4. С. 20–26.

Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1966. 341 с.

Рыбалко А.Е., Федорова Н.К. Донные отложения эстуария р. Невы и их загрязнение под влиянием антропогенных процессов // Экосистема эстуария р. Невы: биологическое разнообразие и экологические проблемы. Л.; М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. С. 39–59.

Lisitzin A.P. The continental-ocean boundary as a marginal filter in the world oceans // Biogeochemical cycling and sediment ecology / Gray J.S. et al. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 69–103.

Golterman H.L. Methods for chemical analysis of freshwaters. IBP Handbook No 8. Oxford; Edinburgh: Blackwell Scientific Publ., 1969. 270 p.

Report of SCOR-UNESCO working group 17. Determination photosynthetic pigments // Monographs of oceanographic methodology. Determination of photosynthetic pigments in seawater. Paris: UNESCO, 1966. P. 9–18.

Reynolds C.S. With or against the grain: responses of phytoplankton to pelagic variability // Aquatic life cycle strategies: Survival in a variable environment. UK: MBA of UK, 1999. P. 15–43.

Stricland J.D.H., Parsons T.R. A practical handbook of seawater analysis // Fish. Res. Board Can. Bull. 1968. Vol. 167. P. 1–311.

ОЦЕНКА ГРАДИЕНТОВ РАСТВОРЕННЫХ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА

В.В. Явловская, О.В. Хаймина, В.Ю. Чанцев
Российский государственный гидрометеорологический университет, Санкт-Петербург
e-mail: Oceanolog-vera@yandex.ru

Финский залив является акваторией, для которой актуальна проблема дополнительного поступления биогенных веществ из донных отложений. В рамках настоящего исследования выполнена оценка градиентов биогенных элементов, как характеристики потоков на границе вода – донные отложения для мелководных участков восточной части Финского залива в современных условиях.

Материалы были получены в летний период 2009–2010 гг. в ходе экспедиционных работ Российского государственного гидрометеорологического университета, более двадцати лет занимающегося исследованиями Балтийского моря. В рамках исследования выполнялись: отбор проб придонной воды и грунта; гранулометрический анализ образцов грунта; анализ содержания биогенных

веществ в придонных и иловых водах, и расчет градиентов концентраций биогенных веществ на границе вода – дно.

Отбор проб для данного исследования осуществлялся в различных геоэкологических районах восточной части Финского залива. Пробы придонной воды отбирались батометрами параллельно с CTD-зондированием, а для отбора проб грунта использовался дночерпатель. Иловые воды отделялись от осадка в лабораторных условиях путем центрифугирования. После фильтрации в иловых водах, как и в пробах придонной воды, определялись содержания: фосфатов, общего фосфора, нитритов, общего азота, общего железа, железа трехвалентного и двухвалентного.

Исследованные пробы грунтов представляли четыре геоэкологических района. Пробы грунта со станций 1F5 и 2F отбирались в районе Шепелевского плеса, для которого характерно преобладание илов в поверхностном слое грунта. Пробы со станций 4F5, 9F и 2UGMS относились к Сескарскому плесу, а со станции 17 F – к Межостровному подрайону, расположенному между архипелагом Березовых островов на севере и островами Мощный и Сескар на юге. К району Лужской губы относились пробы со станций 1L и 2L. Таким образом, выбранные пробы характеризовали почти все геоэкологические районы восточной части Финского залива [Рыбалко и др., 1996; Рыбалко, 1999].

Гранулометрический анализ образцов грунта производился на базе ФГУНПП «Севморгео» по методике, предложенной Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» [Гранулометрический анализ…, 2001].

По результатам гранулометрического анализа во всех образцах грунта максимум в процентном содержании приходился на фракции с размером частиц от 0,005 мм и менее и варьировал от 25 % до 45 %, а доля фракции с размером частиц более 0,10 мм не превышала 2 %. Все отобранные пробы относились к глинистым осадкам, объединяющим пелитовые и алеврито-пелитовые илы.

При выполнении исследований учитывалось, что ключевыми биогенными веществами являются минеральные соединения азота и фосфора, а особенности обмена соединениями фосфора на границе вода – донные отложения [Хупер, 1977; Розанов, 1995; Вершинин, 2002] требуют дополнительного анализа содержания соединений железа в иловых водах. При определении концентраций биогенов использовались методики, рекомендованные Роскомгидрометом [Руководство…, 1993] и ВНИРО [Руководство…, 2003]. Анализ содержания общего и трехвалентного железа выполнялся согласно ПНД Ф 14.1:2.2-95.

Рассчитанные в результате исследований градиенты содержания фосфатов и нитритов варьировали в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен (мкг/л) на метр. В 2009 г. на ряде станций на границе раздела вода – дно наблюдались положительные значения градиентов минерального фосфора, что соответствовало потоку, направленному из воды в донные отложения. В 2010 г. для всех станций градиенты минерального фосфора были отрицательными и в большинстве случаев превышали по модулю аналогичные за 2009 г. Полученные данные подтверждаются результатами анализа содержаний железа (общего, Fe^{2+} и Fe^{3+}) в донных осадках. Так, в 2010 г. доля двухвалентного железа составляла от 50 до 75 % валового железа, что соответствует регенерации фосфатов из донных отложений. В то время как в 2009 г. доля двухвалентного железа в осадках не превышала 35 %. Оценки градиентов нитритного азота как в 2009, так и в 2010 гг. показали, что потоки были направлены из осадка в придонную воду.

Градиенты содержания фосфатов, а также нитратов и кремния в 1–2 метровом придонном слое вод, полученные по данным 2009–2010 гг., также варьировали в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен (мкг/л) на метр, за исключением величин градиентов содержания нитритного азота, не превышавших 10 мкгN/л на метр. При этом для всех станций в придонном слое было характерно увеличение концентрации фосфатов и кремния с глубиной, а максимальные величины градиентов были отмечены для станций с наиболее близким ко дну залеганием слоя скачка плотности. Вертикальное распределение нитритного и нитратного азота в придонной толще вод в 2009 г. был аналогично распределению других биогенов, а в 2010 г. характеризовалось противоположной тенденцией.

Полученные данные свидетельствуют о том, что выявленные резкие изменения гидрохимических характеристик в придонном 1–2 метровом слое являются результатом как взаимодействия на границе «вода-грунт», так и адвективного переноса в придонном слое (приток более соленых обога-

щенных биогенными элементами вод из открытой части залива). Варьирование величин градиентов фосфатов в придонных водах и на границе вода-грунт в одинаковых пределах, свидетельствует о сопоставимости потоков минерального фосфора из донных отложений и в результате горизонтальной адвекции для данной акватории.

Сопоставление данных 2009 и 2010 гг. выявило следующие межгодовые различия:

1. В 2010 г. придонный слой был занят более холодной и более соленой водой;
2. Придонные воды в 2010 г. были обогащены соединениями кремния и особенно минеральными и органическими соединениями фосфора (в 3 и 10 раз выше соответственно, чем 2009 г.);
3. На этом фоне наблюдались более низкие значения содержания минеральных форм и общего азота.

Особого внимания заслуживает тот факт, что несмотря на расположение станций отбора грунта в одних и тех же геоэкологических районах, как в 2009 так и в 2010 гг., а также однотипность фракционного состава донных отложений, значительное влияние на распределение градиентов характеристик оказал принципиально различный кислородный режим придонных вод, обусловленный устойчивой стратификацией вод в период прогрева и характером предшествующей зимы – практически максимальное развитие ледяного покрова в акватории Финского залива [Исаев, 2010].

Так, в 2009 г. минимальные значения относительного насыщения растворенным кислородом придонных вод не снижались менее 40 %, в то время как в 2010 г. этот показатель не превышал 20 % насыщения, а абсолютные значения содержания растворенного кислорода были ниже критических 2 мл/л. Снижение на ряде станций содержания растворенного кислорода менее 1,5 мл/л свидетельствовало о начале анаэробной минерализации органического вещества. Таким образом, условия на границе вода – донные отложения 2009 г. можно отнести к аэробным, а 2010 г. – к анаэробным. Анаэробные условия в придонном слое благоприятствуют выходу фосфатов из донных отложений и наоборот уменьшают поступление нитратного азота в толщу вод, что и отразилось на градиентах данных веществ.

Полученные данные хорошо согласуются с существующими представлениями о характере протекания обменных процессов на границе вода – донные отложения [Хупер, 1977; Розанов, 1999; Вершинин, 2002], а при накоплении большего массива данных могут быть использованы для количественной оценки межгодовой изменчивость потоков биогенных элементов.

Литература

Вершинин А. В. Химический обмен на границе раздела придонная вода – морское дно в океанах и морях. М.: ГЕОС, 2002. 164 с.

Гранулометрический анализ донных осадков. Методические рекомендации № 144. М.: Федеральный научно-методический центр лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС», 2001.

Исаев А.В. Численные оценки пространственно-временной изменчивости абиотических характеристик экосистемы восточной части Финского залива на основе данных наблюдений и математического моделирования: Дис. ...к. г. н. СПБ., 2010. С. 1–66.

ПНД Ф 14.1:2.2-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином. М., 1995.

РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометеоиздат, 1993. С. 74–126.

Розанов А. Г. Иловые воды, диагенез осадков и обмен химическими компонентами на границе вода – дно // Химия морей и океанов. М.: Наука, 1995. С. 307–329.

Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. С. 45–116.

Рыбалко А.Е. Фациальная зональность и условия образования донных осадков // Финский залив в условиях антропогенного воздействия / Под ред. В.А. Румянцева, В.Г. Драбковой. СПб.: РАН ИНОЗ, 1999. С. 75–83.

Рыбалко А.Е., Спиридонов М.А., Федорова Н.К. и др. Геоэкологическое районирование восточной части Финского залива // Вопросы геоэкологии Северо-Запада РСФСР. Сб. научных трудов. СПб., 1996. С. 60–87.

Хупер Ф. Происхождение и судьба органических соединений фосфора в водных системах // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 204–232.

НЕФТЕПРОДУКТЫ В ЭКОСИСТЕМАХ МАЛЫХ РЕК САМБИЙСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Е.Ю. Деменчук, О.И. Рябкова
Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград
e-mail: demlen@mail.ru

В общей проблеме загрязнения поверхностных вод одно из ведущих мест принадлежит углеводородам, в первую очередь, нефти и нефтепродуктам. Существенное отличие нефти и нефтепродуктов от других органических загрязнений окружающей среды обусловлено многокомпонентностью нефтяных загрязнений, близостью физико-химических свойств компонентов и многовариантностью путей и механизмов разложения и превращения этих веществ под воздействием природно-климатических факторов, а в случае загрязнения водных систем – рассеянием компонентов на большие расстояния. Токсичные компоненты нефтепродуктов (алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды), растворяясь в воде, способны поражать нервную систему гидробионтов. Низкомолекулярные алканы обладают повышенной растворимостью, а, следовательно, большей биологической доступностью.

Основными источниками поступления нефтепродуктов являются разливы во время добычи нефти и ее транспортировки, выпадение углеводородов, поступающих в атмосферу, дампинг нефтесодержащих отходов и другие. Являясь высокотоксичными соединениями (летальная доза для зоопланктона и бентоса – более 1,2 мг/л, для рыбы более 0,5 мг/л), нефть и нефтепродукты относятся к группе органических супертоксикантов. ПДК нефтепродуктов составляет 0,05 мг/дм^3 [Кузнецов и др., 2011]

Осуществляющийся мониторинг нефтепродуктов в прибрежно-морской зоне Калининградской области дает общие представления о масштабах содержания нефтепродуктов. Например, верхние доверительные границы возможных средних значений концентраций нефтепродуктов имеют устойчивую тенденцию к повышению и в настоящее время по своим значениям приближаются к ПДК = 0,05 мг/л (рис. 1).

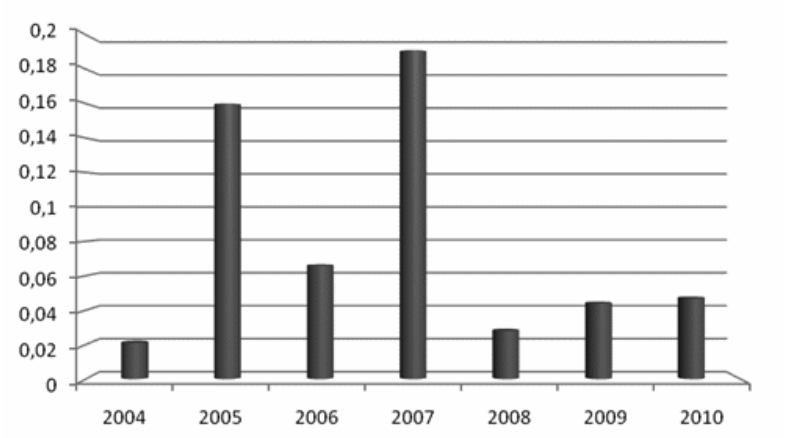


Рис. 1. Верхние границы содержания нефтепродуктов (мг/л) в прибрежно-морской зоне северной части Самбийского полуострова

Необходимо отметить, что данные, представленные на рис. 1, отражают ситуацию по суммарному содержанию нефтепродуктов, без детализации состава, которая очень важна для экологической и токсикологической оценки.

Серьезную проблему представляет и нефтяное загрязнение малых рек. Малый сток ограничивает хозяйственное использование таких рек, однако, подверженные антропогенному воздействию, непосредственно связанные с окружающим ландшафтом, они влияют на экологическую ситуацию в более крупных водоемах. Данные геоэкологического мониторинга, проводимого на факультете географии и геоэкологии БФУ им. И. Канта с 2004 г., показывают, что именно речной сток, в значительной мере формирующийся в бассейнах малых рек, является одним из наиболее значимых путей поступления нефтепродуктов в Балтику.

Малые реки Самбийского полуострова, впадающие непосредственно в Балтийское море на участке от г. Балтийска до Куршской косы, имеют водосбор менее 50 км^2 и длину до 20 км. Большинство бассейнов рек заболочено, много мелких озер и прудов, из которых самыми большими являются оз. Тихое, пруд Пугачевский. Многие реки, особенно их верховья, спрямлены, канализированы и служат приемниками вод из осушительных систем.

Большинство загрязнителей малых водотоков имеют органическую природу, в водоемах они подвергаются разложению микроорганизмами, при этом быстро расходуется кислород (вплоть до его полного исчерпания в воде).

Взаимосвязь процессов, протекающих в водоемах, позволила характеризовать степень загрязнения на основании экологической связи организмов с окружающей средой по так называемой сапробности водоема. Наиболее загрязненная полисапробная зона, образующаяся при большом количестве органических веществ, поступающих с загрязнениями, в результате чего в этой зоне протекают лишь первые фазы минерализации органических веществ с образованием белков и других начальных продуктов разложения [Мусатов, 2001], с низким содержанием кислорода и восстановительной или переходной окислительно-восстановительной средой, с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала наблюдалась для канала Медвежий. В 2011 г. значение Eh не превышало 100 мВ (за исключением июля и октября). В мае, июне и июле содержание растворенного кислорода было ниже 4–6 мг/л. Ухудшение гидрохимических показателей также может быть обусловлено высоким содержанием нефтепродуктов. Остальные наблюдаемые водотоки (Светлогорка, Зеленая, Алейка, Чистая, Забава) можно отнести к мезосапробной зоне (зоне среднего загрязнения). Содержание растворенного кислорода в данных водотоках за период наблюдений не опускалось ниже ПДК, соответствуя умеренному загрязнению. Значение окислительно-восстановительного потенциала соответствовало нижней границе окислительных условий.

Нефтяные загрязнения малых рек Самбийского полуострова характеризуют данные, представленные в табл. 1 и рис. 2. Для этих водотоков были рассчитаны фоновые концентрации нефтепродуктов, за которые, в соответствии с [ВРД 52.24.622-2001], принимались статистически обоснованные верхние доверительные границы возможных средних значений концентраций этих веществ, рассчитанные по результатам гидрохимических наблюдений для наиболее неблагоприятных гидрологических условий или наиболее неблагоприятного в отношении качества воды периода (сезона) в годовом цикле. Результаты расчета корреляции статистических связей между концентрацией нефтепродуктов C и расходом воды в водотоке Q показали слабую достоверную статистическую связь между этими параметрами, что и позволило применить данную методику. Концентрации нефтепродуктов определялись в соответствии [РД 52.24.476-2007].

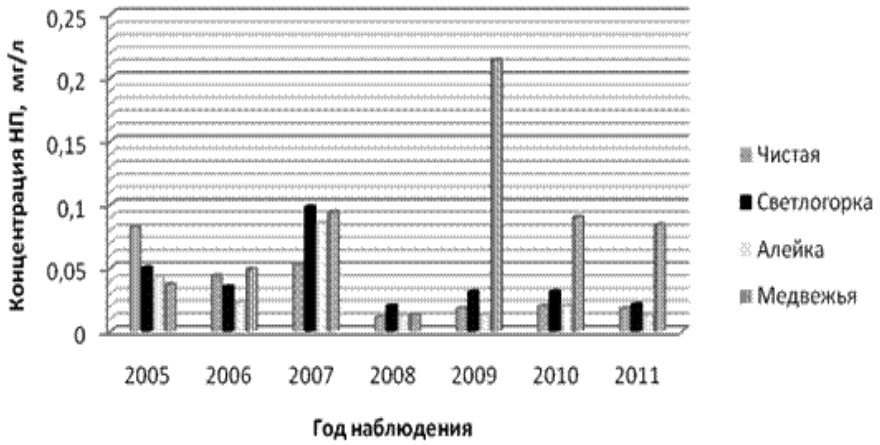


Рис. 2. Концентрации нефтепродуктов в малых водотоках Самбийского полуострова

Оценка значимости отличия сравниваемых выборок концентраций вещества осуществлялась с помощью непараметрического статистического критерия Уилкоксона – Манна – Витни (критерий и*). Обработка результатов позволила объединить как статистически неразличающиеся данные наблюдений за несколько лет: 2004–2009 гг. по р. Зеленой, 2004–2008 гг. и 2009–2010 гг. по р. Светлогорке, Чистой и Забаве, 2004–2007 гг. и 2008–2010 гг. по р. Алейке и Медвежьей.

Концентрации нефтепродуктов в малых реках Самбийского полуострова (P = 0,95)

Наименование водотока	С, мг/л	Доли ПДК	Годы наблюдений
Зеленая	0,016 ± 0,006	0,32	2004–2009
	0,018 ± 0,008	0,36	2010
	0,041 ± 0,006	0,81	2011
Светлогорка	0,044 ± 0,010	0,94	2004–2008
	0,050 ± 0,011	1,00	2009–2010
	0,066 ± 0,010	1,32	2011
Чистая	0,043 ± 0,018	0,86	2004–2008
	0,019 ± 0,009	0,38	2009–2010
	0,054 ± 0,012	1,08	2011
Забава	0,053 ± 0,011	1,06	2004–2008
	0,018 ± 0,005	0,36	2009–2010
	0,045 ± 0,009	0,91	2011
Алейка	0,033 ± 0,013	0,66	2004–2007
	0,015 ± 0,004	0,30	2008–2010
	0,040 ± 0,008	0,80	2011
Медвежья	0,043 ± 0,018	0,86	2004–2007
	0,152 ± 0,031	3,04	2008–2010
	0,255 ± 0,032	5,09	2011

Таким образом, на ряде водотоков значения концентраций нефтепродуктов заметно снижаются, в то же время неблагоприятными показателями характеризуются реки Светлогорка и Медвежья, расположенные в рекреационной зоне Самбийского полуострова.

Литература

ВРД 52.24.622-2001. Методические указания «Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков». Росгидромет, 2001.

Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Нефтяное загрязнение в водных экосистемах. Закономерности естественной трансформации. Саарбрюкен, Lambert Academic Publishing, 2011. 196 с.

Мусатов А.П. Оценка параметров экосистем внутренних водоемов. М.: Научный мир, 2001. 192 с.

РД 52.24.476-2007. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК – фотометрическим методом.

ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДОННЫХ ОСАДКАХ МЕЛКОВОДНОЙ ЛАГУНЫ (КУРШСКИЙ ЗАЛИВ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ)

А. Кревш[1], А. Кучинскене[1, 2]

[1] Центр исследований природы, Вильнюс, Литва

e-mail: alinakrevs@gmail.com

[2] Литовский эдукологический университет, Вильнюс, Литва

e-mail: ale.kucinskiene@gmail.com

Куршский залив является крупнейшей лагуной Балтийского моря, от которого отделен Куршской косой – узкой (0,5–4 км) полосой суши протяженностью 98 км, у г. Клайпеды соединяется с морем проливом (ширина 600–800 м). Площадь залива составляет около 1584 км^2, из них 415 км^2 акватория Литвы [Galkus, Joksas, 1997]. Средняя глубина залива – 3,8 м, максимальная, искусственно

углубленная в Клайпедском проливе, до 14 м. Преобладают стоковые течения, направленные в Балтийское море (сток с суши в 3,5 раза превышает количество воды в заливе), поэтому в центральной и южной части залива вода пресная. При нагонных ветрах северо-западного направления в северную часть залива через Клайпедский пролив поступает морская вода и соленность воды в этой части залива колеблется от 0,5 до 8 PSU [Olenin, Daunys, 2004]. Вследствие влияния притока соленой морской воды с одной стороны, и речного стока, с другой, наибольшая нестабильность экологических условий отмечается в северной (литовской) части залива. Экосистема этой части залива испытывает значительное антропогенное воздействие в связи с поступлением бытовых и промышленных сточных вод г. Клайпеды, эксплуатации международной морской переправы и др. Залив является высокопродуктивным водоемом, в котором, несмотря на снижение с 90-х гг. прошлого столетия внешней биогенной нагрузки, в летне-осенний период наблюдается массовое развитие цианобактерий, вызывающих «цветение» воды. Среди внутренних источников регенерации биогенных элементов и поступления их в воду могут быть и донные осадки. Известно, что при анаэробных условиях в донных осадках, в процессе сульфатредукции особенно увеличивается реассимиляция фосфора [Roden, Edmonds, 1997].

Целью данной работы было изучить особенности общей (аэробной и анаэробной) деструкции органического вещества и бактериального процесса сульфатредукции в донных осадках литовской части залива в зависимости от типа осадков и условий окружающей среды. Исследования проводили в безледный период в центральной (открытой) части и в прибрежных зонах залива в 2006 и частично в 2011 гг.

В литовской акватории залива большую часть дна центральной части покрывает различной размерной структуры песок, в отдельных зонах с раковинами моллюсков и популяциями *Dreissena polymorha*, илистые осадки более характерны для западной прибрежной зоны [Trimonis et al., 2003]. В период исследований в донных осадках различного типа содержание $C_{орг}$ колебалось от 0,2 до 23 % воздушно-сухого веса грунта. Наибольшее его содержание наблюдалось в локальных аккумуляционных зонах прибрежной части залива, особенно в районе г. Клайпеды. Несмотря на то, что из-за мелководности и активной динамики воды дефицита кислорода у дна не наблюдалось, в донных осадках данных зон преобладали анаэробные процессы минерализации органического вещества, и интенсивность выделения CO_2 из иловых колонок в воду колебалась в пределах 920–2880 мгС/(м^2·сутки), с максимальными величинами в зоне г. Клайпеды. В этой части залива обнаружены также высокие скорости сульфатредукции (в отдельных местах до 9,1 мгS^{2-}/(л·сутки)). В зонах аккумуляции органического вещества скорость сульфатредукции возрастала вместе с увеличением поступления сульфатов с морской водой.

Сравнение результатов исследований различных зон песчанистых донных осадков центральной части литовской акватории залива показало, что биотопы с раковинами моллюсков отличались по ряду биогеохимических параметров от биотопов, где грунт составлял песок или плотно заселенных *Dreissena polymorha*. В биотопах с раковинами моллюсков отмечалась более низкая скорость общей деструкции органического вещества (195 ± 52 мгС/(м^2·сутки)) по сравнению с их показателями в донных осадках с дрейссеной (955 ± 22 мгС/(м^2·сутки)) и песчанистыми осадками (597 ± 271 мгС/(м^2·сутки)), определено более высокое содержание $C_{орг}$ (3,75 %), в то время как в биотопах с дрейссеной – 0,95 %, в песчанистом грунте – 1,25 %, а также более высокое содержание азота и фосфора. Как в середине, так и в конце вегетационного сезона в грунте с раковинами моллюсков преобладали аэробные процессы минерализации органического вещества, по-видимому, в результате более благоприятной аэрации такого типа донных осадков. Донные осадки с высокой плотностью популяции дрейссены физически более изолированы от придонного слоя воды по сравнению с песчанистыми и покрытыми раковинами. Значительное потребление кислорода в процессе дыхания дрейссены и физическая изоляция осадков создают благоприятные условия для развития анаэробных микроорганизмов. Здесь в процессе минерализации органического вещества преобладали анаэробные процессы, в среднем составляющие до 65 % от общей деструкции.

В различных зонах центральной части залива интенсивность сульфатредукции колебалась в пределах 0,002–2,4 мгS^{2-}/(л·сутки). В илистых донных осадках прибрежных зон процесс сульфатредукции в среднем в 17 раз был более интенсивным, чем в песчанистых, и около 2 раз выше, чем в песчанистых с примесью ила и детрита или заселенных дрейссеной. Содержание конечных продуктов сульфатредукции – сероводорода и кислоторастворимых сульфидов колебалось в пределах 16–656 мг/л. В донных осадках мелководной лагуны достаточные концентрации кислорода у дна создают условия для окисления выделившегося H_2S, и только в илах, где создаются анаэробные условия, содержание сероводорода увеличивается, причем со значительными колебаниями в зависимости от гидрологических условий. Следует отметить, что в донных осадках с дрейссеной содержание сероводорода (до 296 мг/л) было выше по сравнению с этим показателем в песчанистых донных осадках (до 32 мг/л) или с раковинами моллюсков (до 128 мг/л).

Оценивая потенциальную возможность регенерации питательных веществ, установлено, что наиболее высокие концентрации общего азота и фосфора в придонном слое воды наблюдаются в летний период при установившемся гидродинамическом равновессии. В придонной воде над илами возрастало относительное содержание фосфора (N/P – 11,7), что в свою очередь может способствовать процессам вторичной эвтрофикации в заливе. Возможность самоочищения от биогенных элементов уменьшает небольшая глубина залива и ограниченный водообмен с морем.

Литература

Galkus A., Joksas K. Sedimentary material in the transitional aquasystem. Institute of geography. Vilnius, 1997. 198 p. (In Lithuanian).

Olenin S., Daunys D. Coastal typology based on benthic biotope and community data: the Lithuanian case study / Schernewski G & Wielgat M (eds.) // Baltic Sea Typology. Coastline Reports, 2004. Vol. 4. P. 65–83.

Roden E.E., Edmonds J.W. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe(III) oxide reduction vs. iron-sulfide formation // Arch. Hydrobiol. 1997. Vol. 139. P. 347–378.

Trimonis E., Gulbinskas S., Kuzavinis M. The Curonian Lagoon bottom sediments in the Lithuanian water area // Baltica. 2003. Vol. 16. P. 13–20.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЕЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КАРСКОГО МОРЯ ОСЕНЬЮ 2011 г. (ПО МАТЕРИАЛАМ 59-го РЕЙСА НИС «АКАДЕМИК МСТИСЛАВ КЕЛДЫШ»)

А.А. Полухин[1], С.В. Степанова[1], А.Л. Чульцова[2]
[1] Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва
e-mail: aleanapol@gmail.com
[2] Северо-Западное отделение
Института океанологии РАН, Архангельск
e-mail: an-2345@yandex.com

Гидрохимические исследования восточной и центральной частей Карского моря входили в программу работ комплексной экспедиции 59-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» (11 сентября – 7 октября 2011 г.). Работы охватили наиболее интересные с гидрологической и гидрохимической точек зрения участки моря. Были выполнены комплексные океанологические разрезы из устья Енисейского залива в открытую часть моря, 2 разреза через желоб Св. Анны, разрез через Новоземельский желоб, а также несколько попутных станций, в том числе около западного берега полуострова Таймыр (рис. 1).

Всего в судовой лаборатории выполнено 3805 гидрохимических определений в пробах воды, в том числе: содержания растворенного кислорода (374 анализа), величины pH (550 анализов), величины общей щелочности (550 анализов), содержания минерального фосфора (448 анализов), общего фосфора (147 анализов), растворенного кремния (538 анализа), нитритного азота (330 анализов), нитратного азота (330 анализов), аммонийного азота (323 анализа) и общего растворенного азота (215 анализов). Отбор проб проводился пластиковыми батометрами емкостью 5 литров в соответствии с

ГОСТ 51592-2000 «Общие требования к отбору проб». Сразу после отбора пробу переливали в посуду для хранения проб по ГОСТ 17.1.5.04-81, в зависимости от определяемого компонента. Гидрохимические параметры определялись по стандартным методикам [РД 52.10.243-92; ПНД Ф 14.1-97]. Температура, соленость и другие гидрофизические параметры определялись с помощью зондирования до дна CTD-зондом SBE 19plus и обрабатывались в соответствующих программах.

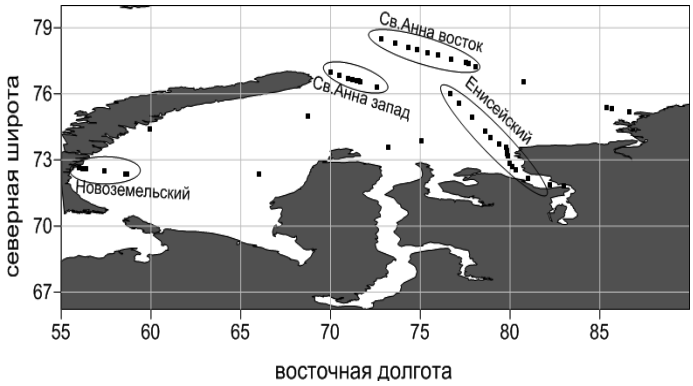


Рис. 1. Схема станций 59-го рейса

Енисейский разрез проводился в период 18–22 сентября и включил 16 станций. Начальная станция разреза была выполнена в водах, не имеющих признаков затока соленых вод. Но может ли она характеризовать особенности химического стока реки в данный период, сказать сложно, поскольку для Енисея, как и для других крупных рек, характерна значительная неоднородность стока по створу русла [Маккавеев и др., 2002]. Диапазон изменения гидрохимических параметров на данном разрезе был наибольшим для всего исследованного района, что естественно для зон контакта морских и речных вод.

На разрезе по гидрохимическим параметрам отчетливо видна область взаимодействия речных и морских вод. Как и у большинства крупных рек, зона смешения енисейских и морских вод имеет сложное строение и состоит из 2 частей – вертикальной фронтальной зоны, расположенной между станциями 5012 и 5013, и горизонтальной, следы которой прослеживаются практически до конца разреза. Наиболее хорошо границы фронтальной зоны видны по распределению общей щелочности (рис. 2). Также по распределению общей щелочности заметно пересечение разреза языком распресненных вод. В районе станции № 5018 соленость поверхностных вод падала практически до 5 ‰. Таким образом, «нормальная» динамика гидрохимических параметров в переходной зоне от речных к морским водам была нарушена.

На разрезе выделяются две основные области, где в верхнем слое осадков проходит массовое осаждение и окисление органического вещества. Можно предположить, что область окисления в районе станции № 14 связана с массовым осаждением растворенных и взвешенных веществ на геохимическом барьере, что подтверждается и распределением минерализации вод. Вторая об-

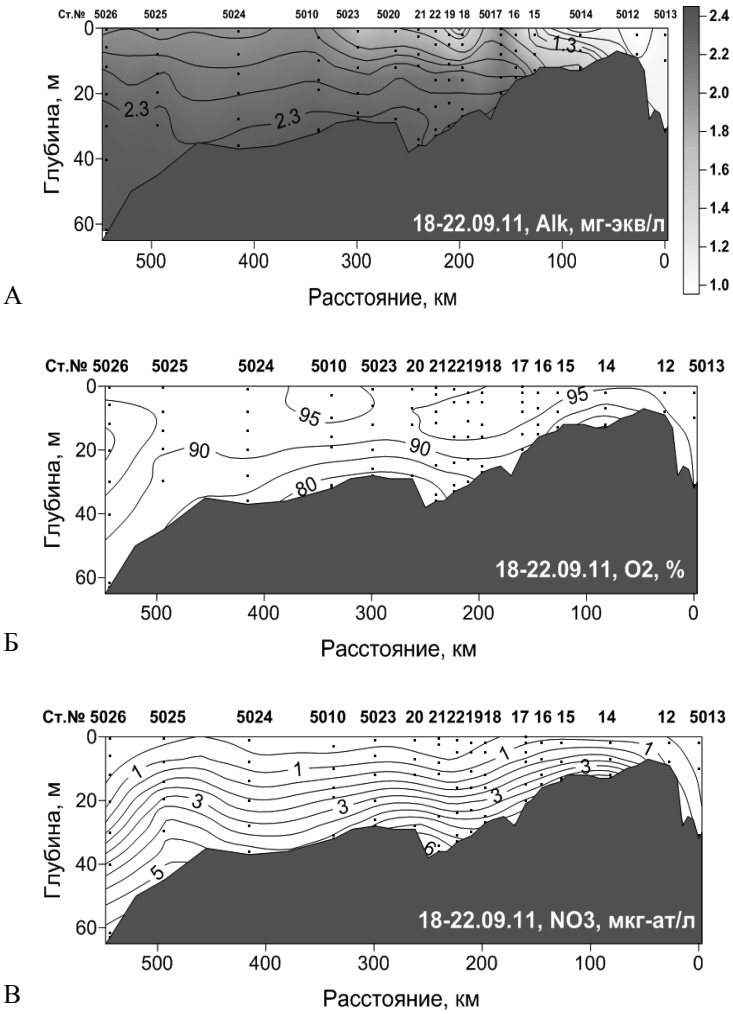


Рис. 2. Распределение общей щелочности (А), степени насыщения кислородом (Б) и растворенного нитратного азота (В) на Енисейском разрезе

ласть, связанная с окислением органики, отмечается на «орографическом» барьере [Виноградова, 2008] между станциями № 20–21, где изменение динамических характеристик потока и особенность рельефа дна залива создает условия для осаждения несомой водой взвеси.

Судя по распределению кислорода и степени его насыщения (близко к 100 %) (рис. 2, Б) биологическая активность вод по разрезу была невысокой. В то же время содержание биогенных элементов не могло лимитировать фотосинтетическую деятельность. Таким образом, распределение гидрохимических параметров может свидетельствовать не только о сезонном снижении фотосинтетической активности, но и о высоком содержании органического вещества в речных водах. Как и для большинства высокоширотных рек, относительно невысоким на разрезе было содержание нитратного азота (рис. 2, В), которое иногда не превышало содержания нитритного азота в поверхностном слое. Это связано с небольшой скоростью протекания биохимических процессов из-за низкой температуры и/или с тем, что процессы разложения органического вещества находятся в начальной стадии и окисление азота органического вещества еще не полностью завершено.

Разрезы в желобе Святой Анны. Во время рейса были выполнены 2 разреза вдоль западного и восточного отрогов желоба Святой Анны, через которые проходит основной обмен моря с водами центрального арктического бассейна. Восточный разрез (станции 5032–5042) был выполнен 24–26 сентября, западный (станции 5043–5050) – 28–29 сентября. Оба разреза имеют как сходства, так и различия в некоторых гидрохимических параметрах. Различия можно выразить в сползании вод по склону. В глубинных слоях вод на станциях 5036–5038 было повышено содержание растворенного кислорода, что, однако, не отразилось на степени его насыщения (рис. 3). Повышенным было и содержание растворенного неорганического фосфора и кремния (рис. 3).

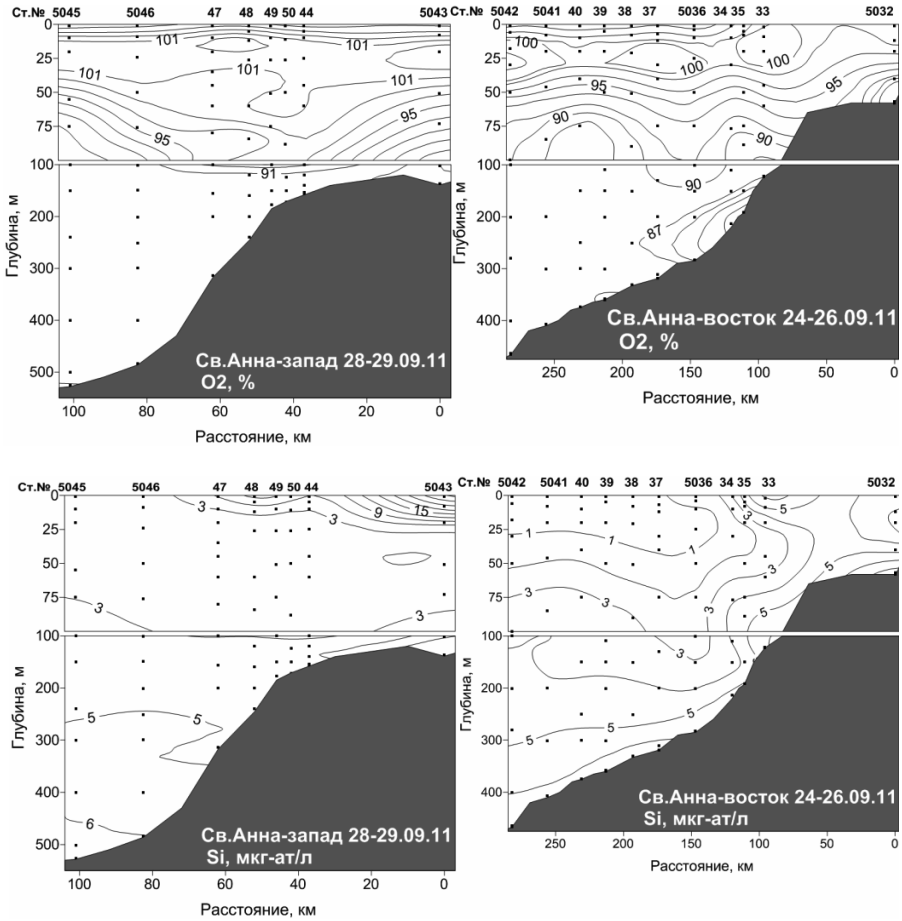


Рис. 3. Степень насыщения кислородом (вверху) и растворенный кремний на разрезах через Св. Анну

Содержание нитратного азота, напротив, было понижено в придонных водах этих станций. Такое влияние вод, сползающих с мелководных участков, на гидрохимическую структуру достаточно типично для Арктического бассейна, особенно в период, когда начинается выхолаживание на шельфе. В малоградиентных водах это приводит к формированию специфической «слоистой» структуры распределения гидрохимических параметров.

В южной части обоих разрезов в поверхностном слое прослеживалось воздействие материкового стока. Но если на восточном разрезе это воды с невысоким содержанием кремния, очень низкой величиной pH и малым содержанием растворенного неорганического углерода, то поверхностный слой на западном разрезе обладал очень высоким содержанием растворенного кремния (рис. 3) и общего растворенного неорганического углерода. По величине остальных гидрохимических показателей материковый сток на западном разрезе практически не проявлялся. Возможно, что различное соотношение углерода и кремния в этих водах связано с тем, что в формировании этих вод принимали участие материковые воды различного происхождения.

В то же время у обоих разрезов был ряд общих черт. Во-первых, это интересная особенность в распределении кислорода. Практически на всех станциях двух разрезов в слое 20–30 м наблюдалось пересыщение вод кислородом. Если на поверхности степень насыщения вод составляла около 90 %, то в этом слое относительное содержание кислорода было 100–105 % и более (максимальное значение 109 %). Этот слой находился немного ниже галоклина. Происхождение этого слоя, скорее всего, можно объяснить тем, что весной значительные массы воды, выносимые с половодьем, перекрыли поверхностные морские воды, в которых в это время активно проходило весеннее цветение. Контакт этих вод с атмосферой был прекращен, и кислород, содержавшийся в них, был как бы «законсервирован». Подобное явление отмечалось на единичных станциях во время 54-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» и было описано и объяснено П.А. Стунжасом [Маккавеев и др., 2010]. Но если в 2007 г. это явление встречалось крайне редко, в 2011 г. существование подповерхностного слоя повышенного содержание кислорода наблюдалось на большинстве станций открытой части моря.

К другой общей черте этих разрезов можно отнести существование нитратного максимума в слое 50–100 м. В этом слое наблюдалось и увеличенное содержание аммонийного азота. Глубже, в слое 150–300 м, прослеживался слой с повышенным содержанием нитратов. Такое распределение форм растворенного азота может быть связано с тем, что в слое 50–100 м активно проходят процессы окисления органического вещества, поступившего из поверхностного слоя во время весенне-летнего цветения.

Новоземельский разрез. Работы на разрезе проводились 3.10.2011, станции № 5055–5060. Так же, как и на разрезе вдоль отрогов желоба Святой Анны, наблюдался слой вод с повышенным содержанием растворенного кислорода. О наиболее вероятном происхождении этого слоя говорилось выше. Ниже его с глубиной содержание растворенного кислорода и степень его насыщения равномерно убывают (рис. 4). Величина общей щелочности и содержание растворенного неорганического

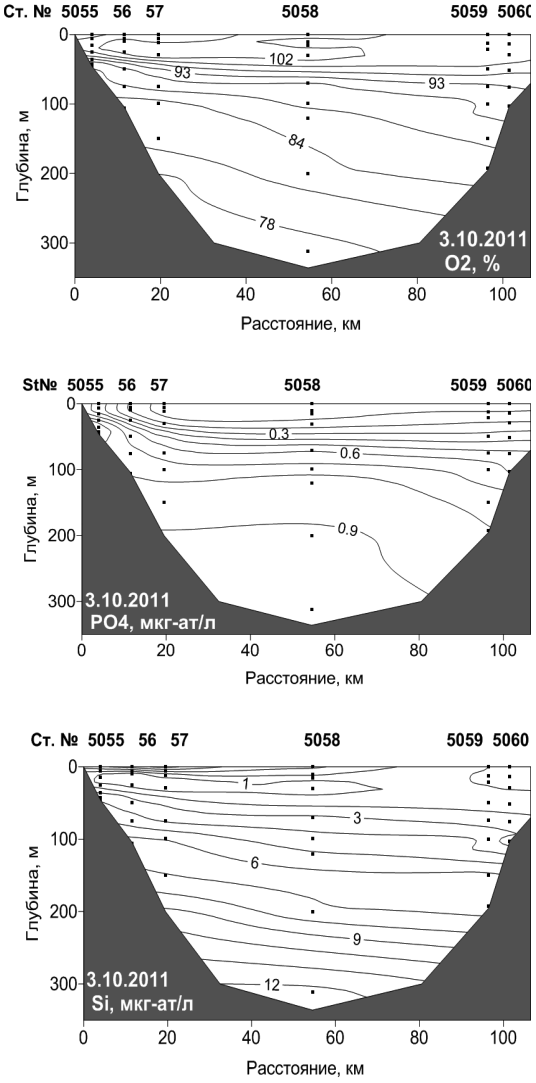


Рис. 4. Степень насыщения кислородом (А) и распределение фосфатов (Б) (минеральных) и силикатов (В) на Новоземельском разрезе

фосфора (рис. 4) равномерно возрастают от поверхности до дна. Низким было содержание растворенного кремния в верхнем слое вод. В 50-метровом поверхностном слое его содержание возрастало от 0,3 до 3 мкг-ат/л. Только на поверхности в восточной части разреза под влиянием стока с Новой Земли содержание растворенного кремния возрастало до 5 мкг-ат/л. Это связано с тем, что во время весенне-летнего цветения запас кремния был практически полностью потреблен фитопланктоном. Влияние материкового стока, основного источника кремния, на данном разрезе не заметно, а вынос его из глубоких слоев в результате осенней интенсификации перемешивания еще не начался.

Распределение различных форм растворенного азота (нитритного, нитратного и аммонийного) было более сложным, чем других гидрохимических параметров. На горизонте около 50 м наблюдался максимум содержания нитритного и аммонийного азота. В восточной части разреза в этом слое зафиксированы наибольшие концентрации этих форм азота. Распределение нитратного азота на разрезе характеризовалось наличием максимума на горизонте около 150 м и отмечалось в его западной части.

В целом стоит отметить, что Енисейский разрез, как показательный для зоны смешения морских и речных вод, заметно отличается от удаленных от материкового стока районов по многим параметрам (табл.). Пониженная соленость, общая щелочность и растворенный кремний служат прекрасными маркерами речных вод, даже на удаленном от устья заливов расстоянии. Материковый сток выделяется и по повышенному содержанию биогенных элементов, являющихся кормовой базой для фитопланктона.

Средние значения гидрологических и гидрохимических параметров на разрезах Енисейском, Новоземельском и через желоб Св. Анны в поверхностном (0–6 м) и придонном слоях

Район	T, °C	S, ‰	O_2, μM	O_2, %	pH	Alk, ммольэкв/л	PO_4^-, μM	$P_{общ}$, μM	SiO_3^-, μM	NH_4^+, μM	NO_3^-, μM	NO_2^-, μM	$N_{общ}$, μM
Поверхность													
Енисей	5,97	15,366	333	95	7,89	1,58	0,32	0,94	34,4	1,4	0,29	0,07	14,71
Св. Анна	4,03	30,3	325	94	8,07	2,118	0,12	0,36	5,22	0,77	0,15	0,04	11,43
Новая Земля	6,83	31,201	312	100	8,02	2,207	0,15	–	3,24	0,98	0,05	0,03	–
Придонный слой													
Енисей	0,08	30,013	337	89	7,82	2,22	0,71	1,19	11,1	1,19	3,42	0,12	14,21
Св. Анна	–0,39	34,943	326	90	7,98	2,4	0,85	1,04	6,38	0,55	12,5	0,04	22,01
Новая Земля	–1,27	34,637	301	81	7,9	2,406	0,9	–	8,94	1,17	7,59	0,08	–

По материалам экспедиции можно заключить, что содержание кислорода и основных биогенных элементов не выходило за пределы средних многолетних значений для данного сезона. Количество биогенных элементов в фотическом слое (главным образом фосфатов и нитратного азота) снижалось почти до аналитического нуля, но их количество не могло служить лимитирующим фактором для развития фитопланктона. Как и ожидалось, воды моря были хорошо аэрированы, содержание кислорода и величина pH даже в глубине желобов оставались достаточно высокими.

Сравнивая результаты, полученные в данной экспедиции, с предыдущими исследованиями, можно отметить одну интересную особенность. По сравнению с предыдущими годами возросло влияние вод материкового стока на гидрохимический режим региона. Общая тенденция к потеплению, особенно проявившаяся в районах, лежащих между 55°–75° с.ш., несомненно, отразилась на величине как общего объема речного стока, так и на характеристиках химического стока рек. Годовой сток сибирских рек за период с начала 30-х годов до начала 90-х на фоне значительных межгодовых колебаний имеет явную тенденцию к увеличению [Савельева и др., 2000].

Литература

Виноградова Е.Л. Об изменчивости биогенного стока рек Арктического бассейна // Океанология. 2008. Т. 48, № 4. С. 527–536.

Маккавеев П.Н., Гордеев В.В., Стунжас П.А. и др. Гидрохимический сток р. Оби в зимний период (по материалам работ в декабре 2001 года) // Эколого-биогеохимические исследования в бассейне Оби / Ред.

В.В. Зуев, А.В. Куровских, С.Л. Шварцев. Томск, 2002. С. 8–20.
Маккавеев П.Н., Стунжас П.А., Мельникова З.Г. и др. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50, № 5. С. 730–739.
Савельева Н.И., Василевская Л.И., Семилетов И.П. и др. Климатическая изменчивость сезонного стока сибирских рек: Тр. Арктического регионального центра. Т. 2, ч. 1: Гидрометеорологические и биогеохимические исследования в Арктике. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 9–21.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО БЕРЕГОВЫХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ШЕЛЬФОВЫХ РАЙОНОВ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО СЕКТОРА АРКТИКИ (МОРЕ ЛАПТЕВЫХ, КАРСКОЕ МОРЕ)

Т.В. Ходжер[1], Т.В. Погодаева[1], И.В. Лопатина[1], М.Н. Григорьев[2]
[1] Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
e-mail: khodzher@lin.irk.ru
[2] Институт Мерзлотоведения СО РАН, Якутск

В рамках проекта «Криолитозона и арктический шельф в условиях меняющегося климата; стабильность экосистем и газовые гидраты; пути захоронения органического вещества» Программы Президиума РАН № 20 «Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология» в 2009–2010 гг. выполнен цикл комплексных исследований в районе нижнего Енисея, на шельфах Карского моря и моря Лаптевых.

Исследование органических компонентов в донных осадках нижнего Енисея, Гыданской губы и Карского моря показало, что концентрации $C_{орг}$ и $N_{орг}$ определяются типом отложений и условиями седиментации. Отношения C/N, а также изотопный состав углерода указывают на снижение вклада терригенной компоненты в органическое вещество осадков по мере удаления в сторону открытого моря. Вертикальные профили изучаемых параметров свидетельствуют о том, что только на одной из исследованных станций, расположенной в акватории Карского моря, условия осадконакопления были стационарными. В районе Гыданской губы они менялись, что может быть обусловлено воздействием речного стока и влиянием вод, поступающих с болотистых берегов.

Исследованием органического вещества береговых и донных отложений моря Лаптевых установлены закономерности распределения органического материала в прибрежно-шельфовой зоне, прилегающей к льдистым берегам. Большое количество $C_{орг}$, поступающее в воды залива Буор-Хая при термоабразионном разрушении многолетнемерзлых отложений побережья, в прибрежных поверхностных осадках не накапливается, а переносится мутьевыми потоками с более легкими фракциями осадка к подножью авандельты.

Материал и методы исследования. При исследовании органических компонентов в донных осадках нижнего Енисея, Гыданской губы и Карского моря проанализировано 60 проб донных осадков, включая 6 коротких кернов длиной от 18,5 см до 75 см и 10 проб поверхностных отложений. В них определены концентрации органического углерода ($C_{орг}$) и азота ($N_{орг}$), а также изотопные отношения $\delta\ ^{13}C/^{12}C$ относительно стандарта VPOB. Все образцы донных отложений были обработаны 10%-м раствором соляной кислоты (осч, деионизованная вода, содержание $C_{орг}$ < 1 мкг/л) для удаления карбонатов и высушены при 80 ºС до постоянной массы. Для анализа применяли метод газовой хроматографии с катарометрическим детектированием (элементный анализатор Euro-EA 3000, EuroVector, Италия). Стандартное отклонение при съемке вещества-стандарта в серии (Acetanilide, EuroVector) не превышало 0,01 % для $N_{орг}$ и 0,02 % для $C_{орг}$. Изотопные отношения определяли методом газовой изотопной масс-спектрометрии на приборе GIRMS Delta V Advantage, Thermo Scientific (Германия) совместно с элементным анализатором. Для $C_{орг}$ стандартное отклонение при съемке вещества-стандарта в серии (Urea, Fluka) не превышало 0,12 ‰. В качестве результата взяты средние значения двух измерений одного образца.

Для исследования органических компонентов шельфовой зоны моря Лаптевых в заливе Буор-Хая отобрано 137 проб поверхностных отложений. Отбор производился как в береговой зоне, так и со дна моря по 7 профилям. Также отобраны 2 пробы в реке Орто-Стан и ее устье.

Из скважины в 17,5 км на северо-восток от острова Муостах (координата N 71041/33.4 // E 130022/00.2//) была поднята 50-метровая колонка донных отложений, из которой с высоким разрешением отобрано 62 пробы. Из берегового отложения мыса Муостах (Быковский п-ов) отобрано 11 проб. Координаты отбора образцов: N 71042/18,67 // E 129035/45.57//.

Содержание $C_{орг}$ в пробах определяли методом каталитического высокотемпературного окисления образцов при 950 °C с последующим определением CO_2 с помощью ИК детектора на высокотемпературном анализаторе углерода Vario TOC cube. В качестве результата взяты средние значения трех измерений одного образца. Стандартное отклонение не превышает 0,01 %.

Результаты и обсуждение. Измеренные концентрации азота и углерода в нижнем течении реки Енисей и на шельфе Карского моря изменялись более чем на порядок: от 0,015 до 0,221 % ($N_{орг}$) и от 0,14 до 2,60 % ($C_{орг}$). Минимальные концентрации $N_{орг}$ и $C_{орг}$ отмечены в поверхностных осадках пресноводной станции в нижнем течении р. Енисея, где в осадках заметна примесь песка, максимальные – на шельфе Карского моря. На морских станциях, расположенных в открытой акватории вблизи выхода из Енисейского залива, осадки представлены пелитовым материалом. Соответственно, концентрации обоих компонентов в них заметно выше, чем на пресноводных станциях.

Полученные данные согласуются с опубликованными материалами, согласно которым максимальные концентрации $C_{орг}$ характерны для пелитовых осадков сравнительно глубокой части Енисейского залива [Леин и др., 1996]. Однако измеренная максимальная концентрация $C_{орг}$ (2,6 %) выше приводимых авторами значений (1,85 %).

Отношение C/N позволяет рассмотреть генезис органического вещества донных отложений. Рассчитанные отношения C/N варьируют от 8,9 до 13,5, причем обе станции находятся в Енисейском заливе. Различия обусловлены неоднородностью формирующихся здесь осадков. У левого берега река мельче, и здесь аккумулируется выносимый речными водами осадочный материал. Сказывается также смыв вод с болотистой территории Гыданского полуострова. Оба фактора приводят к усилению роли органического вещества (ОВ) терригенного происхождения в составе осадков, что подтверждает также изотопный состав углерода. На шельфе Карского моря отношение C/N в большинстве образцов варьирует от 10 до 11,5, указывая на заметный вклад терригенной составляющей в ОВ осадков. Высокое отношение C/N = 12,3 отмечено на станции в нижней части Гыданской губы, где, вероятно, происходит накопление аллохтонных органических остатков, поступающих со стоком сравнительно многоводных рек Гыда и Юрибей, а также с водами окружающих болотистых территорий.

Максимальные и минимальные значения, характеризующие изотопный состав углерода, отмечены также в поверхностных осадках. Они меняются от –28,5 ‰ в донных отложениях нижнего Енисея до –26,2 ‰ в морских осадках. Эти изменения отражают характерный градиент значений $\delta^{13}C$, наблюдаемый по мере удаления в сторону открытого моря, поскольку низкие величины $\delta^{13}C$ типичны для ОВ наземного происхождения. Аналогичное обогащение изотопом ^{13}C ($\delta^{13}C$ = –28,7 ‰) отмечено в осадках эстуарной зоны Карского моря в устье Оби [Кодина и др., 2001]. В вертикальном разрезе отложений изотопный состав углерода меняется мало. В целом диапазон измеренных значений изотопных отношений углерода в исследованных образцах укладывается в рамки, типичные [Кодина и др., 2009] для современного ОВ суши в восточном секторе Арктики: от –25 до –30 ‰.

По результатам исследования органического вещества шельфовой зоны моря Лаптевых наиболее высокое содержание $C_{орг}$ – 2,22–11,9 % определяется в оторфованных супесях в отложениях берегового комплекса мыса Муостах (Быковский п-ов), в прибрежных песках 0,73–1,45 % (рис. 1, 2).

Содержание $C_{орг}$ в береговом комплексе отложений разрезов также велико: от 0,82 до 5,8 % в суглинках и до 48 % в торфяных прослоях (рис. 1). В песках уреза воды $C_{орг}$ минимально – 0,05–0,09 %. В супесях, сменяющих пески по мере увеличения глубины моря, содержания $C_{орг}$ низкие – 0,14–0,63 % с небольшим трендом увеличения содержания с глубиной. Отмечается также ассоциированность содержания $C_{орг}$ с мелкими фракциями осадка.

Таким образом, большое количество $C_{орг}$, поступающее в воды залива Буор-Хая при термоабразионном разрушении многолетнемерзлых отложений побережья, в прибрежных поверхностных осад-

ках не накапливается, а переносится мутьевыми потоками с более легкими фракциями осадка к подножью авандельты. Это согласуется с литературными данными [Чаркин и др., 2009]. В придонных водах у о. Муостах содержание взвешенного вещества достигает 594 мг/л [Дударев и др., 2007], а содержание $C_{орг}$ в пелитах подножья авандельты у свала глубин составляет 5–6 % [Чаркин и др., 2009]. В илах поверхностных отложений залива в 17,5 км на северо-восток от острова Муостах при глубине воды 12,71 м нами определено 2,73 % $C_{орг}$.

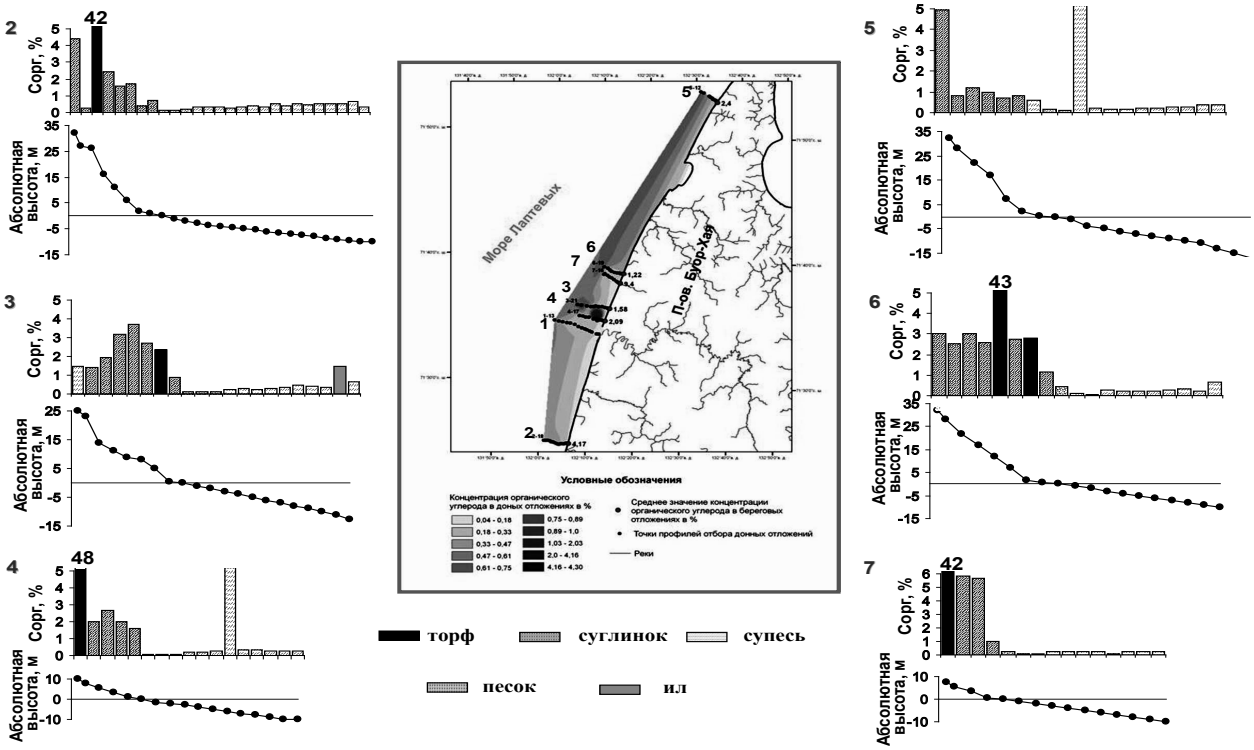


Рис. 1. Содержание $C_{орг}$ в поверхностных береговых и донных отложениях п-ова Буор-Хая на разрезах 1–7

Ассоциированность содержания органического вещества с тонкими фракциями осадка четко проявляется при рассмотрении осадков 60-метрового керна. Максимальные значения определяются в верхнем 33 см слое ила – 2,73 %. Далее с глубиной концентрации $C_{орг}$ снижаются в процессе минерализации органического вещества, которая усиливается повышенной микробиальной активностью [Дударев и др., 2007]. В последующих суглинках, в 6-метровом слое, содержится уже 0,5–2,0 % $C_{орг}$. Минимальное количество органического вещества определено в песках 0,09–0,31 %. На горизонтах 18, 23 и 38 м встречаются прослои супеси, в которых содержится до 2 % $C_{орг}$.

Накопление и смена осадков различного гранулометрического состава зависят в свою очередь от смены седиментологической обстановки. Большой поверхностный насыщенный углеродом слой донных отложений говорит об увеличении поступления органического вещества в осадки в современных условиях.

Заключение. Таким образом, концентрации $C_{орг}$ и $N_{орг}$ в донных осадках нижнего Енисея, Гыданской губы и Карского моря определяются типом отложений и условиями седиментации. Отношения C/N, а также изотопный состав углерода указывают на снижение вклада терригенной компоненты в органическое вещество осадков по мере удаления в сторону открытого моря. Вертикальные профили изучаемых параметров свидетельствуют о том, что только на одной из исследованных станций, расположенной в акватории Карского моря, условия осадконакопления были стационарными. В районе Гыданской губы они менялись, что может быть обусловлено воздействием речного стока и влиянием вод, поступающих с болотистых берегов.

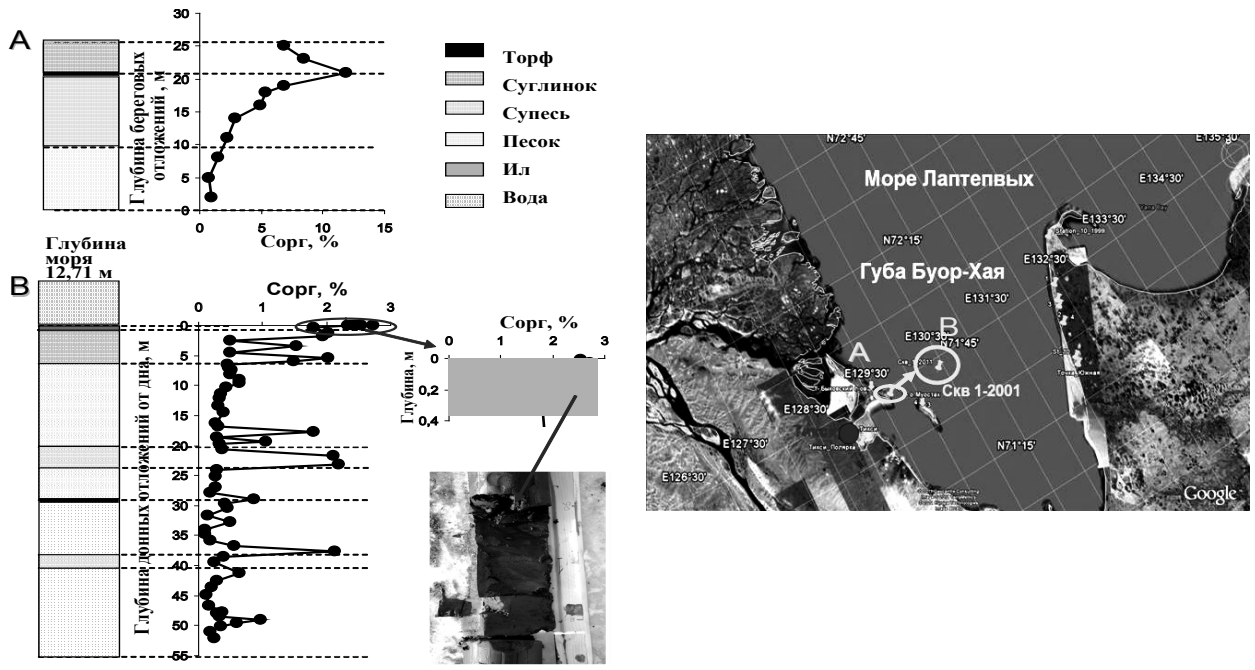


Рис. 2. Содержание $C_{орг}$ в береговом обнажении мыса Муостах (Быковский п-ов) и керне донных отложений залива Буор-Хая (Скв 1–2001)

Установлены закономерности распределения органического материала в прибрежно-шельфовой зоне, прилегающей к льдистым берегам. Берега, сложенные ледовым комплексом, поставляют в море значительное количество органического материала, среднее содержание которого в этих толщах составляет около 2–3 весовых процента. В прибрежной мелководной зоне донные отложения существенно обеднены $C_{орг}$ (0,1–0,3 %) в связи с активным перемывом отложений и их перемещением в сторону приглубых зон моря. Отмечается отчетливое повышение концентрации $C_{орг}$ в донных осадках по мере увеличения глубин моря до 7–10 м на расстоянии 5–12 км от берега, где содержание углерода составляет 1–2 %. В приустьевых частях морской акватории возникают локальные аномалии, где концентрации $C_{орг}$ достигают 4–5 %. Наибольшие концентрации $C_{орг}$ устанавливаются в современных морских отложениях – в центральных, относительно глубоких частях заливов ($C_{орг}$ до 3 %).

Работа выполнена в рамках проекта «Криолитозона и арктический шельф в условиях меняющегося климата; стабильность экосистем и газовые гидраты; пути захоронения органического вещества» Программы Президиума РАН № 20 «Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология».

Литература

Ветров А.А., Пересыпкин В.И., Семилетов И.П. и др. Генезис органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря // Геология морей и океанов. Тез. докл. XVII Междунар. Школы морской геологии. Т. III. М.: ГЕОС, 2007. С. 98–100.

Дударев О.В., Чаркин А.Н., Семилетов И.П. и др. Осадконакопление в устьевой области реки Лены // Геология морей и океанов. Тез. докл. XVII Междунар. Школы морской геологии. Т. III. М.: ГЕОС, 2007. С. 117–119.

Кодина Л.А., Люцарев С.В., Богачева М.П. Изотопный состав органического углерода ледовой взвеси как показатель источника осадочного материала дрейфующего льда Арктики (на примере взвеси дрейфующего льда Баренцева моря) // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 244–255.

Кодина Л.А., Степанец О.В., Галимов Э.М. / Под ред. А.П. Лисицына. Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики. М.: МГУ, 2009. С. 122–136.

Леин А.Ю., Русанов И.И., Саввичев А.С. и др. Биогеохимические процессы циклов углерода и серы в Карском море // Геохимия. 1996. № 11. С. 1027–1044.

Чаркин А.Н., Дударев О.В., Федорова И.В. и др. Особенности современного осадкообразования в западной части залива Буор-Хая (море Лаптевых) // Геология морей и океанов. Тез. докл. XVIII Междунар. Школы морской геологии. Т. I. М.: ГЕОС, 2009. С. 99–100.

ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ БИОПРОДУКТИВНОСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

В.В. Сапожников, Н.В. Аржанова, Л.А. Духова
Всероссийский научно-исследовательский институт
рыбного хозяйства и океанографии (ФГУП «ВНИРО»), Москва
e-mail: biochem@vniro.ru

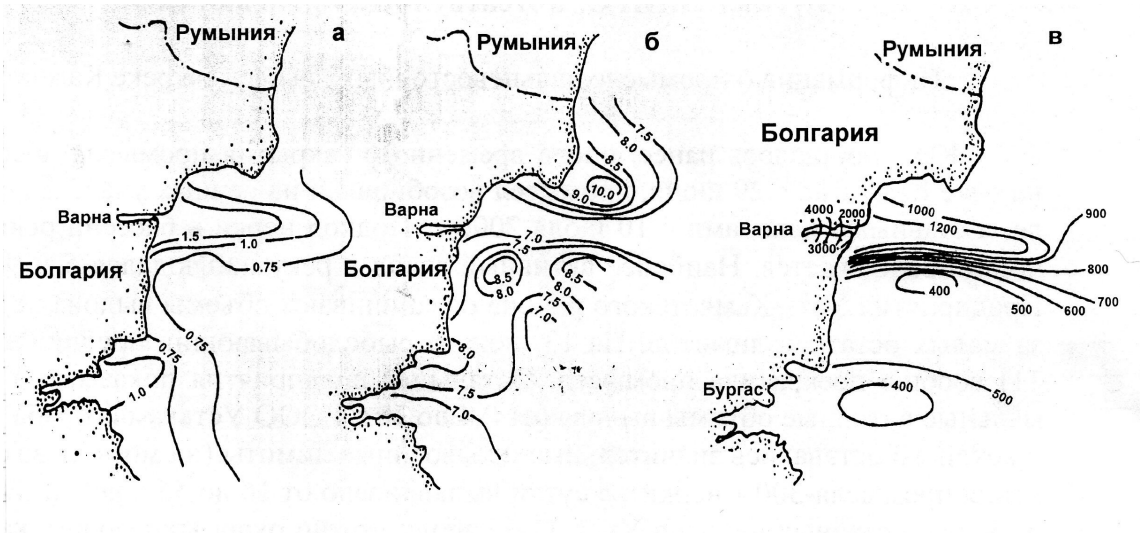
В последние 30–50 лет резко интенсифицировалось изменение экосистемы Черного моря. Увеличивающийся сток загрязняющих веществ с промышленными и бытовыми стоками, интенсификация тралового промысла (особенно донного траления), судоходство и нефтеналивные работы, а также разведка и добыча нефти и газа, но самым основным явилось строительство многочисленных плотин и водохранилищ, которые существенно изменили характер пресного стока и его химический состав. Прежде всего, все водохранилища «зацвели», и фосфор и азот сбрасываются в море не в виде фосфатов и нитратов, а в виде органических соединений азота и фосфора. Кремний, который всегда выносился в виде тонкой взвеси или коллоидов, после строительства водохранилищ осел в донные осадки.

Работа Налбандова и Винтовкина 1980 г. показала, что количество растворенной кремнекислоты в поверхностном 50-метровом слое уменьшилось в 11 раз по сравнению с величинами, которые приводит Б.А. Скопинцев в 1975 г. [Скопинцев, 1975; Налбандов, Винтовкин, 1980]. Концентрация фосфатов уменьшилась в слое 0–50 м в 6 раз, а по нитратам (по нашим расчетам [Сапожников, 1992]) – в 8 раз. За этот же сравнительно небольшой промежуток времени в 2–3 раза увеличились концентрации органического фосфора и азота, а также содержание аммония и мочевины. Мало того, в весенний паводок, когда выносилось до 80 % общегодового стока, теперь сбрасывается в море лишь 30–40 % стока, в то время как зимой, когда срабатываются водохранилища для выработки электроэнергии на ГЭС, сбрасываются в море тоже 30–40 % годового стока. Это приводит к зимним паводкам и зимнему цветению диатомовой водоросли Ризосолении (*Rizosolenia calvar-avis*), которая не находит потребителей и после отмирания опускается в донные осадки. Дело усугубляется тем, что этих водохранилищ очень много: на Дунае – 19, на Буге, Днестре, Пруте и Серете по 2, на Днепре – 7 и т. д. Мало того, кроме больших водохранилищ образована масса маленьких: тут запрудили ручеек, там подпрудили овраг, перегородили русло малой реки дорогой и т. д. Оценка таких малых водохранилищ в бассейне Днепра дала огромную их численность – 250 000. Суммарное зеркало таких малых водохранилищ может оказаться даже больше, чем суммарная площадь больших водохранилищ, а суть их воздействия на сток одинакова. В донные осадки всех этих водохранилищ оседает 20–30 % общего стока биогенов, а скорость осадкообразования в таких водохранилищах – 2–4 см в год. И последнее, в Черное море из всех этих «цветущих» водохранилищ сбрасывается огромное количество растворенного аллохтонного органического вещества. Другими словами, совершенно изменилась гидрохимическая основа биопродуктивности. Все это привело к существенным изменениям экосистемы Черного моря. Малое количество кремния привело к резкому уменьшению весеннего цветения диатомовых. Цветение слабое и короткое, а затем начинается мощное цветение перидиниевых. Цветение перидиниевых *Goniaulax Poliedra* и *Goniaulax Poligramma* достигало силы красного прилива около берегов Варны в 1989 г.

Наблюдения, проведенные в 20 милях от берега в районе Констанцы (Румыния), наглядно показали, что после относительного максимума биогенов в 1970–1975 гг. произошло резкое падение концентрации растворенной кремнекислоты, фосфатов и нитратов практически до нулевых значений [Petrova-Karadjova, 1986].

Малые количества нитратов, фосфатов и кремния привели к тому, что клетки фитопланктона стали уменьшаться, чтобы увеличить соотношение площади поверхности к объему. Резко увеличилась численность нано- и пикопланктона. Более того, значительная часть фитопланктона обесцветила свой хлорофилл и перешла на гетеротрофное питание. Особенно отчетливо наблюдается переход на гетеротрофное питание как раз в пятнах красного прилива (подробнее об этом ниже).

Сброс большого количества аллохтонной органики привел к резкому возрастанию численности микрогетеротрофов (бактерий и простейших), которые ускоряют скорости минерализации органического вещества и регенерации биогенов. Иногда интенсивность развития простейших вида Мезодиниум рубрум (*Mezodinium rubrum*) также достигает силы красного прилива. Более того, без интенсивного развития микрогетеротрофов невозможно развитие и перидиниевых вида *Goniaulax*, так как какие бы ни были начальные концентрации биогенов, они будут потреблены буквально за сутки и цветение остановится, если не будет соответствующей скорости разложения органического вещества и регенерации биогенов. Прекрасным примером сказанного является мощное цветение перидиниевых около Варненского залива. В самом Варненском заливе огромные концентрации нитратов (273 μM), фосфатов (23,5 μM), аммония (65,5 μM), кремнекислоты (62,3 μM), но никакого цветения нет, а только после того как воды Варненского залива смешиваются с трансформированными водами Дуная, где на аллохтонной органике численность микрогетеротрофов достаточно велика, начинается бурное развитие перидиниевых водорослей и жгутиковых, достигающее силы красного прилива (Red tide). В пятне красного прилива происходило почти полное исчезновение минеральных форм биогенов (нитратов, фосфатов и кремния), но это сопровождалось накоплением органических соединений азота и фосфора, а также органического углерода во взвеси, а точнее, в клетках водорослей и микрогетеротрофов. Самое интересное, что накопление взвешенного углерода ($C_{орг}^{взв}$) от 0,75 мг С/л до 1,50 мг С/л сопровождается уменьшением растворенного углерода ($C_{орг}$) от 9,0 мг С/л до 7,0 мг С/л (рис., а, б), т. е. Красный прилив сопровождается уменьшением суммарного количества органического вещества ($C_{орг} + C_{орг}^{взв}$). Кроме того, в пятне красного прилива в 3 раза увеличивается концентрация взвешенных белков (рис., в), а это, по существу, белки микрогетеротрофов.



Распределение взвешенного (а) и растворенного (б) органического углерода в прибрежных водах Болгарии в мг С/л, а также взвешенного белка (в) [по: Торгунова и др., 1992]

Развитие бактерий и простейших, дополнительно активизированное в 1986 г. сбросом радиоактивных вод после Чернобыльской аварии в водах Днепра, резко ускорило минерализацию органического вещества и рециклинг биогенов, а также первичную продукцию на рециклинге биогенов

Данные о красных приливах на северо-западном и западном шельфах Черного моря довольно многочисленны. В 1974–1977 гг. у берегов Румынии зафиксирован прилив, вызванный *Exuviaella cordata* [Bodeanu, Usurelu, 1979]. В 1979 г. у берегов Болгарии вновь отмечено массовое цветение этого вида с биомассой 15,4 г/м^3 [Petrova-Karadjova, 1986]. Весной 1984 г. наблюдался красный прилив, вызванный инфузорией *Mezodinium rubrum* с биомассой 167 г/м^3 [Торгунова и др., 1992], в ноябре этого же года в Варне – прилив, образованный *Prorocentrum micans* и *E. cordata* с максимальной биомассой 29 г/м^3. В мае – июне 1986 г. в Бургасском заливе вновь наблюдалось цветение *E. cordata,* максимальная биомасса которой достигла 1000 г/м^3 [Sukhanova et al., 1988].

В последние годы замечено, что в районах цветения динофлагеллят (особенно на угасающих стадиях развития) присутствует большое количество бесцветных жгутиконосцев и инфузорий, спектром питания которых являются бактерии и растворенное органическое вещество (РОВ). В прибрежных водах Варненского залива биомасса зоо-флагеллят и инфузорий достигала 6 г/м^3 и при расчете общей биомассы водорослей красного прилива не учитывалась [Вишневский, 1992].

Кроме указанных выше трофических групп планктона потреблять органику могут и планктонные водоросли, способные переходить на гетеротрофное энергообеспечение. Установлено, что в зонах массового развития фитоцена ряд водорослей, таких как *E. cordata*, *P. micans*, *Peredinium depressum*, теряют способность активного фотосинтеза. Некоторые виды, например *Peredinium steinii*, *Glenodinium lenticula,* могут не иметь фитопигментов [Карнаухов, 1980; Микаэлян, 1985]. В красном приливе летом 1989 г. также были отмечены совершенно прозрачные, но активно передвигающиеся клетки *P. pellucidum, P. steilii P. sp.*

Большинство из перечисленных видов способны к массовому развитию до уровня красного прилива, поэтому вполне возможно, что список видов, имеющих двойной вид питания, далеко не полный. До настоящего времени известные нам виды составляли в зоне цветения до 8,3 % биомассы, что совпадает с данными предыдущих лет [Микаэлян, 1985]. По нашим предположениям, доля видов гетеротрофов возрастает со старением популяции. Но в данном случае общий пигментный индекс популяции характеризует ее как развивающуюся [Вишневский, 1992].

Механизм перехода на гетеротрофный тип питания пока не изучен, поэтому, по нашим предположениям, в процессе вегетации с истощением биогенных элементов до уровня лимитирующих концентраций происходит одновременное накопление выделений клеток и растворенной органики. Метаболиты водорослей различным образом влияют на вегетацию в популяции некоторых видов планктона, ускоряя или прекращая их рост. Одновременно снижение фотосинтетической активности клеток является своеобразным сигналом переключения некоторых видов на гетеротрофный тип питания, так как РОВ является более доступным энергоносителем. Наибольший процент биомассы видов гетеротрофов отмечается в северо-западной и западной частях моря, преимущественно в зонах цветения планктона; на восточном шельфе их доля в планктоне менее значительна.

Литература

Вишневский С.Л. Состояние фитопланктонного сообщества прибрежных вод Черного моря и факторы, влияющие на его продуктивность // Экология прибрежной зоны Черного моря. М.: ВНИРО, 1992. С. 197–218.

Карнаухов В.Н., Яшин В.А. Спектральные исследования морского фитопланктона. Пушкино: Препринт, 1980. 60 с.

Налбандов Ю.Р., Винтовкин В.Р. Гидрохимические условия аэробной зоны Черного моря осенью 1978 г. // Экосистема пелагиали Черного моря. М.: Наука, 1980. С. 50–61.

Микаэлян А.С. Фитопланктон Бургасского залива // Структура и функционирование прибрежной экосистемы западной части Черного моря (район Севастополя, НРБ). М., 1985. С. 99–110.

Сапожников В.В. Экологическое состояние прибрежной зоны Черного моря // Экология прибрежной зоны Черного моря / Под ред. В.В. Сапожникова. М.: ОНТИ ВНИРО, 1992. С. 4–17.

Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометиздат, 1975. 226 с.

Торгунова Н.И., Агатова А.И., Козлов Ю.И. Распределение в прибрежной зоне растворенного и взвешенного органического вещества и его биологических компонентов // Экология прибрежной зоны Черного моря. М.: ВНИРО, 1992. С. 306–320.

Bodeanu N., Usurelu M. Dinoflagellate blooms in Romania Black Sea cortal waters // Toxic Dinoflagellata blooms. New York, 1979. P. 151–154.

Cociasu A., Dorogan L., Humborg C., Popa L. Long-term ecological changes in the Romanian coastal waters of the Black Sea // Mar. Pol. Bull. 1996. 32. P. 32–38.

Petrova-Karadjova V.J. Dunamicie du phytoplankton du littoral bulgare de lamar noire en condition dentrophisation // Rapp. et proc. – verb. reun. Commis. int. explor. Sci. mer. 1986.

Sukhanova I.N., Flint M.V. et al. Red tide Exuriaella cordata in Bulgarian Coastal waters in may – june. 1986 // Mar. biol. 1988. N 1. P. 1–8.

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В АЗОВСКОМ МОРЕ

З.В. Александрова, Т.Е. Баскакова, Т.Б. Картамышева, И.А. Скороход
Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, Ростов-на-Дону
e-mail: riasfp@aaanet.ru

Содержание минеральных и органических соединений биогенных элементов (N, P, Si) в Азовском море за многолетний период (1980–2011 гг.) характеризовалось большой временной изменчивостью, обусловленной влиянием антропогенных и природных факторов, количественными изменениями, происходящими в биогенном стоке Дона.

В конце 70-х и 80-х гг. на фоне начавшихся глобальных климатических процессов Азовское море испытывало высокое антропогенное влияние. Только в пределах Ростовской области ежегодно, по данным Ростоблкомитета госстатистики, использовалось более 400 и 17 тыс. т соответственно минеральных и органических удобрений.

По мере роста антропогенного воздействия в формировании содержания биогенных веществ повышалось относительное значение таких внешних источников их поступления, как сбросные и сточные воды сельскохозяйственных угодий, коммунальные и бытовые сточные воды населенных пунктов и реакреационных территорий.

Антропогенное влияние на содержание биогенных веществ наиболее отчетливо проявилось в Таганрогском заливе, испытывающем воздействие стока р. Дон, сбросов промышленных предприятий городов и припортовых территорий Таганрога, Мариуполя, Ейска и сточных вод сельского хозяйства и реакреации на прилегающей территории.

По осредненным оценкам за 1980–1990 гг., в воде Таганрогского залива даже в условиях пониженной водности Дона (20,8 км^3/год) суммарное содержание неорганических соединений азота (ионов аммония, нитритов, нитратов) в среднем составило >0,30 мгN/л. При этом в неорганической триаде азота доминирующее значение имели нитраты – в среднем 0,18 мгN/л. На их долю в 1987–1988 гг. приходилось >70 % суммы минеральных форм азота. Такая высокая относительная концентрация нитратов обусловлена интенсивным их поступлением в водную среду с прилегающей территории.

В воде собственно моря антропогенное влияние было выражено слабее. О влиянии антропогенной составляющей можно судить по высокой доле нитратов (в среднем 40 %, а в отдельные годы (1988) >50 %) от суммы минерального азота (0,13 мгN/л).

В дальнейшем, в 90-е гг., в Азовском бассейне в условиях снижения антропогенной нагрузки в связи со спадом производства концентрация суммарного минерального азота в Таганрогском заливе сократилась до 0,15 мгN/л, т. е. в 2 раза.

Нитраты потеряли преобладающее значение, уменьшив свой вклад на 50 %. Собственно в море сумма неорганического азота снизилась в 1,5 раза, нитратов – в 2,7 раза относительно 80-х гг. (от 0,05 до 0,02 мгN/л).

В современный период (2001–2011 гг.) тенденция значительного снижения содержания нитратного азота получила свое наибольшее развитие, преимущественно в 2007–2011 гг., когда средняя концентрация нитратов в Таганрогском заливе уменьшилась от 0,05 мгN/л (2001–2006 гг.) до 0,01 мгN/л (2007–2011 гг.).

Собственно в море среднегодовое содержание нитратов за рассматриваемый период достигало экстремально низких значений <0,01 мгN/л.

Основной механизм, ведущий к снижению концентрации минерального азота, – потребление его фитопланктоном в процессе фотосинтеза, значительному развитию которого способствовали те преобразования, которые происходили в экосистеме Азовского моря в современный период. Это прежде всего оптимальный для биопродуктивности уровень солености и положительная аномалия температуры.

Резкое снижение минерального азота, в частности нитратов в Таганрогском заливе, явилось отражением особенностей современной структуры первичных биотических уровней, доминирующее развитие азотпоглощающего водорослевого комплекса (зеленых и синезеленых).

Проявлением активного развития фитопланктона явился существенный рост хлорофилла «а» в морских водах, содержание которого возросло от 3,8 (собственно море) и 12,6 мкг/л (Таганрогский залив) в 1990 г. до 10 и 35 мкг/л соответственно за период 2007–2011 гг.

Невысокие уровни содержания минеральных форм азота обусловлены не только интенсивностью потребления их фитопланктоном, но и, в первую очередь, снижением стока Дона в Азовское море.

Для сравнения укажем, что в условиях естественного режима моря в весенний период с водами Дона поступало около 70 % годового количества биогенных веществ, а в современный период – лишь не более 45 %, в маловодные годы весеннее поступление их слабо выражено.

В соответствии с низкой величиной водности Дона в пределах 4,58–6,50 км^3 в весенний период (2007–2011 гг.) содержание биогенных веществ существенно снижалось, по сравнению с 1981, 2005–2006 гг., отличающимися повышенным весенним стоком от 9,8 до 12,4 км^3.

Концентрация минерального азота в многоводные годы в среднем достигала 0,30 мгN/л, фосфатов – 15–24 мкгР/л, кремнекислоты – 1,54–2,00 мг/л, в маловодные их содержание уменьшалось до 0,01–0,05 мгN/л; 5–7 мкгР/л; 0,02–1,30 мг/л соответственно.

В многолетней динамике содержания биогенных веществ произошли изменения в соотношении составляющих этих веществ. На фоне резкого снижения концентрации минерального азота существенно возросло среднегодовое содержание фосфатов: в Таганрогском заливе почти в 2 раза от 13 мкгР/л (1980–1990 гг.) до 22 и 23 в последующие годы (1991–2000 и 2001–2010 гг.), в собственно море в 1,4 раза (от 9 до 13 мкгР/л) соответственно. При этом наибольший рост фосфатов оказался в Таганрогском заливе в летне-осенний период, а собственно в море – летом.

Показательно, что резкое увеличение содержания фосфатов в Таганрогском заливе имело однонаправленный характер с развитием синезеленых водорослей, содержание которых достигало более 70 % от обшей биомассы фитопланктона.

Влияние синезеленых водорослей на избыток фосфатов в Таганрогском заливе обусловлено их свойством в процессе своей жизнедеятельности возвращать часть потребленного минерального фосфора в водную среду.

Исследование зависимости средней концентрации фосфатов от биомассы синезеленых в летне-осенний период подтверждается уравнением: $y = 3{,}92 + 0{,}32x$ ($r = 0{,}81$, $p = 0{,}0000007$), где y – средняя концентрация фосфатов в Таганрогском заливе, мкгР/л; x – доля синезеленых в биомассе фитопланктона, %.

Собственно в море решающим фактором, увеличивающим содержание фосфатов, явились процессы перехода фосфатов из донных отложений в воду при развитии летом в них восстановительных условий, в связи с часто возникающим аномальным режимом кислорода в придонном горизонте.

Аналитическое выражение взаимосвязи средней концентрации фосфатов и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в поверхностном слое донных отложений представляется уравнением: $y = 58 – 0{,}68x$ ($r = –0{,}84$, $p = 0{,}00005$), где y – средняя концентрация фосфатов в собственно море, мкгР/л; x – ОВП, мВ.

Корреляционый анализ показал, что увеличение содержания фосфатов собственно в море находилось в обратной зависимости от ОВП поверхностного слоя донных отложений.

Другим аспектом резкого увеличения в альгологическом сообществе зеленых и синезеленых видов фитопланктона, утилизирующих кремний в незначительной степени, явилось возрастание уровня кремнекислоты в Таганрогском заливе. В современных условиях концентрация ее увеличилась от 1,03 (80-е гг.) и 1,06 (90-е гг.) до 1630 мгSi/л (2001–2011 гг.). В отличие от Таганрогского залива в собственно море, по осредненным оценкам, в содержании кремния за рассматриваемые периоды заметных изменений не выявлено: от 0,57 мг/л (80-е гг.) до 0,57 и 0,53 мг/л соответственно в 90-е и в 2001–2011 гг.

Отмеченная разнонаправленность изменений содержания минеральных форм биогенных элементов (N, P, Si) позволяет судить о недостаточной обеспеченности фитопланктона соединениями азота в 2001–2011 гг.

Недостаток питания минеральными компонентами азота компенсировался его органическими соединениями и фиксацией атмосферного азота при развитии синезеленых водорослей.

Действительно, тенденция к повышению органического азота ($N_{орг}$) проявилась в период 1998–2011 гг. По осредненным показателям, концентрация $N_{орг}$ увеличилась примерно на 20 % в море и на 30 % в Таганрогском заливе относительно предшествующего десятилетия.

Оценивая тенденцию изменений биогенной основы продуктивности за период 1980–2011 гг., следует особо остановиться на влиянии биологического загрязнения в результате массированного вторжения чужеродного хищного зоопланктера-гребневика мнемиопсиса в Азовское море. Регулярное вселение и развитие популяции мнемиопсиса, начавшееся еще в 1988 г., на фоне продолжающегося опреснения моря и увеличения теплозапаса в морских водах, усилило процесс регенерации биогенных веществ, адекватным откликом которого явилось повышение степени евтрофирования моря.

Высокий уровень первичного продуцирования органического вещества обусловлен как указанными климатическими изменениями, так и ускорением оборачиваемости органического вещества за счет усиления метаболических процессов в результате прижизненных и посмертных выделений гребневика.

Действительно, за весь «гребневиковый период» (1988–2011 гг.) оборачиваемость органического вещества превысила 7 циклов/год по сравнению с 3 циклами/год в предшествующий период и определила синхронный рост первичного продуцирования (ПП).

Первичная продукция органического вещества в последнее двадцатипятилетие (1988–2011 гг.) существенно изменялась, составляя 20–35 млн т $C_{орг}$/год (в среднем около 25 млн т $C_{орг}$/год), что почти вдвое превышает значения предшествующего периода (1970–1987 гг.), характеризующегося интервалом колебаний 6–18 при средней величине 13 млн т $C_{орг}$/год.

Зависимость изменений первичной продукции (ПП) за весь период наблюдений (1960–2011 гг.) от солености (S‰) и температуры (t^o) с высокой достоверностью (R = 0,89; F = 5) описывается следующим уравнением: ПП = –84 – 2,3 S ‰ + 5,3 t^o.

Таблица 1

Расчетные данные первичной продукции при изменениях солености и температуры воды, млн т $C_{орг}$/год

t, °C	S, ‰				
	13	12	11	10	9
22	3	5	7	10	
23	8	10	13	15	
24	14	16	18	20	
25		21	23	26	
26			28	31	33

В табл. 1 представлены результаты расчетов первичной продукции в диапазоне солености 9–13 ‰ и температуры воды летом 22–27 °С. Полученные результаты позволили констатировать, что снижение солености на 1 ‰ и повышение температуры воды на 1 °С повлекли за собой увеличение темпов новообразования органического вещества на 7–8 млн т $C_{орг}$/год.

Установленное регрессионное уравнение может быть использовано для прогноза первичной продукции при различных тенденциях одновременных изменений солености и температуры.

Кроме того, при массовом развитии гребневика в результате деформации пищевых взаимоотношений фитопланктон – зоопланктон в морской воде отмечалось накопление органического вещества, что нашло отражение в увеличении растворенного органического углерода ($C_{орг}$), концентрация которого, по имеющимся в нашем распоряжении осредненным оценкам, в 2001–2008 гг. колебалась в воде в пределах 7,5–9,4 мг/л и в среднем была на 50 % выше показателей 60-х гг.

Органическая взвесь в морских водах преимущественно автохтонного происхождения служит источником поступления органического вещества в донные отложения.

Органическое вещество (ОВ) морских донных осадков с позиций исследований биопродукционного потенциала морских акваторий представляет собой важнейший экологический показатель, определяющий трофическую основу развития донных сообществ и условия их обитания.

Межгодовая динамика содержания ОВ в донных отложениях Азовского моря обусловлена, в первую очередь, изменениями первичной продукции. В табл. 2 представлены межгодовые изменения содержания органических компонентов в донных отложениях по мере возрастания первичной продукции в различные периоды состояния моря.

При колебаниях первичной продукции около 29 млн т аккумуляция $C_{орг}$ была относительно невысокой, в среднем составляла 1,69 %, каротиноидов – 186 мкг/г.

Рост органических компонентов в донных отложениях наметился давно (в конце 80-х гг.), но наибольшее обогащение донных отложений прослеживалось в 2007–2011 гг.

Таблица 2

Динамика показателей органического вещества в донных отложениях при различной интенсивности продукционных процессов

Период	Первичная продукция, млн т $C_{орг}$/год	$C_{орг}$, %	мкг/г	
			Каротиноиды	Хлорофилл
1980–1987	14	1,70	185	37
1988–2010	25	2,04	200	29
2007–2010	29	2,45	312	54
2011	30	2,40	320	55

По осредненным оценкам, в последнее 5-летие содержание $C_{орг}$ составляло 2,45 %, каротиноидов 315 и хлорофилла 55 мкг/г, что на 44, 70 и 48 % превышало аналогичные оценки в 1980–1987 гг.

Обогащение донных осадков органическим веществом определило перестройку донных сообществ, в том числе увеличение функционального значения органофилов – брюхоногих моллюсков, ракообразных и фораминифер.

Избыток органического вещества позволяет предположить перенос центра тяжести бактериального окисления в донные отложения и в настоящее время приближает экосистему Азовского моря к новому состоянию равновесия при высоком содержании органического вещества в воде и донных отложениях.

ВЛИЯНИЯ СТОКА МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК НА ГИДРОХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНОВ ЧЕРНОГО МОРЯ (ПО МАТЕРИАЛАМ ПРИБРЕЖНЫХ ЭКСПЕДИЦИЙ ИО РАН)

П.Н. Маккавеев, А.А. Полухин, С.В. Степанова
Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва
e-mail: makkaveev55@mail.ru, aleanapol@gmail.com, s.stepanova87@gmail.com

Речной сток – это один из основных источников поступления в море взвешенного и растворенного вещества, в том числе биогенных веществ, а также нередко антропогенных продуктов. Эти факторы оказывают влияние на функционирование биологических сообществ в приустьевых районах моря. Кроме того, зоны взаимодействия морских и речных вод – это наиболее динамичные и сложные участки прибрежной зоны.

Долгое время основное внимание при изучении стока рек, впадающих в Черное море, было сосредоточено на устьевых областях крупных рек, таких как Дунай, Днепр и др. Многочисленные реки малых и средних размеров не были изучены в достаточной мере, особенно это касается гидрохимии их устьевых районов. Во многом недостаточное внимание средним и малым рекам было связано с методическими проблемами, в частности, несоответствием дискретности наблюдений с масштабами изучаемых природных объектов. Но именно малые и средние реки в основном характеризуют материковый сток на российском побережье Черного моря. Общий среднемноголетний объем стока в Черное море с территории России – около 7 км^3 в год [Джаошвили, 2003]. Этот сток составляет лишь 2 % от суммарного пресноводного стока в море. Хотя этот сток, являясь относительно незначительным компонентом водного баланса для моря в целом, может оказывать заметное влияние на гидрофизические и гидрохимические свойства в системе суша – море в масштабах российского черноморского шельфа. Кроме того, именно сток малых и средних рек определяет экологическую обстановку в очень важных рекреационных районах российского побережья Черного моря.

Начиная с 2006 г., лабораторией биогидрохимии и лабораторией взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО РАН) ежегодно проводятся прибрежно-морские экспедиции, направленные на изучение приустьевых областей малых и средних российских рек Черного моря (рис. 1).

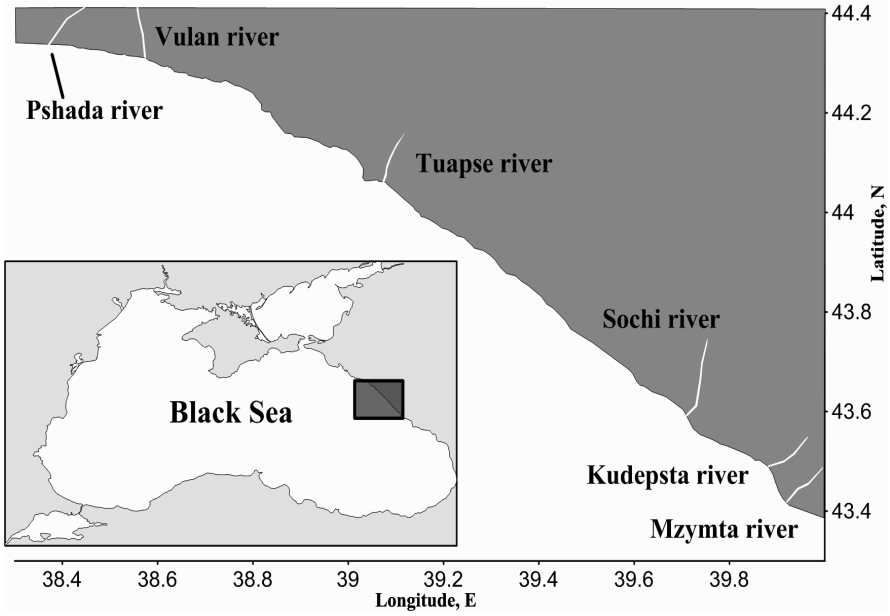


Рис. 1. Район работ по исследованию стока малых рек ИО РАН (2006–2011 гг.)

Основные цели работ:

1. Оценка влияния стока малых и средних рек на гидрохимическую структуру прибрежных районов Черного моря.

2. Отработка методов мезо- и микромасштабных исследований гидрохимической структуры прибрежных районов.

Измерения организовывались в форме однодневных выходов, во время которых проводился комплекс гидрофизических, гидрооптических и гидробиологических работ и отбирались пробы воды. В лаборатории, развернутой на берегу, определись величины pH и общей щелочности, содержание растворенного неорганического фосфора и кремния, азота в нитратной и нитритной формах, растворенного кислорода. Собирались пробы для последующего определения растворенных и взвешенных форм металлов.

Из-за небольших размеров исследуемых объектов не было эффективным применение стандартной океанографической методики, опирающейся на сетку гидрологических станций. Была разработана схема работ с применением проточной системы и непрерывной регистрацией содержания кислорода, величины pH, температуры и солености. Это обеспечивает высокую дискретность наблюдений и позволяет фиксировать пространственные неоднородности распределения гидрохимических параметров с характерными размерами в первые десятки метров по горизонтали. Отбор проб для полного химического анализа в береговой лаборатории проводился не по заранее намеченной сетке, а в наиболее «интересных» местах, где отмечались сильные изменения или экстремумы регистрируемых величин. Также во время работ отбирались пробы воды из рек и более мелких водотоков.

Такая методика исследования, основанная на увеличении дискретности измерений необходимых параметров, открывает возможность перейти на абсолютно новый уровень исследований, увеличить масштаб и углубиться в понимание формирования структуры поверхностной водной массы, а также процессов, происходящих в шельфовой зоне черноморского побережья России.

Проанализировав результаты проделанной работы на основании прибрежно-морских экспедиций Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН в 2006–2011 гг., а также данных предыдущих исследований, можно сделать следующие выводы:

Воздействие материкового стока, даже при небольших объемах вод, выносимых реками, отчетливо проявляется в изменении гидрохимической структуры прибрежных вод. Влияние рек (по гидро-

химическим характеристикам поверхностных вод) прослеживается на расстоянии от 3 до 5 км и более от устья рек. Хотя влияние речного стока на гидрохимическую структуру прибрежных вод сказывается на величинах всех измеряемых параметров, наиболее чувствительными индикаторами распространения речного стока являются величины общей щелочности и растворенного кремния.

Результаты непрерывных записей содержания растворенного кислорода и величины pH показали, что для устьевых областей практически всех исследованных рек наблюдается повышение содержания растворенного кислорода и величины pH, что свидетельствует о том, что в приустьевых участках рек существуют области с относительно высокой биологической продуктивностью вод. Существование этих зон обусловлено поступлением биогенных веществ с речными водами. Однако под влиянием динамических факторов эта область на некоторое время может исчезать. По результатам наблюдений, зона повышенной биологической активности находится на расстоянии 0,5–2 км от устья реки.

Последние три года исследования проводились в районе Большого Сочи на полигоне в прибрежной зоне между устьевыми областями рек Кудепста и Мзымта (рис. 2).

Полигон в районе Большого Сочи оказался наиболее интересным объектом. Во-первых, этот район подвержен очень сильному антропогенному воздействию из-за поступления бытовых и техногенных сточных вод Сочинской агломерации. Во-вторых, две основные реки, впадающие в море, – Кудепста и Мзымта – значительно отличаются по своему составу, что дает возможность проследить распространение стока каждой отдельной реки и оценить их относительный вклад в формирование состава поверхностных вод [Kostyleva et al., 2011].

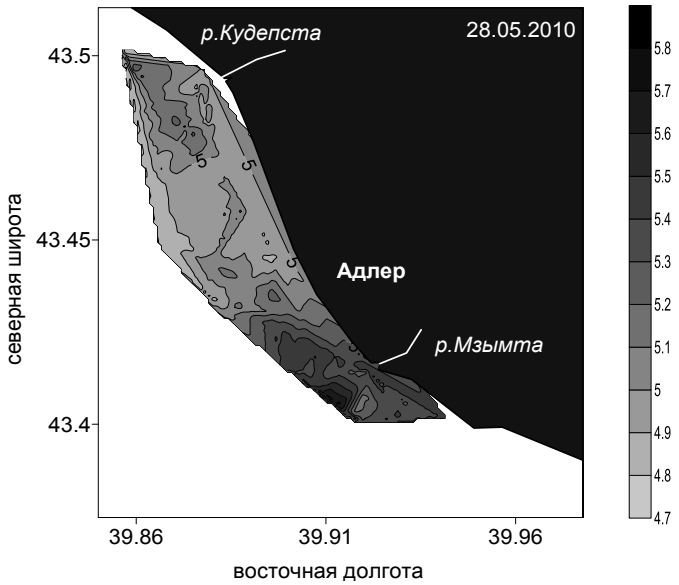


Рис. 2. Распределение растворенного кислорода в поверхностных водах по результатам определения в проточной ячейке

Для расчета доли отдельных рек в формировании поверхностных вод была применена методика, предложенная в работе [Власова и др., 2005]. Величина вклада рек рассчитывалась в предположении линейного перемешивания трех водных масс со значениями солености и общей щелочности, заданными по измерениям в устьях обеих рек и открытом море вдали от устьев. Вклад вод Мзымты составлял до 30 % в прибрежной полосе, вытянутой на северо-запад на 6–7 км. Вклад Кудепсты более локализован и прослеживается только западнее ее устья.

Комплексные экспедиции по проекту «Малые реки Черного моря» Института океанологии им. П.П. Ширшова дали представление о прибрежной зоне российского сектора Черного моря как о единой, тонко взаимосвязанной совокупности природных объектов и явлений, где изменение в одной части системы ведет к неизменному изменению всей системы в целом, в том числе естественных гидролого-гидрохимических и биологических процессов в зоне смешения речных и морских вод.

Литература

Власова Е.С., Маккавеев П.Н., Маккавеев А.П. Растворенный неорганический углерод в водах юго-восточной части Баренцева моря // Океанология. 2005. Т. 45, № 2. С. 217–223.

Джаошвили Ш.В. Реки Черного моря // Европейское агентство по охране окружающей среды. Технический отчет № 71. Тбилиси, 2003. 186 с.

Kostyleva A.V., Podymov O.I., Makkaveev P.N., Polukhin A.A. Influence of small rivers runoff on the hydrochemical structure of coastal waters of the north-eastern Black Sea // Coastal Engineering Practice 2011. ASCE 2011. P. 286–297.

СКОРОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В НАГУЛЬНО-ВЫРОСТНЫХ ВОДОЕМАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

Н.М. Лапина, Ю.А. Сергеенкова, Н.И. Торгунова
ФГУП «ВНИРО», Москва
e-mail: biochem@vniro.ru

Кизилташские лиманы – группа лагунных водоемов, расположенных в северо-восточной части Черного моря и являющихся единственными естественными нагульно-выростными водоемами в российской части Черного моря, где осуществляется пастбищное выращивание ценнейших промысловых рыб. Прежде всего, это черноморские кефали – сингиль, остронос, лобан и дальневосточная кефаль – пиленгас.

В состав Кизилташской группы входят изолированные от Черного моря широкой песчаной пересыпью лиманы: Кизилташский, Цокур и Бугаз (рис. 1). Площадь лиманов около 280 км^2, средняя глубина – 1,2 м. Прямая водообменная связь с Черным морем осуществляется периодически только в лимане Бугаз посредством Бугазского гирла, а с рекой Кубанью – пресноводным водоподающим магистральным каналом в Кизилташском лимане. Лиманы отделены друг от друга аккумулятивными перемычками и древним останцем. Настоящая система Кизилташских лиманов является сравнительно молодой солоноватоводной экосистемой, существующей около 60 лет. Поэтому все воздействия на нее могут вызвать необратимые изменения как в ее абиотической, так и биотической составляющей.

Для понимания процессов, происходящих в нагульно-выростных водоемах, необходимо проведение комплексных гидролого-биогидрохимических исследований. Эти процессы зависят от целого ряда факторов, и они являются основой формирования биопродуктивности. Такие исследования диктуются необходимостью оценки ресурсных и воспроизводственных возможностей лиманов для содержания и выращивания в них ценных пород рыб и промысловых беспозвоночных. С лета 2010 г. сотрудниками отдела экологических основ изучения биопродуктивности гидросферы ВНИРО начат экологический мониторинг черноморских лиманов – перспективных водоемов для марикультуры.

На данный момент проведено 5 комплексных съемок лиманов: летом и осенью 2010 г. были выполнены наблюдения на 16 станциях, а весной, летом и осенью 2011 г. – на 21 станции (рис. 1).

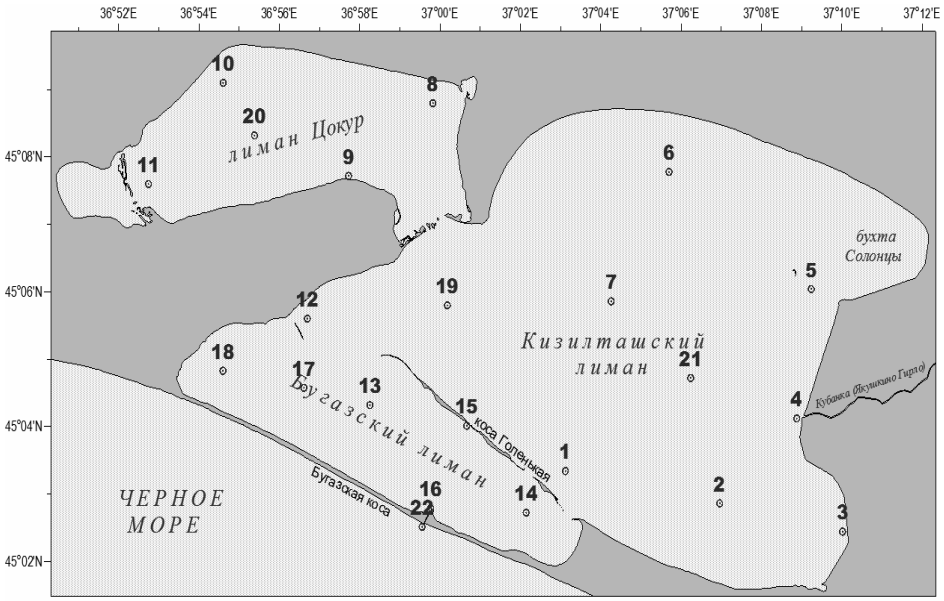


Рис. 1. Схема Кизилташских лиманов и комплексных станций 2010–2011 гг.

Полученные результаты показали, что небольшая глубина лиманов (в среднем 1,2 м) обусловливает практически повсеместное перемешивание воды от поверхности до дна. Летом (июль) водная толща прогревается до температуры 27–28 °С, которая снижается осенью (сентябрь – октябрь) на 10 °С (до ~17 °С) в лиманах Кизилташском и Цокур и менее значительно (до ~22–24 °С) в лимане Бугаз благодаря связи с Черным морем посредством гирла.

Соленость, претерпевшая на протяжении существования лиманов значительные колебания – от заметного опреснения до гиперосолонения, в настоящее время приблизилась по своей величине к черноморской и в зависимости от сезона изменяется в среднем от 12 до 16 ‰, что является оптимальной для жизнедеятельности рыбы, приходящей на нагул и нерест. Распреснение было отмечено в районе влияния пресных вод, поступающих в Кизилташский лиман из р. Кубани через магистральный водоподающий канал (ст. 4).

Вся толща воды лиманов и весной, и летом, и осенью хорошо аэрирована (концентрация кислорода не менее 4,5 мл/л), что создает благоприятные условия для жизнедеятельности рыбы и кормовых организмов.

Растворенный и взвешенный органический углерод (РОУ и ВОУ, соответственно) являются основными показателями концентраций растворенного и взвешенного органического вещества (ОВ), соответственно, по их величинам можно оценить запасы ОВ и потенциальную величину биологической продуктивности водной экосистемы. Для всех лиманов следует отметить не только межсезонную, но и довольно значительную межгодовую изменчивость содержания РОУ. Наибольшие величины РОУ наблюдаются летом и осенью, а наименьшие – весной. Самые большие колебания концентраций происходят в Бугазском лимане в районе непосредственного водообмена с Черным морем и в Кизилташском лимане в районе проникновения вод р. Кубани.

Несмотря на мелководность и довольно значительное перемешивание, в составе ОВ лиманов содержится незначительное количество ВОВ, не превышающее 7 %. Следует отметить, что межгодовая изменчивость концентраций ВОУ во всех лиманах меньше, чем межсезонная. В отличие от РОУ, наибольшие концентрации ВОУ характерны для весны и осени. Исключение составляет Кизилташский лиман, ОВ которого в районе впадения пресных вод обогащено ВОВ.

Пространственно-временные изменения концентраций основных биохимических компонентов РОВ и ВОВ, а также их соотношений в большой степени зависят от биологической активности автотрофных и гетеротрофных микрообитателей этих экосистем. Преобразования ОВ осуществляются главные образом с помощью ферментов – белковых катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и специфичностью. Ферменты катализируют специфические реакции, идущие в популяциях планктона и во фракции взвеси (микропланктон и ферменты, сорбированные на детрите). Измерение активности соответствующих ферментов катаболизма во взвеси дает возможность сравнить скорости и пути преобразования ОВ, скорости регенерации биогенных элементов и их оборачиваемость в продукционно-деструкционном цикле, а также оценить полноту использования вещества и энергии в метаболизме экосистем нагульно-выростных водоемов.

Для оценки скоростей трансформации ОВ в метаболизме лиманных экосистем измеряли активность двух гидролитических ферментов – фосфатазы и протеазы, а также активность окислительно-восстановительных ферментов электрон-транспортной системы (ЭТС). Активность всех вышеуказанных ферментов измеряли при температуре in situ спектрофотометрическими методами, которые подробно описаны в Руководстве по современным биохимическим методам исследования водных экосистем (издательство ВНИРО, 2004 г.).

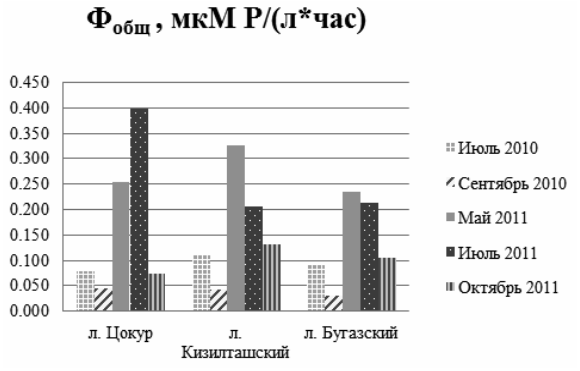
Скорость отщепления минерального фосфата от фосфорорганических соединений в фотическом слое в основном определяется уровнем минерального фосфора в среде, недостаток которого индуцирует гидролитический фермент щелочную фосфатазу в клетках фито- и бактериопланктона. Значения удельной ($Ф_{уд}$) и общей активности ($Ф_{общ}$) использовали для характеристики щелочной фосфатазы. $Ф_{уд}$ показывает, какое количество фосфора, мкМ, отщепляется за 1 час в расчете на 1 мг белка

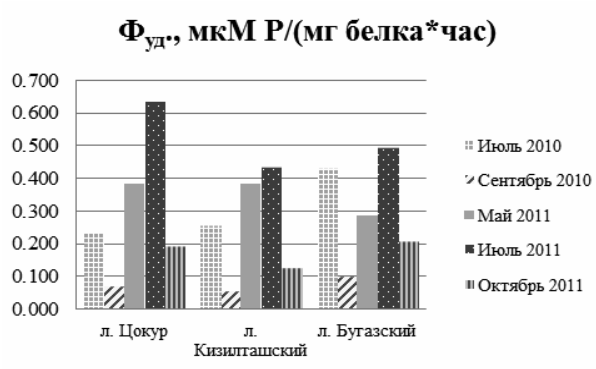
взвеси. $Ф_{общ}$ определяет количество фосфора, мкМ, минерализованного фракцией взвеси в 1 л исследуемой воды за 1 час.

В Бугазском и Кизилташском лиманах прослеживается четко выраженная сезонная изменчивость, которая проявляется в уменьшении активности $Ф_{общ}$ от весны к осени, в то время как в лимане Цокур эта закономерность не соблюдалась.

Во всех лиманах максимальное значение $Ф_{уд}$ наблюдалось в летний период с последующим уменьшением в осенний период. Значения $Ф_{общ}$ и $Ф_{уд}$ не подвержены не только межсезонной, но и значительной межгодовой изменчивости.

По измеренным концентрациям органического фосфора ($Р_{орг}$) и активности $Ф_{общ}$ было рассчитано время оборота фосфатов. Рециклинг фосфатов минимален весной. В этот сезон средние значения времени оборота фосфатов ($Т_ф$) по всем лиманам не превышали 9 часов. Увеличение $Т_ф$ от весны к осени связано с затуханием первичного продуцирования и, как следствие, с меньшей потребностью экосистемы в неорганическом фосфоре (рис. 2).





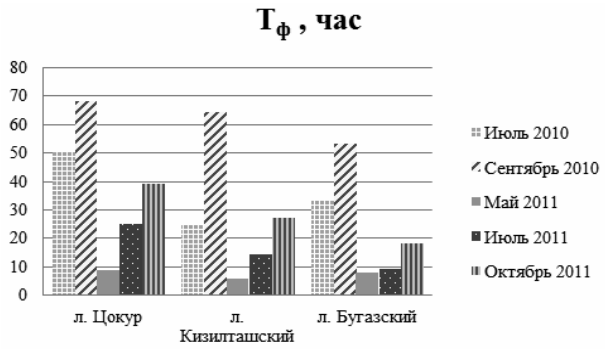


Рис. 2. Активность фосфатазы и рециклинг фосфатов

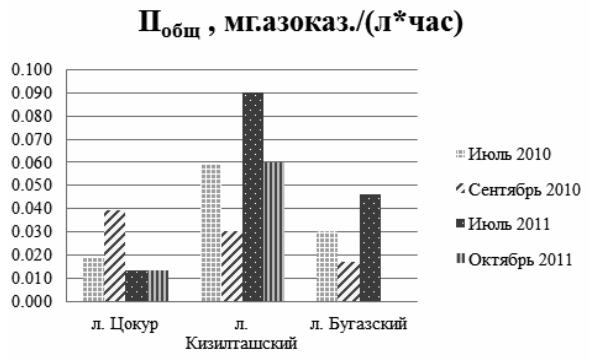
Ключевую роль в регенерации минерального азота из азотсодержащих ОВ в водных экосистемах играют протеазы, катализирующие процессы расщепления сложных белков и полипептидов до олигопептидов и аминокислот. Протеолитическую активность определяли по азоказеину и характеризовали удельной ($П_{уд}$) и общей ($П_{общ}$) активностью. $П_{уд}$ показывает, какое количество азоказеина, мг, расщепляется за 1 час в расчете на 1 мг белка во взвеси. $П_{общ}$ показывает, какое количество азоказеина, мг, расщепляется за 1 ч в 1 л исследуемой воды.

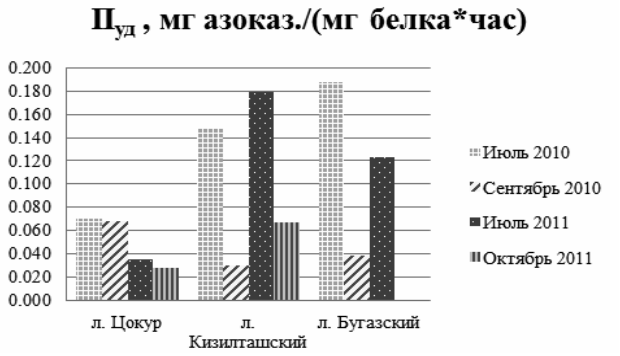
Для $П_{уд}$ и $П_{общ}$ всех лиманов характерна большая межгодовая изменчивость, которая намного превосходит сезонную, но в основном уменьшается от лета к осени.

Время оборота белка ($Т_б$) в лиманах также увеличивается от лета к осени (рис. 3).

Дыхательную активность гетеротрофов отражают ферменты элетрон-транспортной системы (ЭТС). Значение удельной активности ферментов ЭТС ($ЭТС_{уд}$) показывает количество кислорода (O_2), мкл, поглощаемого за 1 час на 1 мг белка, а значение общей активности ферментов ЭТС ($ЭТС_{общ}$) – количество O_2, мкл, потребляемого за 1 час в 1 л исследуемой воды.

Скорости окислительно-восстановительных ферментов ($ЭТС_{общ}$ и $ЭТС_{уд}$) во всех лиманах имеют четко выраженную закономерность повышения значений от весны к лету с последующим снижением в осенний период, что в основном связано с летней максимальной температурой воды.





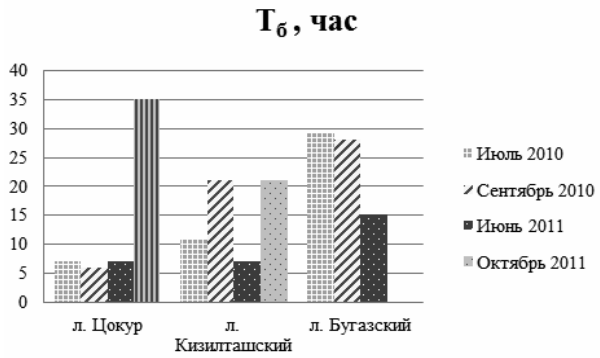
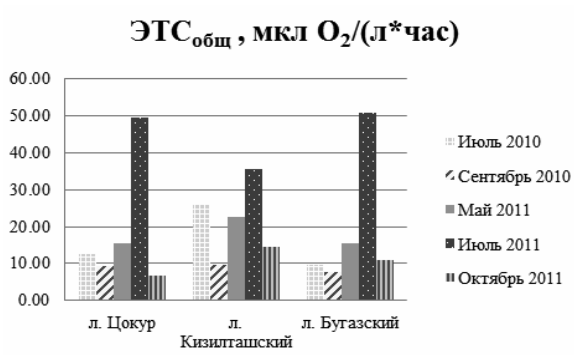


Рис. 3. Активность протеазы и время оборота белка

Максимальные скорости отмечены в Бугазском лимане, имеющем непосредственную связь с Черным морем, летом 2011 г. Так, интенсивность окисления летом и осенью изменялась в 5 раз. Время оборота ОВ ($T_{ОВ}$) во всех лиманах минимально летом и максимально осенью (рис. 4).



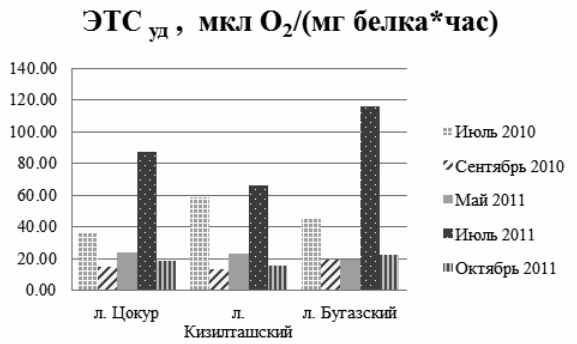


Рис. 4. Активность ферментов ЭТС и время оборота органического вещества

Таким образом, активность гидролитических и окислительно-восстановительных ферментов ЭТС в экосистемах всех лиманов, несмотря на высокое содержание ОВ в их водах и на их мелководность, довольно большая, что способствует интенсивным процессам деструкции ОВ и, следовательно, практическому отсутствию здесь заморных явлений.

АНАЛИЗ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ ТАТАРСКОГО ПРОЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ) С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.В. Леонов[1], В.М. Пищальник[2], О.В. Чичерина[1]
[1] Институт океанологии РАН, Москва
e-mail: leonov@ocean.ru
[2] Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск
e-mail: vpishchalnik@rambler.ru

В методологическом плане данное исследование не имеет аналогов, так как в нем использовано три электронных инструмента для изучения океанографического режима Татарского прол. С помощью ГИС «Сахалинский шельф» был восстановлен годовой ход гидролого-гидрохимических параметров морской среды на стандартных горизонтах на сети океанографических станций в фиксированных географических координатах. Адаптированная версия океанической модели Бергенского университета была применена для восстановления пространственно-временно́го распределения температуры (T_w), солености (S_w) морской воды, расчетов плотности и интенсивности циркуляции водных масс, а также параметров водообмена пролива с соседними акваториями (с юга и севера) и между выделенными районами 1–3 внутри пролива (1 – северный; 2 – юго-западный; 3 – юго-восточный). Гидроэкологическая CNPSi-модель применялась затем для оценки внутригодовой динамики концентраций биогенных веществ (БВ) и нефтяных углеводородов (НУ), биомасс, биогидрохимической активности и биопродуктивности микроорганизмов (бактерии – гетеротрофные и НУ-окисляющие, три группы фито- и две группы зоопланктона), участвующих в трансформации веществ, а также внутренних их потоков, определяемых активностью микроорганизмов и внешней нагрузкой на морскую экосистему. В результате анализа расчетных данных выявлены новые черты циркуляции вод пролива (в том числе и для зимнего периода), впервые проанализирован режим переноса веществ через внешние границы пролива и внутри него и оценены значения биопродуктивности гидробионтов, определяемые комплексом океанологических условий.

Результаты анализа и моделирования изменения абиотических факторов среды. Использование методологии восстановления термохалинных полей с помощью двух электронных инструментов (ГИС «Сахалинский шельф» и БОМ) впервые позволило замкнуть годовой цикл T_w и S_w на стандартных горизонтах в Татарском прол. к югу от 50° с.ш., корректно воспроизвести их сезонный ход и пространственно-временно́е распределение с учетом циркуляции вод и рельефа дна.

Анализ пространственно-временно́й изменчивости полей T_w показал, что скорости прогрева поверхностных вод северной части пролива в среднем на 25 % выше, чем южной. Поэтому максимум T_w, несмотря на значительную меридиональную протяженность пролива, на всей его акватории наступает практически одновременно (30 августа ± 2 сут). Максимальный прогрев прибрежных вод при более интенсивном перемешивании на мелководье наступает на 12–14 сут раньше, чем в открытом море. В северной части пролива доминирующая роль в прогреве отводится радиационному балансу, а в южной – адвекции тепла Цусимским течением. В районе 3 в поверхностном слое T_w в среднем на 1–2 °С выше, чем в других районах. В отличие от максимума, наступление минимума T_w в разных районах по времени растянуто более чем на месяц (от 26 февраля до 28 марта). Асимметрия годового хода T_w на средних океанографических станциях свидетельствует о том, что накопление тепла в поверхностных слоях происходит медленнее, чем его отдача в атмосферу.

Анализ пространственно-временно́й изменчивости полей S_w показал, что в районе 1 (как и на всей акватории пролива) в годовом ходе S_w отчетливо выделяются зимний максимум (конец марта) и осенний минимум (конец октября – начало ноября), обусловленный сбросом в пролив амурских вод (понижение S_w на поверхности в среднем составляет 4 ‰). В южной половине пролива (районы 2 и 3) эффект опреснения морских вод, обусловленный поступлением больших объемов амурских вод в октябре – ноябре, практически не проявляется. В юго-западной части пролива (район 2) летний минимум S_w и заметное опреснение вод до горизонта 50 м наблюдаются при активизации Лиманского (Шренка) течения в августе. В юго-восточной части пролива (район 3) минимум S_w в июле объясняется максимальным распреснением верхних слоев воды в Японском море в целом под влиянием атмосферных осадков.

По особенностям пространственно-временно́го распределения S_w в Татарском прол. можно выделить два типа циркуляции вод – летний и зимний и, соответственно, два периода ее перестройки. Переход от зимнего к летнему типу происходит медленно (с марта по май). Летняя циркуляция вод осуществляется с июня по сентябрь. Осенняя перестройка в октябре происходит приблизительно в два раза быстрее, чему способствует вторжение в пролив амурских вод. Зимняя циркуляция вод сохраняется с ноября по февраль. Смена типов циркуляции вод в Татарском прол. обусловлена общими колебаниями интенсивности Цусимского течения.

Двухслойная вертикальная стратификация движения вод отчетливо проявляется в Татарском прол. в течение всего года. Граница между слоями в северной и южной частях пролива располагается на глубинах 30–50 м и 150–300 м соответственно. Наиболее существенная перестройка горизонтальной циркуляции вод характерна для северной части пролива: в холодную половину года здесь в верхнем слое движение вод имеет антициклоническую направленность с горизонтальными скоростями ~0,1–0,2 см/с (в середине зимы, возможно, распространяется до дна), а в придонных слоях – циклоническую. В теплую половину года направление циркуляции вод в слоях изменяется на противоположное. В южной глубоководной части пролива смены направления движения вод в слоях не происходит. Для верхнего слоя характерна общая циклоническая, а для нижнего – антициклоническая направленность циркуляции вод.

Наибольшие значения меридиональных составляющих скоростей наблюдаются в зоне Цусимского течения в августе (5,5 см/с). Максимальные скорости вертикальных движений вод (восходящие – апвеллинг ($>15 \times 10^{-3}$ см/с) вдоль азиатского побережья к югу от м. Сюркум и нисходящие – даунвеллинг ($>15 \times 10^{-3}$ см/с) в районе м. Слепиковского) также характерны для теплого периода года. Причина образования апвеллинга вод – летний муссон, который создает устойчивый вдольбереговой поток ветра и формирует направленный от берега экмановский перенос вод в поверхностном слое и, как следствие, одностороннюю дивергенцию вод в узкой прибрежной зоне. Области постоянного подъема вод (обусловленные рельефом дна) наблюдаются в районе о. Монерон, а также в центральной части пролива на траверзе м. Ламанон, где заканчивается глубоководный желоб.

Северная ветвь Цусимского течения, входящая в Татарский прол., генетически связана с Приморским течением. Нахождение основной струи Приморского течения в теплый период в подповерхностных горизонтах – следствие опускания основной струи цусимских вод в районе м. Слепиковского. В холодный сезон скорости Приморского течения в зоне опускания вод снижаются в 2–3 раза, поэтому основная его струя четко проявляется в поверхностных слоях.

Заток охотоморских вод в Татарский прол. осуществляется вдоль юго-западного побережья п-ова Крильон. Максимальное развитие его наблюдается в феврале, когда он занимает >2/3 площади пролива между островами Сахалин и Монерон и имеет характерные скорости 0,5–1,5 см/с.

При значительных расходах воды в вершине устьевой области Амура летом через узкий прол. Невельского вся масса амурской воды пройти не может, поэтому значительная ее доля следует в Сахалинский зал. через более широкую северную часть Амурского лимана. Зимой объем речного стока уменьшается в ~15 раз. Вместе с тем данные моделирования показывают, что в течение года результирующий расход вод через северную границу Татарского прол. осуществляется преимущественно с севера на юг и составляет в декабре – марте 0,1–12,7 (среднее 4), а в мае – сентябре – 27,3–128,1 (среднее 77,7) км^3/мес.

Результаты по моделированию динамики БВ и биомасс микроорганизмов. Данные об объемах вод в различных частях пролива и количество поступающих в них БВ использованы в качестве исходных данных для расчетов. Моделирование с помощью ГИС «Сахалинский шельф» состояния морской среды на CNPSi-модели и расчеты на БОМ параметров водообмена на границах выделенных районов показало, что общий вынос реками в районе устья р. Амур взвешенного вещества гораздо выше, чем растворенного. Амур выносит 50 % взвеси дальневосточных морей России. При выходе амурских вод в Сахалинский зал. содержание взвеси уменьшается в 3,5 раза, при выходе в Татарский прол. – в 10 раз. В целом невелик привнос БВ в морскую среду из таких источников, как речными водами, поступающими в пролив с сахалинского берега, и с атмосферными осадками.

Районы 1–3 существенно отличаются по условиям обеспечения морской среды БВ, что приводит к различиям изменений концентраций БВ. Концентрация DIP и DISi в начале года растет в районе 3, а в районах 1 и 2 их содержание практически неизменно, так как зависит от содержания минеральных форм N, которые являются лимитантами развития водорослей. Расчетные концентрации DOP в водах дальневосточных морей выше, чем в морях североатлантического бассейна. От этого показателя зависит биопродуктивность морской среды. Содержание растворенного O_2 зимой высокое. С началом весны оно снижается. Наименьшее содержание O_2 приходится в районе 1 на середину сентября, а в районе 3 – на начало сентября.

Характерные сезонные максимумы в развитии биомасс микроорганизмов (в единицах C, Si, N и P) формируются в районах 1–3 в разные сроки. Их значения отличаются и могут смещаться во времени (в зависимости от района и от элемента, в котором выражена биомасса). Первый максимум биомасс формируется к началу весны (определяется, в основном, условиями прогрева водной среды), а второй – в конце лета – начале осени (образуется вследствие круговорота БВ).

Развитие биомасс микроорганизмов (гетеротрофных бактерий, B_1, трех групп фитопланктона, F_1, F_2, F_3, и двух групп зоопланктона, Z_1 и Z_2) охарактеризовано вычисленными (на основе внутренних потоков веществ) ежемесячными и годовыми значениями их продукции в единицах C, Si, N, P. В районах 1–3 отношение годовой продукция в единицах N бактерий ($БП_{B1N}$) к первичной продукции ($\sum БП_{FN} = БП_{F1N} + БП_{F2N} + БП_{F3N}$) составляет соответственно 1,4 : 1, 0,9 : 1 и 1,3 : 1, а в единицах P ($БП_{B1P}/\sum БП_{FP}$) – 2,4 : 1, 2,2 : 1 и 2,8 : 1. Отношения значений в единицах N годовой первичной продукции ($\sum БП_{FN}$) к годовой продукции зоопланктона ($\sum БП_{ZN} = БП_{Z1} + БП_{Z2}$) составляют соответственно 0,75, 1,12 и 0,62, а в единицах P ($\sum БП_{FP}/\sum БП_{ZP}$) – 2,77, 3,92 и 1,42. Выявленные соотношения значений продукции микроорганизмов отражают отличия в воздействии факторов среды, условий формирования биогенной нагрузки и рециклинга БВ в исследованных районах Татарского прол.

В развитии биомасс фитопланктона в течение года наблюдаются два максимума продукции – весной (март – май) и осенью (октябрь – декабрь). В южной части моря они фиксируются раньше, а в северной (Татарский прол.) позже. Результаты моделирования подтвердили эти факты.

Вычисленные для отдельных месяцев и в целом за год на основе потоков веществ значения $БП_{F1}$, $БП_{F2}$ и $БП_{F3}$ совпадают с имеющимися в литературе оценками. Пересчитанные в единицы C значения $БП_{\sum F}$ для районов 1–3 в мае составляют 2,0741, 0,5471 и 0,2113 г C/(м^2·сутки) и для всего Татарского прол. – 2,8325 г C/(м^2·сутки), в июне – 0,7428, 0,4305 и 0,2442 г C/(м^2·сутки), в октябре – ноябре – 0,385, 0,106 и 1,800 г C/(м^2·сутки), что в целом соответствует экспериментальным оценкам. Соответствие вычисленных по внутренним потокам БВ значений $БП_{\sum F}$ с экспериментальными оценками является свидетельством надежного количественного воспроизведения моделью биогидрохимических взаимодействий компонентов, определяющих характерные свойства морской среды в данном районе Японского моря.

Результаты расчетов, характеризующие перенос биогенных веществ в проливе. На CNPSi-модели вычислялись изменения концентраций БВ, биомасс гидробионтов, а также для каждого месяца и за год потоки БВ, характеризующие перенос водными массами через внешние границы Татарского прол. и между выделенными в нем районами 1–3. Для характеристики интенсивности двустороннего горизонтального переноса БВ через внешние границы пролива, а также через границы районов 1–3 внутри пролива оценивался «чистый» результирующий перенос в виде разности между значениями привноса и выноса БВ через границы в Татарском прол. В каждом из выделенных районов 1–3 оценивалась на основе потоков БВ также интенсивность их переноса по вертикали (из верхнего слоя в нижний и наоборот).

Расчеты показали, что имеются различия в расположении БВ по их возрастанию в рядах, характеризующих их привнос и вынос через внешние границы пролива и границы районов 1–3. Последовательность расположения БВ меняется на левом фланге (наименьший перенос), на правом фланге она неизменна. В наименьшем количестве привносятся водными массами в течение года из соседних внешних акваторий DIP, PD, ND, NH_4 и DOP, а за счет переноса внутри пролива – NH_4, NO_3, PD и DOP.

Годовой привнос БВ через внешние границы наибольший в район 3, наименьший – в район 1. Большинство потерь за год приходится на мобильные компоненты (O_2, DOC и DISi). Меньше потерь

приходится на детритные фракции P и N, а также на NH_4, DIP и DOP. Значения годового «чистого» переноса БВ водными массами через внешние границы положительны для районов 1 и 2. Выносы в Японское море из района 3 большей части БВ в отдельные месяцы второй половины года более существенны, чем их привнос в первую половину года. Здесь имеет место отрицательный «чистый» перенос БВ.

Перенос БВ через границы районов в Татарском прол. характеризуется: наибольшими значениями выноса в район 2 и наименьшими – в районе 1 (отмечены в начале года и в конце осени – начале зимы). Основное количество БВ поступает в район 3 из района 2 (95 % «чистого» переноса приходится на июнь).

В районе 1 «чистый» перенос БВ положителен во все месяцы, за исключением периода январь – апрель. Основной поток переноса БВ в район 2 не создает условий для их накопления в водах пролива в течение года, за исключением значимого переноса в июне. В районе 3 перенос БВ может менять знак, но его количественные показатели, как правило, невелики (исключение – привнос БВ в июне из района 2).

Интенсивность вертикального переноса БВ имеет максимальные значения в районе 2, несколько меньше – в районе 1.

Результаты моделирования загрязнения вод пролива НУ и их последующей биотрансформации в морской среде. Нагрузка по НУ на районы 1–3 оценивалась в численных экспериментах на модели. Были подобраны такие значения скоростей поступления НУ в водную среду, при которых итоговое их содержание в конце лета – начале осени было в разных районах в пределах 1–4 ПДК, что характеризуется имеющимися в литературе наблюдениями.

Ежемесячное загрязнение морских вод по НУ в районе 1 со стоком Амура и в районах 2–3 за счет водообмена на юге с граничащими районами Японского моря невелико, учитывая низкие значения соотношений расход воды/объем воды в районах 1–3. Основное количество НУ поступает в поверхностный и подповерхностный слои соответственно при загрязнении вод отходами морского транспорта и при естественном выделении НУ из донных осадков в водную среду (по 0,762 г НУ/($м^3$ год), или 1332,83–1740,06 тыс. т НУ/год).

С начала года содержание НУ в водах районов 1–3 увеличивается от 0,05 мгНУ/л со скоростями $1{,}509\cdot10^{-3}$, $1{,}506\cdot10^{-3}$ и $1{,}174\cdot10^{-3}$ мгНУ/(л·сутки) соответственно до 200, 152 и 156 суток. К этому времени содержание НУ превышает значение ПДК в районах 1–3 соответственно в 6,4, 4,3 и 4,5 раза. Затем происходит снижение концентраций НУ в районах 1–3 соответственно до 0,111, 0,009 и 0,015 мгНУ/л (к 240, 202 и 189 суткам), после чего начинается формирование второго в году максимума концентраций НУ. В районах 1 и 2 он достигается к 269 и 262 суткам (соответственно – 0,142 и 0,101 мгНУ/л), а в районе 3 – на 293 сутки (0,258 мгНУ/л). К 308–346 суткам содержание НУ в районах 1–3 снижается до 5–6 мкгНУ/л, и до конца года оно остается таким низким в районе 3, а в районах 2 и 1 возрастает – соответственно до 0,0162 и 0,101 мгНУ/л.

Развитие биомасс НУ-окисляющих бактерий B_2 начинается в районе 3 со 118 суток, а в районах 1 и 2 соответственно на 43 и 19 суток позднее. В течение года в водах районов 1–3 образуется по два максимума биомасс бактерий B_2. Первый отмечается в указанных районах соответственно на 219, 190 и 173 сутки (0,0291, 0,0294 и 0,0517 мгС/л), а значения их удельной скорости роста $\tau_{B2} = 0{,}252$ $сут^{-1}$ свидетельствуют о высокой окислительной активности бактерий B_2. Образование второго максимума биомасс бактерий B_2 в районах 1–3 приходится соответственно на 286, 279 и 312 сутки (0,0436, 0,0272 и 0,0663 мгС/л). Повышенные значения τ_{B2} в районах 1–3 отмечаются на 10–14 суток раньше – соответственно на 276, 267 и 296 сутки (0,158, 0,115 и 0,213 $сутки^{-1}$). Окислительная активность бактерий B_2 при формировании их второго максимума в районах 1–2 и 3 характеризуется градациями «средняя» и «высокая» соответственно.

Значения потребления НУ (ПНУ) бактериями B_2 характеризуют их окислительную активность. Выявленные два повышенных значения ПНУ бактериями B_2 соответствуют по времени максимумам их биомасс в районах 1–3. В январе – апреле практически нет потребления НУ бактериями B_2 из-за низких T_w. В районе 1 основное ПНУ бактериями B_2 происходит в июле – ноябре, а в районах 2 и 3 – в

июне – декабре. В районах 1 и 2–3 при снижении биомассы бактерий B_2 соответственно в августе и в августе – сентябре выделяются периоды пониженной активности бактерий B_2 в отношении ПНУ.

Выделены тенденции изменения скорости ПНУ в зависимости от среднемесячных значений Tw в водах районов 1–3. Активность бактерий B_2 в зависимости от T_w возрастает только от мая к июлю – августу, к августу – сентябрю она снижается; затем к октябрю – ноябрю, когда T_w снижается, ПНУ возрастает и уменьшается к концу года при общем снижении T_w. Наибольшие скорости ПНУ бактериями B_2 получены для районов 1 (октябрь) и 3 (ноябрь – декабрь) (соответственно при T_w = 6,5 и 4,9–3,4 °С). В эти месяцы отмечены сравнительно высокие скорости поступления НУ в акватории 1 (0,093 мг НУ/(л·мес), или 0,003 мгНУ/(л·сутки)) и 3 (0,090–0,077 мгНУ/(л·мес), или 0,003–0,0025 мгНУ/(л·сутки)).

Наибольшее ПНУ бактериями B_2 в районе 1 приходится на октябрь (0,601 мгНУ/(л·мес), или $1{,}94\cdot10^{-2}$ мгНУ/(л·сутки)), в районе 2 – на июль и октябрь (0,297–0,337 мгНУ/(л·мес), или $9{,}58\cdot10^{-3}$ – $1{,}09\cdot10^{-2}$ мг НУ/(л·сутки)) и в районе 3 – на июнь, ноябрь и декабрь (0,572–0,945 мгНУ/(л·мес), или $(1{,}91–3{,}14)\cdot10^{-2}$ мгНУ/(л·сутки)). За год бактерии B_2 в районах 1–3 потребляют в поверхностном слое 1,379, 1,183 и 2,694 мгНУ/л, что соответствует средним скоростям $9{,}01\cdot10^{-3}$, $5{,}53\cdot10^{-3}$ и $1{,}26\cdot10^{-2}$ мгНУ/(л·сутки) (учитывая продолжительность активности B_2 в районах 1 и 2–3 – 5 и 7 месяцев, или 153 и 214 суток).

Значения БПК бактериями B_2 использованы в качестве дополнительного критерия их окислительной активности. Для океанографических условий Татарского прол. и заданного режима загрязнения его водной среды по НУ оцененное количество O_2, требуемое на окисление 1 мг НУ, составляет 2,815 мг O_2.

В исследованных районах Татарского прол. оцененные значения БП бактерий B_2 более чем на порядок ниже БП гетеротрофных бактерий B_1. Отмечено по два максимума значений БП бактерий B_2, которые приходятся в районе 1 на август и октябрь (0,603 и 1,179 гС/(м^3·мес) соответственно), в районе 2 – на июль и октябрь (0,591 и 0,677 г С/(м^3·мес) соответственно), в районе 3 – на июнь и ноябрь – декабрь (1,105 и 1,878–1,405 гС/(м^3·мес) соответственно).

ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ СЕЗОННУЮ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ И ФИТОПЛАНКТОНА В ПРИБРЕЖНЫХ ВОДАХ АМУРСКОГО ЗАЛИВА, ЯПОНСКОЕ МОРЕ

В.М. Шулькин[1], Т.Ю. Орлова[2]
[1] Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток
e-mail: shulkin@tig.dvo.ru
[2] Институт биологии моря ДВО РАН, Владивосток
e-mail: torlova06@mail.ru

Характерной особенностью прибрежно-морских вод является высокая изменчивость их свойств, в том числе химического состава. Именно данные об изменчивости концентрации химических элементов и соединений в природных водах являются основой наших суждений о биогеохимических процессах, происходящих в водных экосистемах и о степени антропогенной нагрузки.

Залив Петра Великого и особенно его северо-западная часть – Амурский залив – одна из наиболее изученных акваторий Японского моря. Определены закономерности пространственной изменчивости основных гидрохимических параметров, включая биогенные соединения, осенью, зимой и летом [Тищенко и др., 2011], том числе в паводки [Звалинский и др., 2008]. Обнаружена и охарактеризована летняя гипоксия в придонных водах центральной части Амурского залива, вызванная, вероятно, деструкцией биомассы планктона, синтезированного во время весенне-летнего цветения, в условиях повышенной мутности вод [Тищенко и др., 2011].

Значительно менее полны данные по сезонным и межгодовым вариациям химического состава вод залива Петра Великого, хотя важность характеристики временной изменчивости гидрохимических параметров очевидна. Априори сезонная изменчивость химического состава прибрежных вод

определяется, прежде всего, сезонностью поступления материала с суши, характерной для умеренных широт. Другим очевидным фактором, способным влиять на химический состав прибрежных вод, является жизнедеятельность планктона, характеризующаяся явной сезонной изменчивостью. Возможно также спорадическое влияние особых гидрометеорологических условий (штормов, ледостава). Таким образом, процессы, определяющие пространственную и сезонную изменчивость химического состава прибрежных вод, в принципе, одни и те же. Это дает возможность, используя данные по сезонной изменчивости концентрации в характерных точках, охарактеризовать главные процессы, контролирующие химический состав прибрежных вод всей исследуемой акватории.

Целью данной работы является характеристика факторов, определяющих сезонную изменчивость солености, содержания взвеси, ХПК, концентрации биогенных элементов (N, P, Si) и биомассы фитопланктона в прибрежных водах восточной части Амурского залива Японского моря. Особенностью Амурского залива является локализация в его северном куту устья р. Раздольной – крупнейшей реки бассейна зал. Петра Великого со среднемноголетним расходом 78 м^3/с. В соответствии с муссонным климатом региона среднемноголетний максимум расхода приходится на июль – август. Сток р. Раздольной, дренирующей хозяйственно освоенный водосбор, характеризуется повышенным уровнем концентрации биогенных веществ [Шулькин, Семыкина, 2005]. Поэтому в первую очередь необходимо оценить влияние речного стока на особенности сезонной изменчивости химического состава прибрежно-морских вод, а затем идентифицировать и определить значимость других контролирующих факторов.

Пробы воды отбирались на постоянной станции (широта 43°11'58", долгота 131°55'09") в восточной части Амурского залива в 150 м к юго-западу от м. Красный (рис. 1). Место отбора удалено от устьевой зоны р. Раздольной – основного источника речного стока в Амурском заливе – на 15 км. Кроме того, дополнительная поставка вещества в эти прибрежные воды обеспечивается местным стоком с полуострова Муравьев-Амурский, где расположены пригороды г. Владивостока. С сентября 2009 по декабрь 2011 г. каждые две недели отбирали пробы воды с глубины 0,3–0,5 м. Кроме того, с мая по октябрь 2011 г. параллельно отбирали пробы в 500 м мористее постоянной станции для оценки влияния локальной изменчивости. Особенностью гидрологического режима р. Раздольной за изученный период было отсутствие дождевых паводков во второй половине лета, особенно в 2011 г. Поэтому в отличие от обычного гидрографа р. Раздольной максимум расхода наблюдался с конца апреля по середину июня (рис. 1) как результат снеготаяния в апреле и дождей в мае. В то же время средневзвешенный речной расход за 2010 г. составлял 126 м^3/с, а за 2011 г. – 82 м^3/с, т. е. был достаточно велик – больше, чем среднемноголетний.

Сразу после отбора воду отфильтровывали через капсульный фильтр Pall AquaPrep™ с размером пор 0,45 мкм для определения в фильтрате растворенных форм биогенных элементов (N, P, Si). Аликвота пробы фильтровали через мембранный фильтр Millipore с размером пор 0,45 мкм для гравиметрического определения содержания взвеси. Нефильтрованные аликвоты использовали для определения солености и ХПК. Содержание биогенных веществ (нитратов, нитритов, фосфатов и силикатов) и показатель ХПК определяли спектрофотометрически по стандартным методикам Гидрометеослужбы РФ. Параллельно определялся видовой состав и биомасса фитопланктона. Статистическая обработка данных проводилась с помощью ППП STATISTIKA 6.0.

По данным многолетних наблюдений, в северной части Амурского залива пониженная соленость 26,5–27,5 ‰ характерна для июля – августа [Лучин и др., 2005]. В 2009–2011 гг. в прибрежных водах восточной части залива, наряду с пониженной, до 23–24 ‰, соленостью в июле – августе, наблюдался минимум солености, до 13–15 ‰, в мае и июне (рис. 1, а). Совпадение этих минимумов с пиками расходов р. Раздольной (рис. 1) однозначно указывает на сток реки как ведущий фактор, контролирующий соленость прибрежных вод. Влияние местного стока с прилегающего берега играет подчиненную роль. Одновременно это свидетельствует о том, что изученная прибрежная станция является достаточно представительной для оценки сезонной изменчивости химического состава вод, по крайней мере, северной и центральной частей Амурского залива.

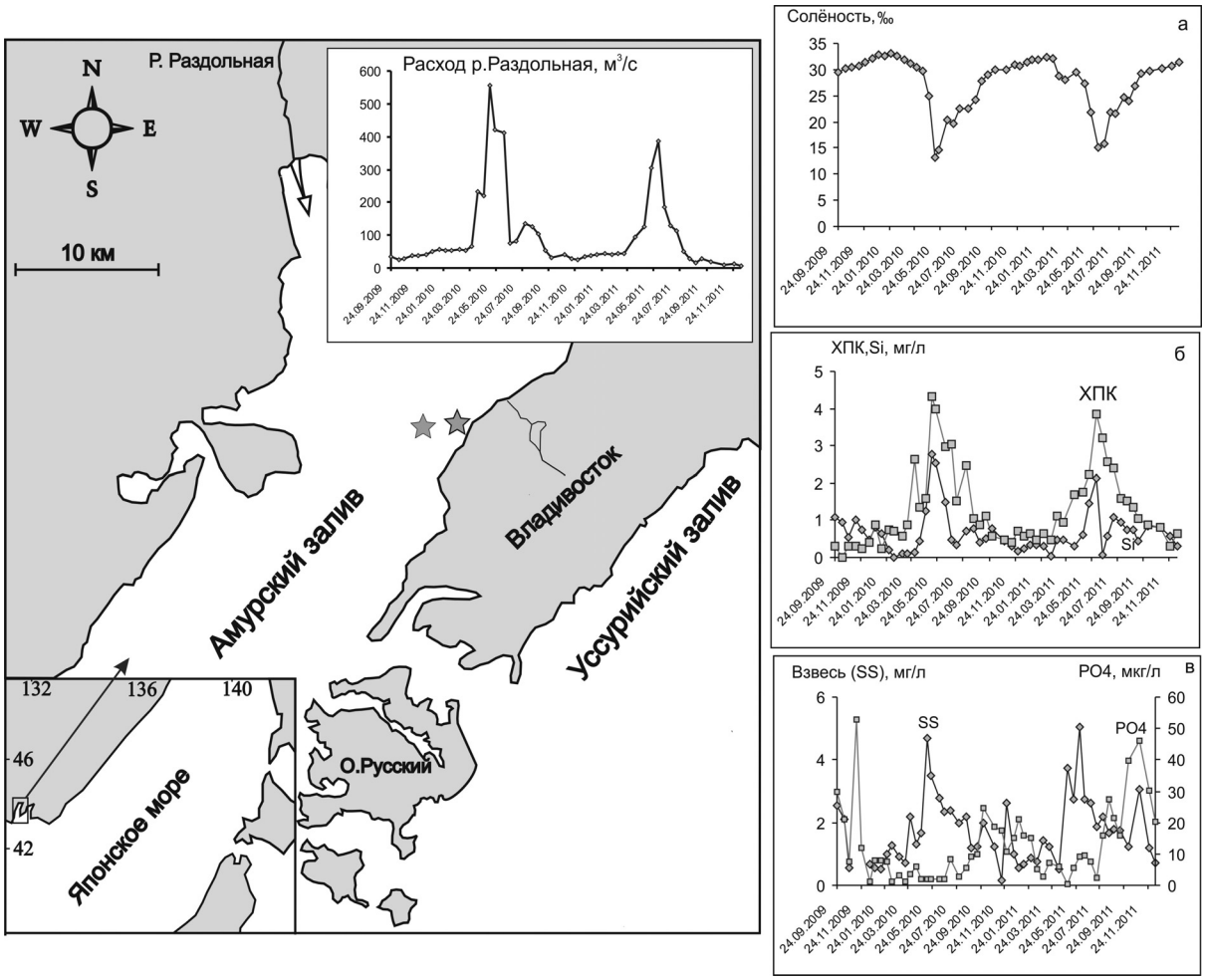


Рис. 1. Район работ и сезонная изменчивость расхода воды р. Раздольной, а также солености (а), ХПК и растворенного Si (б), содержания взвеси и фосфатов (в)

Содержание взвеси в прибрежных водах Амурского залива зависит, прежде всего, от метеоусловий, которые определяют степень влияния взмучивания донных отложений. Во время сильного ветра и волнения содержание взвеси может увеличиваться до 10–17 мг/л. Такая ситуация наблюдалась лишь дважды за период исследований, и эти данные рассматриваются отдельно. В отсутствие взмучивания концентрация взвеси колеблется от 1,2–5 мг/л в весенне-летний период до 0,5–1,3 мг/л зимой подо льдом. При этом максимальное содержание взвеси наблюдалось при минимальной солености (рис. 1, в), что указывает на ведущую роль речного стока на формирование уровня содержания взвеси в прибрежных водах.

Сезонная изменчивость концентрации растворенных силикатов и показателя ХПК характеризуется доминированием максимума ХПК 3,8–4,3 мгО/л и Si 2,24–2,77 мг/л в мае – июне, совпадающего с минимумом солености (рис. 1, б). Это однозначно указывает на сток с суши как главный фактор, контролирующий сезонную изменчивость концентрации силикатов и растворенного органического вещества в прибрежных водах. На этом фоне регистрируется влияние и биогеохимических факторов: массовое развитие жгутиковых микроводорослей в конце марта и диатомовых в конце июля сопровождается увеличением величин ХПК до 2,5–2,6 мгО/л. Осенью и зимой величина ХПК не превышает 0,5–1,0 мгО/л (рис. 1, б). Достаточно интенсивная продукция фитопланктона подо льдом во второй половине зимы [Коновалова, 1987; Шевченко и др., 2004] в сочетании с минимальным поступлением с суши ведут к практическому исчерпанию и отсутствию растворенных силикатов в прибрежных водах в феврале – марте. Повышенный уровень продукции фитопланктона в июне на фоне достаточно интенсивного стока с суши ведет к вариациям концентрации силикатов на уровне 0,22–0,79 мг/л.

Концентрация фосфатов в прибрежных водах восточной части Амурского залива в течение 2009–2011 гг. в отсутствие сильного взмучивания колебалась от 2 до 46 мкгР/л. Пониженный уровень наблюдается весной и летом, а повышенный – осенью и зимой. Если сравнивать осенние периоды 2009, 2010 и 2011 гг., очевидно, что в 2011 г. уровень фосфатов был значимо выше, хотя и изменчив (рис. 1, в). Интенсивное взмучивание донных отложений может сопровождаться локальным увеличением концентрации фосфатов в воде до 53 мкгР/л.

Содержание преобладающих растворенных форм азота – нитратов – в прибрежных водах Амурского залива колеблется в широком интервале от 1 до 180 мкг N/л. Особенностью сезонной изменчивости нитратов является наличие весенних максимумов. При этом кроме максимумов, совпадающих с минимумами солености и, несомненно, вызванных повышенным речным стоком, наблюдаются пики концентрации нитратов 130–160 мкг N/л в марте еще подо льдом, когда влияние стока маловероятно (рис. 2, а). Во второй половине лета 2010 г. содержание нитратов падает до 2–8 мкг N/л и продолжает оставаться на этом уровне до начала зимы, когда незначительно повышается до 14–30 мкг N/л, но в конце зимы опять уменьшается до 2–3 мкг N/л (рис. 2, а). Летнее снижение нитратов в 2011 г. не столь проявлено. То есть для нитратов, как и для фосфатов, уровень концентрации в 2011 г. был выше, чем в 2010 г.

Сезонная динамика развития фитопланктона прибрежных вод Амурского залива характеризуется наличием 3–4 пиков биомассы: зимним или зимне-ранневесенним, летним и осенним [Коновалова, 1972; Шевченко и др., 2004]. При этом резко доминируют 2 пика биомассы: во второй половине зимы и в первую половину лета (рис. 2, б).

В фитопланктоне Амурского залива преобладают диатомовые водоросли, на долю которых приходится 63,0–99,4 % от общей биомассы фитопланктона. В частности, максимальные пики биомассы во второй половине зимы (до 22 000 мг/м^3 сырой массы) и в первой половине лета (до 26 500 мг/м^3 сырой массы) обусловлены именно диатомовым планктоном. В то же время отличительной особенностью исследованного периода являлось наличие пиков биомассы в весенний период, обусловленных массовым развитием жгутиковых водорослей. Так, в 2010 г. зарегистрирован максимум биомассы 6678 мг/м^3 с доминированием (93,0 %) потенциально токсичных рафидофитовых водорослей в конце марта. В 2011 г. пик биомассы – 2866 мг/м^3 наблюдался в начале мая и был обусловлен массовым развитием эвгленовых водорослей, на долю которых приходилось 99,5 % (рис. 2, б).

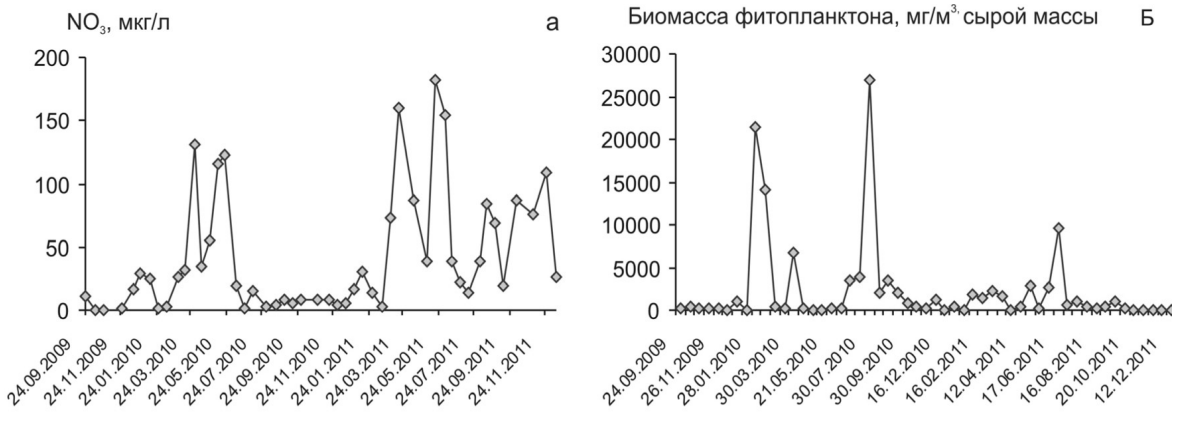


Рис. 2. Сезонная изменчивость концентрации нитратов (а) и биомассы фитопланктона (б) в прибрежных водах восточной части Амурского залива

Высокая сезонная вариабельность химического состава прибрежных вод заставляет с осторожностью подходить к средним оценкам концентрации биогенных веществ и металлов. Это еще в большей степени относится к оценкам состояния фитопланктонного сообщества, для которого характерны 1–2-недельные вспышки цветения, когда биомасса фитопланктона повышается на 2–3 порядка (рис. 2, б, а также [Стоник, Орлова, 1998]). Тем не менее, учитывая характер сезонной изменчивости, были рассчитаны средние показатели гидрохимических характеристик и общей биомассы фитопланктона за весенне-летний (апрель – сентябрь) и осенне-зимний (октябрь – март) периоды (табл.).

Гидрохимические характеристики прибрежных вод восточной части Амурского залива и нижнего течения р. Раздольной

	S ‰	SS, мг/л	ХПК, мг/л	NO_3, мкгN/л	PO_4, мкгP/л	Si, мг/л	B, мкг/л
Р. Раздольная	0,07/0,02	61/50	15,2/8,3	407/230	25/16	4,63/1,52	
Весна – лето 2010, n = 12	22,6/5,4	2,3/1,1	2,2/1,2	35/45	5/3	1,06/0,86	3544/7516*
Весна – лето 2011, n = 12	24,2/4,8	2,3/1,2	1,9/0,9	76/57*	10/8*	0,77/0,54	1675/2437*
Осень – зима 2010, n = 12	31,6/1,0	1,1/0,6	0,7/0,7	28/38	11/15	0,47/0,36	3230/6542*
Осень – зима 2011, n = 12	31,1/0,8	1,2/0,9	0,6/0,14	26/33	20/10*	0,38/0,23	740/689

Примечание. SS – содержание взвеси, B – биомасса фитопланктона, мкг/л сырой массы, n – число проб; * – концентрация значимо большая по критериям Вилкоксона и Манна-Уитни с уровнем значимости 0,05.

Несмотря на высокую вариабельность, уровень концентрации взвеси, нитратов, силикатов и органических веществ (ХПК) в весенне-летний период значимо выше, чем в осенне-зимний (табл.), в соответствии с доминирующей ролью стока с суши в их поставке. Содержание фосфатов, напротив, больше в холодное время года. В сочетании с их достаточно высокой концентрацией в стоке р. Раздольной, это указывает на активное потребление фосфатов фитопланктоном как главный контролирующий фактор в летний период. Осенью главным фактором, определяющим концентрацию фосфатов, становится адвекция морских вод из открытой части зал. Петра Великого, обогащенных фосфатами осенью и зимой [Лучин и др., 2005].

Уровень концентрации нитратов и фосфатов в весенне-летний период 2011 г. оказался значимо выше, чем в 2010 г. (табл.), что не совпадает с межгодовой изменчивостью стока р. Раздольной, расход которой в 2011 г. был почти в 1,5 раза меньше, чем в 2010 г. (рис. 1). В то же время биомасса фитопланктона и во второй половине зимы 2010 г., и летом 2010 г. была достаточно обильна и достигала во время цветения в феврале и в июне величин, в 2–3 раза превышающих аналогичные показатели 2011 г. (рис. 2, б). То есть повышенная биомасса фитопланктона в 2010 г. сопровождалась пониженной концентрацией нитратов и фосфатов в среде, что представляется достаточно логичным.

Таким образом, сезонные вариации стока р. Раздольной являются главным фактором, определяющим сезонную изменчивость солености прибрежных вод восточной части Амурского залива, содержание взвеси, органических веществ (показателя ХПК) и растворенного кремния. Влияние продукции фитопланктона проявляется лишь в периоды пиков биомассы, когда значимо возрастает показатель ХПК.

Речной сток является важным источником нитратов в прибрежных водах, однако помимо максимумов концентрации, связанных с повышенным речным стоком, наблюдаются максимумы, вызванные внутрисистемными процессами, а также минимумы, обусловленные потреблением нитратов фитопланктоном.

Еще более значительна роль продукционных процессов в сезонной изменчивости фосфатов, поскольку она контролируется совместным влиянием поставки фосфатов апвеллингом осенью и их потреблением фитопланктоном. В весенне-летний период именно жизнедеятельность фитопланктона определяет изменчивость содержания фосфатов и нивелирует влияние стока р. Раздольной, наблюдаемое по изменению солености, силикатов, ХПК.

Кроме того, фитопланктон определяет и межгодовые различия в уровнях концентрации фосфатов и нитратов через изменение масштаба их поглощения. Этим можно объяснить пониженную среднюю концентрацию фосфатов и нитратов летом 2010 г., когда цветения фитопланктона были чаще и сильнее, чем в 2011 г. (табл.), несмотря на то что речной сток, а значит, и поступление биогенных веществ в Амурский залив в 2010 г. было выше.

Литература

Звалинский В.И., Тищенко П.П., Тищенко П.Я. и др. Гидрохимические и продукционные параметры на акватории Амурского залива в период паводка реки Раздольная в августе 2005 // Современное состояние и тенденции изменения природной среды залива Петра Великого Японского моря. М.: Геос, 2008. С. 199–228.

Коновалова Г.В. Сезонная характеристика фитопланктона в Амурском заливе Японского моря // Океанология. 1972. Т. 12, № 1. С. 123–128.

Лучин В.А., Тихомирова Е.А., Круц А.А. Океанографический режим вод залива Петра Великого (Японское море) // Известия ТИНРО. 2005. Т. 140. С. 130–169.

Стоник И.В., Орлова Т.Ю. Летне-осенний фитопланктон в Амурском заливе Японского моря в условиях эвтрофирования // Биол. моря. 1998. Т. 24, № 4. С. 207–213.

Тищенко П.Я., Лобанов В.Б., Звалинский В.И. и др. Сезонная гипоксия Амурского залива (Японское море) // Известия ТИНРО. 2011. Т. 165. С. 136–157.

Шевченко О.Г., Орлова Т.Ю., Масленников С.И. Сезонная динамика диатомовых водорослей рода Chaetoceros Ehrenberg в Амурском заливе Японского моря // Биол. моря. 2004. Т. 30, № 1. С. 30–38.

Шулькин В.М., Семыкина Г.И. Сезонная и многолетняя изменчивость содержания и выноса биогенных соединений р. Раздольной (Приморский край) // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 5. С. 575–583.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ «РЕКА – МОРЕ»

В.И. Степанова, Н.Д. Ходоренко, П.Ю. Семкин, В.И. Звалинский, П.Я. Тищенко
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток
e-mail: v55@list.ru

Растворенное органическое вещество (РОВ) играет важную роль в природных экосистемах. Источниками РОВ в природных водах могут быть: атмосферные осадки, поверхностный сток с водосборов, хозяйственно-бытовые сточные воды, продукты метаболизма живых организмов. Химический состав РОВ является сложным, однако часто его делят на две группы – биохимически легкоокисляемые и трудноокисляемые органические вещества. К последним относятся, главным образом, органические геополимеры – гумусовые вещества (ГВ). ГВ представляют собой сложные органические матрицы продуктов жизнедеятельности и распада растений и составляют один из самых обширных резервуаров органического углерода. Особенности и характер распределения этих двух классов РОВ в эстуариях рек Артемовки и Шкотовки (Уссурийский залив, Японское море) является предметом данного исследования.

Объект и методы исследования. Реки Артемовка и Шкотовка являются наиболее крупными реками, впадающими в Уссурийский залив. Наибольший среднегодовой расход у р. Артемовки – 8,8 м^3/с. Река берет начало на юго-западном склоне горы Пржевальского (южная часть горной системы Сихотэ-Алиня), на высоте 460 м от уровня моря. Река течет в южном направлении и впадает в бухту Муравьиную, которая является частью Уссурийского залива Японского моря. Длина реки 73 км, площадь водосбора 1460 км^2. Ширина реки в районе истока равна нескольким метрам, к устью увеличивается до 30 м, преобладающая глубина колеблется от 0,4 до 0,6 м. Грунтовое питание реки имеет второстепенное значение, его доля не превышает 15 % от общего объема стока. Весеннее половодье проходит в апреле – начале мая. Внутри года сток распределен неравномерно, до 96 % его годового объема проходит в теплую часть года, остальные – зимой. Леса в бассейне реки занимают около 74 % общей его площади. Заболоченность водосбора около 6 %. Крупнейшим притоком р. Артемовки является р. Кневичанка. В бассейне р. Артемовки расположен ряд населенных пунктов, крупнейшим из которых является г. Артем с населением более 100 тыс. чел. Р. Шкотовка берет начало на северо-западном склоне хребта Большой Воробей, расположенного в южной части Сихотэ-Алиня, течет в южном направлении и впадает в бухту Муравьиную Уссурийского залива у п. Шкотово (5,5 тыс. чел.). Длина реки 59 км, площадь водосбора 714 км^2, среднегодовой расход реки 4 м^3/с. В питании реки преобладают дождевые воды, на долю подземного питания приходится в среднем около 18 %. Весеннее половодье обычно бывает смешанным. За апрель – май проходит 35–40 % годового стока, а в годы с незначительными дождевыми осадками – не более 20–22 %. Наибольший месячный сток наблюдается обычно в мае, наибольшие расходы воды – в августе или сентябре. Наименьший сток приурочен к январю или февралю. В бассейне реки расположено несколько мелких населенных пунктов. Нижнее течение рек Артемовки и Шкотовки проходит через заболоченные поймы.

В ходе комплексных гидрохимических исследований эстуариев этих рек отбирались пробы воды с поверхностного и придонного горизонтов с помощью батометра Нискина для определения

ряда гидрохимических параметров, в том числе РОВ. Съемка выполнялась в июле 2011 г. В течение суток проводилась фильтрация проб и анализ РОВ, ГВ и соленость. Пробы воды фильтровали через стеклянный фильтр с размером пор 0,6 мкм. Анализ на РОВ проводился на автоанализаторе модели TOC-VCPN фирмы «Shimadzu» в два этапа. На первом этапе автосемплером аликвота воды подавалась в реакционную трубку, где на катализаторе при температуре 680 °С в присутствии кислорода происходило превращение органических и неорганических форм углерода в диоксид углерода. Продукты сгорания газом-носителем (очищенный от CO_2 воздух) поступали в осушитель, в ловушку галогенов, а затем в измерительную кювету ИК-анализатора. Во втором этапе в пробе анализировалась только неорганическая форма углерода. Проба воды в дозаторе анализатора подкислялась соляной кислотой до pH 2. Неорганические формы углерода превращались в диоксид углерода, которая газом-носителем подавалась в кювету ИК-анализатора. Величина РОВ рассчитывалась по разнице между общим содержанием углерода и неорганической формой углерода.

Гуминовые вещества определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Shimadzu модели UV-1650PC. В образцах проб измерялась оптическая плотность при длине волны 254 нм, в качестве стандарта использовали гуминовые кислоты, выделенные из осадков Амурского залива [Тищенко и др., 2006]. Воспроизводимость результатов анализа составляла 2 %.

Соленость морской воды измеряли солемером Guildline Portasal, модель 8410, калибровка проводилась с помощью стандартной морской воды IAPSO.

Результаты и обсуждение. Показатели содержания РОВ для исследуемых рек в разные сезоны года представлены в табл. Из табл. видно, что в р. Артемовке концентрации РОВ почти в 1,5 раза выше, чем в р. Шкотовке. Главная причина, на наш взгляд, связана с тем, что в р. Артемовку поступают сточные воды г. Артема. Так, объем сточных вод, сбрасываемых ежегодно береговыми источниками в реки, составил для р. Артемовки – 442 тыс. м^3, а для р. Шкотовки – 33 тыс. м^3 [Важова и др., 2011]. Очевидно, что эти сточные воды содержат высокие концентрации органического вещества и биогенных веществ. В летний сезон концентрации неорганических форм азота и фосфора составляли 98 мкМ и 1,4 мкМ в р. Артемовке. Для Шкотовки аналогичные показатели составляли 16 мкМ и 0,2 мкМ. В связи с евтрофированием р. Артемовка обеспечивала интенсивный фотосинтез в реке, который давал дополнительные количества РОВ.

Содержание растворенного органического вещества в нижнем течении исследованных рек, мгС/л

Сезон	р. Артемовка	р. Шкотовка
Весна	5,7 ± 0,3	4,4 ± 0,1
Лето	6,9 ± 0,3	4,8 ± 0,01
Осень	5,3 ± 0,1	4,5 ± 0,03

Смешение речных и морских вод, как правило, сопровождается интенсификацией биогеохимических процессов. Характер этих процессов можно увидеть по зависимости РОВ и ГВ от солености (рис. 1).

Из рис. 1, б видно, что речные воды являются источником ГВ и характер их смешения с морскими водами является неконсервативным, т. е. нет линейной зависимости между концентрациями ГВ и соленостью воды. Отклонение от линейности наблюдается в сторону уменьшения концентрации ГВ для области соленостей 0–5 ‰. Именно для этой области характерно интенсивное осаждение взвешенного вещества, поставляемого рекой. Эта область может рассматриваться как маргинальный фильтр [Лисицын, 1994]. Очевидно, что осаждение взвешенного вещества сопровождается осаждением ГВ, которые обладают хорошими сорбционными свойствами. Другим дополнительным механизмом, способным уменьшать концентрацию ГВ, является наличие в морской воде высокой концентрации ионов магния и кальция, которые способны к образованию нерастворимых соединений с ГВ. Взаимодействие ГВ с этими катионами может служить второй причиной неконсервативного поведения ГВ. Наблюдаемый характер неконсервативного поведения ГВ на геохимическом барьере «река – море» хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [Лапин, Красюков, 1986; Лапин и др., 1988, 1990; Тищенко и др., 2006].

На рис. 2 показана зависимость концентрации негуминовых веществ (НГВ) от солености и их процентное содержание в общей концентрации РОВ. Из общей концентрации РОВ мы вычли концентрации ГВ. Результаты показывают, что для области соленостей 0–20 ‰ происходит увеличение концентрации НГВ, а затем их снижение. Этот результат мы объясняем тем, что реки Артемовка и Шкотовка евтрофированы и поставляют в эстуарий высокие содержания биогенных элементов.

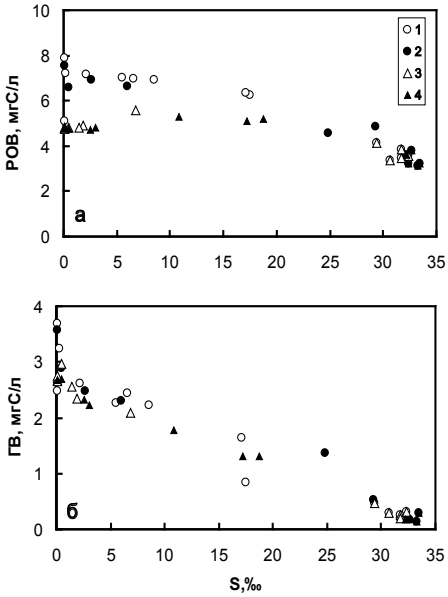


Рис. 1. Зависимость растворенного органического вещества (а), гуминового вещества (б) от солености в эстуариях рек Артемовки, Шкотовки (1, 3 – поверхностный горизонт, 2, 4 – придонный горизонт), июль 2011 г.

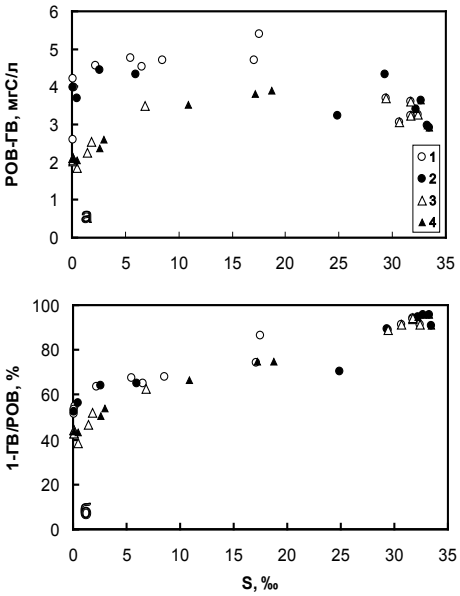


Рис. 2. Зависимость негуминовой составляющей органического вещества (а) и ее процентное содержание (б) от солености для эстуариев рек Артемовки, Шкотовки (1, 3 – поверхностный горизонт, 2, 4 – придонный горизонт), июль 2011 г.

В этом случае создаются благоприятные условия для цветения морского фитопланктона – верхний слой моря покрыт распресненной водой, содержащей высокие концентрации биогенных элементов. Для исследуемого периода времени концентрации хлорофилла «а» в области соленостей 0–20 ‰ находились в диапазоне 70–200 мкг/л. Фитопланктон во время своей жизнедеятельности выделяет в окружающую среду РОВ. Именно этим мы объясняем увеличение концентрации НГВ в области соленостей 0–20 ‰. Дальнейшее снижение концентрации РОВ отчасти обусловлено обычным процессом разбавления речных вод морскими, что приводит к уменьшению концентрации НГВ и биогенных элементов. Отчасти это уменьшение концентрации НГВ связано с уменьшением интенсивности цветения фитопланктона во внешней части эстуария. Доля НГВ в общем содержании РОВ нелинейно увеличивается с ростом солености (рис. 2, б). Увеличение доли НГВ в области соленостей 0–10 ‰ обусловлено двумя факторами – неконсервативным изъятием ГВ из водной среды и образованием дополнительной концентрации НГВ в результате фотосинтеза фитопланктона, который выделяет в водную среду НГВ. Для мористой части эстуария доля НГВ достигает 90 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-05-00241-а и 11-05-98543-р_восток-а.

Литература

Важова А.С., Нигматулина Л.В., Лукьянова О.Н. Поступление загрязняющих веществ со сточными водами через эстуарии в Залив Петра Великого // Известия ТИНРО. 2011. Т. 167. С. 128–134.

Лапин И.А., Красюков В.Н. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуарных водах // Океанология. 1986. Т. 26, № 4. С. 621–627.

Лапин И.А., Аникиев В.В., Ильичев В.И. Механизм седиментации растворенного органического вещества в эстуариях // Доклады академии наук. 1988. Т. 301, № 6. С. 1475–1478.

Лапин И.А., Аникиев В.В., Винников Ю.Я. и др. Биогеохимические аспекты поведения растворенного органического вещества в эстуарии р. Раздольная-Амурский залив Японского моря // Океанология. 1990. Т. 30, № 2. С. 234–240.

Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.

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.

РАСТВОРЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ОЗЕРАХ ЛАГУННОГО ТИПА (СЕВЕРО-ВОСТОК ПРИМОРЬЯ, РОССИЯ)

Т.Н. Луценко, Е.В. Лысенко, Е.Н. Чернова
Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток
e-mail: luts@tig.dvo.ru

Органическое вещество – неотъемлемый компонент водных экосистем, поддерживающий их функционирование. В водоемах ОВ является звеном пищевой цепи и участвует в реакциях сорбции-десорбции, коагуляции, осаждения, комплексообразования, фотолиза и др. Основные источники поступления ОВ в водоемы делятся на автохтонные и аллохтонные. Первые образуются за счет распада отмерших и метаболизма живых водных организмов. Вторые – за счет поступления ОВ из атмосферы и окружающих ландшафтов. В состав автохтонных веществ входят аминокислоты, пептиды, углеводы, моно- и дикарбоновые органические кислоты, витамины, ферменты, гормоны, антибиотики. Аллохтонное ОВ, привносимое с водосборов, содержит эти же классы соединений почвенного и растительного происхождения. Помимо этого, в состав аллохтонного ОВ входит значительная доля специфических окрашенных гумусовых соединений. Приходной статьей аллохтонного ОВ поверхностных вод является и прямое поступление органических соединений антропогенной и техногенной природы. Фракция растворенного органического вещества (РОВ) является преобладающей формой ОВ вод.

Озера лагунного типа представляют собой уникальный объект взаимодействия морской среды и наземных ландшафтов. Однако до настоящего времени нам не удалось найти публикации, освещающие геохимию соленых озер северо-восточного Приморья. Практически не изучено оз. Васьковское, несмотря на многолетние работы ТИГ ДВО РАН в этом районе.

Целью данной работы было дать оценку содержания растворенного органического углерода и его характеристику для озер лагунного типа (Духовские, Голубичное, Благодати) и озера тектонического происхождения (Васьковское) северо-восточного Приморья.

Материалы и методы. Пробы озерной воды были отобраны в ходе экспедиционных исследований 17–25 июля 2011 г. Пробоотбор выполнен в южной, западной и северной частях оз. Васьковского, а также во впадающем ручье; у северо-западного и западного берега оз. Духовского; в юго-западной части оз. Мраморного и северной части оз. Круглого; вдоль восточного песчаного берега оз. Благодати и в северной и юго-восточной части оз. Голубичного.

Данные по площади акваторий и бассейнов изучаемых озер приводятся в табл. 1. Самым маленьким является оз. Круглое (0,27 км^2), примерно в пять раз больше акватория самого большого из шести озер – Благодатного (1,47 км^2). Еще значительнее озера варьируют по площади водосборов: от 2,9 км^2 у оз. Мраморного до 180 км^2 – у оз. Благодатного. Площадь болот в водосборных бассейнах озер оценена по топографическим картам, вариации значений составили от 0,29 до 5,54 км^2.

Таблица 1

Морфометрические характеристики озер северо-востока Приморья [Государственный…]

Озеро	Площадь акватории, км^2	Площадь водосбора, км^2	Удельный водосбор	Площадь болот, км^2	Заболоченность водосбора, %
Васьковское	0,36	15,8	43,9	0,53	3,4
Духовское	1,47	180	122,4	4,40	2,4
Мраморное	0,37	2,9	7,8	1,07	37,2
Круглое	0,27	10,3	38,1	0,29	2,8
Благодати	2,04	26,2	12,8	5,54	21,1
Голубичное	0,45	6,1	13,6	3,67	60,2

Озера Духовское, Мраморное и Круглое находятся в Тернейском районе Приморского края, используются для рекреационных целей. Оз. Духовское – солоноватое, сильно вытянутое с севера на юг и юго-восток, соединяется протокой с бухтой Озера. Максимальные глубины озера – 4 м. В север-

ную, наиболее заболоченную часть озера впадает крупный ручей Третий распадок. В южную часть озера впадает р. Кедровка. Грунт литорали северо-западного и западного берега – илисто-песчаный, по мере продвижения на юг сменяется более каменистым.

Оз. Мраморное – солоноватое, отделено от оз. Духовского перешейком, соединено с бухтой Озера небольшой протокой. Наибольшие глубины, как и у оз. Духовского, находятся в центральной части акватории и составляют 4 м. Грунт у северного берега – песчанистый ил с сильным запахом сероводорода и зарослями рдеста (*Potamogeton* sp.) и урути (*Myriophyllum spicatum*). Этот участок озера располагается в 30 м от грунтового участка дороги Владивосток – Терней и загрязнен автомобильными покрышками.

Оз. Круглое – небольшое, пресное, отделено от бухты Озера широкой песчаной косой, соединяется с морем стоковой протокой; вследствие этого минерализация его вод невелика и озеро относится к резко пресным. Грунт литорали галечный и разнозернисто-песчаный, на севере – с редкой растительностью.

Озера Благодати и Голубичное находятся в Тернейском районе Приморского края севернее группы Духовских озер на территории Сихоте-Алиньского Биосферного Государственного Заповедника (САБГЗ), это озера лагунного типа. Оз. Благодати – солоноватое, отделено от бухты Удобной узким перешейком, открывающимся в море протокой в периоды высокой водности. Северо-западная часть озера заболочена. В северную, кутовую часть озера впадает единственный относительно крупный ручей Озерный. Грунт литорали восточного берега от кутовой, более северной части по мере продвижения к югу меняется с песчано-илистого на каменистый. Практически вся восточная часть литоральной зоны занята полосой водно-болотной растительности (*Potamogeton* sp. и *M. spicatum*). Несмотря на то что периодически в озеро попадают морские воды, из-за его небольшой глубины (не более трех метров) вода в озере относительно однородна по величине минерализации за счет хорошего перемешивания [Лысенко, 2011]. Протока в море в 2011 г. была открыта в течение месяца (в июне – июле) и закрылась за неделю до начала отбора проб (20-е числа июля).

Оз. Голубичное – пресное, отделено от оз. Благодати перевалом Голубичным, стока не имеет. Грунт литорали с северо-западной и юго-восточной стороны – каменисто-песчаный, с зарослями камыша (*Scrirpus tabernemontana*).

Оз. Васьковское находится в Дальнегорском районе Приморского края и имеет не лагунное, а тектоническое происхождение. Озеро вытянуто с юга на север, длина около 1,4 км, наибольшая глубина составляет 9 м. Озеро пресное, используется как источник питьевой воды для п. Рудная Пристань, расположенного в 2,5 км севернее (водозаборная станция находится на западном берегу озера). На берегу находится п. Смычка и одноименная научно-экспедиционная станция ТИГ ДВО РАН. В южную часть озера впадает ключ Васьковский длиной до 4 км, грунт литорали озера – песчаный с растительными остатками. На севере находится стоковая протока, соединяющаяся с рекой Рудной в ее устьевой зоне, грунт песчаный. Озеро располагается перпендикулярно направлению преобладающих ветров, что затрудняет непосредственное поступление на его акваторию техногенных аэрозолей с территории (в настоящее время закрытого) свинцово-плавильного завода п. Рудная Пристань [Елпатьевский, 1993].

В день отбора в лаборатории измерялась величина pH и определялась щелочность (pH-метр CG843P, Schott). Пробы фильтровались от частиц взвеси с помощью ручного вакуумного насоса SM 16673 через полимерный мембранный фильтр (Durapore) 0,45 мкм. Фильтраты хранили в холодильнике. В лаборатории геохимии ТИГ ДВО РАН выполняли анализ макросостава проб, в частности, определено содержание хлорид-иона (ионный хроматограф LC-10ADVP, Shimadzu). Содержание органического углерода ($C_{орг}$) определяли методом термокаталитического окисления с ИК-регистрацией (анализатор TOC-VCPN, Shimadzu). Для каждой пробы выполнялась трехкратная автоматическая инжекция. Коэффициент вариации анализа проб и стандартов не превышал 2 %. Пробы солоноватых озер в ходе анализа $C_{орг}$ (Духовское, Благодатное, Мраморное) разбавлялись бидистиллированной водой так, чтобы соленость вод не превышала 3 ‰.

Электронные спектры поглощения фильтратов были записаны в интервале длин волн 200–600 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-1650 PC в кварцевой кювете толщиной 1 см относительно бидистиллированной воды.

Результаты и обсуждение. Основными факторами, определяющими уровень концентраций и состав ОВ озерных вод, являются гидрологический режим, ландшафтная структура водосборов, биогеохимические особенности внутриводоемных процессов.

Район исследования относится к Восточно-Сихотэ-Алинской горно-приморской провинции, преобладающими видами ландшафтов здесь являются прибрежные равнины с луговой и кустарниковой растительностью [Атлас…, 1998]. Водосборные бассейны озер принадлежат, в основном, к низкогорьям с широколиственной растительностью. Основной растительной формацией здесь являются дубовые леса из дуба монгольского и их редколесья [Атлас…, 2005].

Климат района исследований умеренно-прохладный, избыточно-влажный, среднегодовое количество осадков 700–800 мм. Почвы бассейнов Духовских озер относятся, в основном, к горно-лесным бурым сильнокислым и кислым, лесным бурым глееватым и глеево-оподзоленным; в пойменных ландшафтах это задернованные слоисто-пойменные, задернованные иловато-глеевые, дерново-перегнойные и дерново-торфянисто-глеевые почвы. Почвы водосборов озер САБЗ – луговые глеевые, торфянисто- и торфяно-глеевые почвы приустьевых частей долин рек. На пологих склонах это дерново-глеевые почвы на глинистом элювии [Иванов, 1976].

В период отбора pH озерных вод варьировал в интервале 6,58–8,42, а содержание хлорид-иона – в диапазоне 6,1–6365 мг/л (табл. 2). Содержание главных ионов и pH растет по направлению к выходу из подсоленных озер, что является следствием притока морских вод [Лысенко, 2011]. Повышенное содержание хлоридов в оз. Круглом и на западной станции оз. Васьковского, очевидно, связано с близким расположением морской акватории и вследствие этого – переносом морских солей на акваторию озер в виде аэрозолей. В целом вода озер Васьковского, Круглого и Голубичного – ультрапресная с близкой минерализацией 0,04–0,06 г/л. Вода ручья, впадающего в северную часть оз. Васьковское, имела состав, сходный с составом воды озера. Вода солоноватых озер Мраморного, Духовского и Благодати довольно контрастна по минерализации (2,28–10,59 г/л) за счет различной доли морской воды в составе озерных вод.

Содержание взвеси в озерах достаточно низкое, оно варьирует в диапазоне 0,8–20,4 мг/л. Концентрации углерода РОВ в поверхностных горизонтах озер изменялись от 3,0 до 7,9 мг/л. Минимальная концентрация (2,3 мг/л) определена в водах ручья, впадающего в северную часть оз. Васьковского. Нижние значения интервала концентраций установлены для трех станций оз. Васьковского (3–3,9 мг/л), озер Круглого, Мраморного и двух станций оз. Духовского (3,8 и 4,4 мг/л). Повышенное по сравнению с другими озерами количество взвеси в водах вершины оз. Духовского (20,4 мг/л) связано с осаждением РОВ в виде тонкодисперсных легко взмучиваемых осадков при смешении болотных и солоноватых вод.

Наиболее высокие концентрации углерода РОВ определены в водах озер Благодати и Голубичного (6,4–7,9 мг/л). Не удается найти прямой связи между концентрациями углерода и величиной удельного водосбора (табл. 1). Практически самые низкие концентрации соответствуют озерам с наибольшими величинами удельных водосборов. Однако наблюдаемое распределение валовых содержаний углерода РОВ можно объяснить, прежде всего, влиянием болотных ландшафтов и поступлением РОВ болотного генезиса. Именно для озер Благодати и Голубичного доля болотных ландшафтов в бассейнах наивысшая: 21 % и 60 %, соответственно (табл. 1). При этом для озер Васьковского, Духовского и Круглого доля болотных ландшафтов составляет лишь 2–3 %, т. е. ниже, чем для озер Благодати, Голубичного и Мраморного, в 10–30 раз.

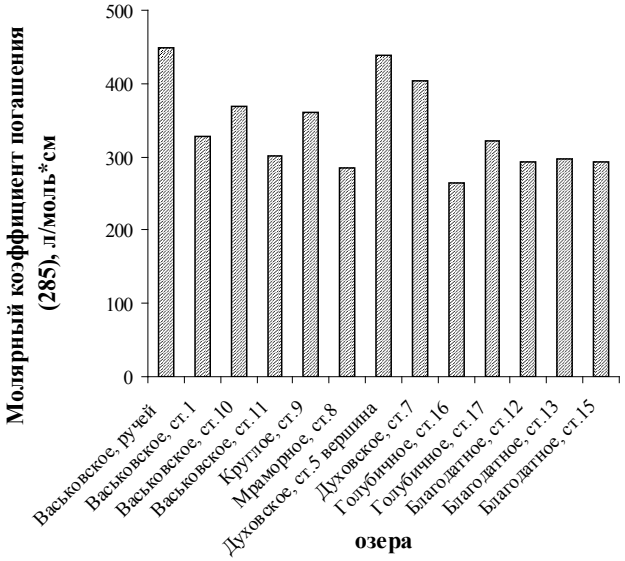
В особом положении находится оз. Мраморное: при достаточно высоком вкладе болот в бассейне (до 37 %) уровень углерода РОВ составляет 3 мг/л. Причиной здесь может быть специфическая геохимия оз. Мраморного. Сероводородная обстановка и черный цвет донных осадков в экосистеме Мраморного свидетельствуют об анаэробных условиях разложения ОВ, сульфат-редукции и осаждении сульфидного железа. Возможно, что в этих условиях происходит соосаждение и выведение из раствора некоторых фракций РОВ. Характерные признаки процесса сульфат-редукции были отмечены и в литоральной зоне протоки, соединяющей оз. Благодатное с морем, а также в вершинной, кутовой части оз. Духовского.

Таблица 2

Некоторые гидрохимические показатели озерных вод

Станция, №	Место отбора		pH	Cl^-, мг/л	ВВ, мг/л	$C_{орг}$, мг/л
3	Оз. Васьковское	Юг, ручей	6,95	5,2	0,8	2,3
1	Оз. Васьковское	Южная часть, левая сторона ручья	6,73	6,1	1,9	3,3
10	Оз. Васьковское	Запад, берег НЭС «Смычка»	6,83	31,2	1,9	3,0
11	Оз. Васьковское	Север, недалеко от протоки	6,86	6,3	2,1	3,9
9	Оз. Круглое	Север	6,58	23,6	3,3	3,0
8	Оз. Мраморное	Юго-запад	6,82	1977,0	2,8	3,0
5	Оз. Духовское	Северо-запад	6,81	1530,0	20,4	4,4
7	Оз. Духовское	Запад	8,08	3187,7	1,7	3,8
12	Оз. Благодати	Северо-восток	8,19	5638,0	6,5	7,2
13	Оз. Благодати	Южнее ст. 12	8,41	6307,0	1,9	7,5
15	Оз. Благодати	Юго-восток	8,65	6364,7	8,3	6,9
16	Оз. Голубичное	Север	6,92	10,8	2,8	7,9
17	Оз. Голубичное	Юго-восток	6,78	9,67	1,7	6,4

УФ-спектроскопия может представить некоторую информацию о структуре органического вещества вод. На основе структурных исследований РОВ, гуминовых кислот и фульвокислот различного происхождения показано, что в первом приближении спектроскопические характеристики могут быть использованы для сравнительной оценки степени ароматичности структуры и молекулярных масс (ММ) водного РОВ [Chin et al., 1994; Peuravuori, Pihlaia, 1997; Weishaar et al., 2003].



Величина молярного коэффициента экстинкции в воде
озер северо-востока Приморья

В нашей работе для оценки хромофорных свойств РОВ мы использовали молярный коэффициент экстинкции (ε) (рис.). Это стандартный показатель, оцениваемый как оптическая плотность пробы воды при толщине слоя 1 см и концентрации углерода РОВ, равной 1 моль/л. Источник РОВ очень сильно влияет на поглощение света в УФ-области. Для исследуемых вод коэффициент ε при длине волны 285 нм изменялся от 265 до 435 л/(мольС·см). Самое высокое значение коэффициента ε соответствует водам ручья, дренирующего Васьковскую падь и питающего оз. Васьковское (449 л/(мольС·см)). Уже на акватории оз. Васьковского компоненты РОВ имеют меньшие ММ и большую алифатичность (на южной, западной и северной станциях ε составляет 328, 368 и 302 л/(мольС·см), соответственно). Поскольку время нахождения РОВ в озере больше, чем в водотоке, меняется не только его концентрация (по сравнению с питающим ручьем), но и химическая природа.

Наибольшей степенью поликонденсации и величиной ММ характеризуются органические вещества воды станций оз. Духовского (439 и 403 л/(мольС·см)), при этом большая величина соответствует станции в вершине озера, очевидно, здесь прослеживается болотный генезис РОВ. По-видимому, градиент солености, наблюдаемый между двумя станциями, является причиной коагуляции и осаждения высокомолекулярных, наиболее конденсированных фракций РОВ. Относительно повышенной ароматичностью характеризуется РОВ пресного оз. Круглого (ε 360 л/(мольС·см)), что предполагает его почвенный генезис.

В оз. Благодати, как в самом соленом, коагуляция и осаждение высокомолекулярных фракций РОВ имеет, вероятно, большой масштаб. Здесь значения коэффициента ε самые низкие и практически одинаковые (292–296 л/(мольС·см)), видимо, за счет хорошего перемешивания. Наименьшую степень ароматической поликонденсации имеет РОВ оз. Мраморного (ε 284 л/(мольС·см)), где выведение высокомолекулярных фракций РОВ может происходить за счет соосаждения с осадками сульфида железа.

Вероятно, соленость – лишь один из многих факторов, способных влиять на динамику и трансформацию РОВ. В оз. Голубичном значения ε на северной и юго-восточной станциях составляют 265 и 322 л/(мольС·см), соответственно, отражая высокую вариабельность биогеохимических факторов среды.

В малых озерах северо-востока Приморского края картина пространственного распределения РОВ и особенно динамики его оптических свойств представляется достаточно неоднозначной, что определяется, прежде всего, высоким разнообразием форм рельефа на водосборах, особенностями гидрологического режима и сложностью структуры растительного и почвенного покрова.

Литература

Атлас лесов Приморского края. Владивосток: ДВО РАН, 2005. 76 с.

Атлас Приморского края. Владивосток: Дальпресс, 1998. 47 с.

Государственный водный реестр (Электронный ресурс: http://textual.ru/gvr)

Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993. 253 с.

Иванов Г.И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. М.: Наука, 1976. 198 с.

Лысенко Е.В. Макрокомпонентный состав вод ряда озер восточного Сихотэ-Алиня // VI Региональная школа-семинар молодых ученых, аспирантов и студентов «Территориальные исследования: цели, результаты и перспективы»: Тез. докл. Биробиджан, 2011. С. 31–33.

Chin Y.-P., Aiken G., O'Louglin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances // Environ Sci.Technol. 1994. Vol. 28. P. 1853–1858.

Peuravuori J., Pihlaia K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances // Analitica Chimica Acta. 1997. Vol. 337. P. 133–149.

Weishaar J.L. et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic matter // Environ Sci. Technol. 2003. Vol. 37. P. 4702–4708.

ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭСТУАРИЯХ РЕК АРТЕМОВКИ И ШКОТОВКИ (УССУРИЙСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ) В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

П.Ю. Семкин, П.Я. Тищенко, П.П. Тищенко, Т.А. Михайлик, Е.М. Шкирникова, М.Г. Швецова, Г.Ю. Павлова, С.Г. Сагалаев, Н.Д. Ходоренко, В.И. Степанова, В.И. Звалинский, Ю.А. Барабанщиков

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток

e-mail: pahno@poi.dvo.ru

В последние три десятилетия прибрежные и эстуарные акватории Мирового океана подвергаются сильному антропогенному воздействию. Такое воздействие главным образом обусловлено развитием сельского хозяйства, урбанизацией регионов, лесными пожарами и уменьшением естественного растительного покрова суши, что приводит к эвтрофикации речных вод и приемных бассейнов (эстуариев). Природные и антропогенные факторы эстуарных областей Мирового океана вызывают высокую интенсивность биогеохимических процессов. Важное место в функционировании экосистем эстуариев занимают процессы образования и разложения органического вещества. Карбонат-

ная система является индикатором этих процессов, поскольку двуокись углерода извлекается из среды при синтезе органического вещества и выделяется в среду при его минерализации. Таким образом, карбонатная система может служить инструментом изучения первичного продуцирования и разложения органического вещества.

В 2011 г. в рамках проектов РФФИ «Сезонная гипоксия Залива Петра Великого (Японское море)» и «Продукционно-деструкционные процессы в эстуариях рек залива Петра Великого» лабораторией гидрохимии ТОИ ДВО РАН были проведены сезонные исследования гидрохимических условий в эстуариях рек Артемовки и Шкотовки. В данной работе представлены основные результаты гидролого-гидрохимической съемки, выполненной в летний период. Обсуждаются причины зарегистрированных аномальных величин параметров карбонатной системы, концентрации хлорофилла «а», концентрации растворенного кислорода.

Объект исследования и измеряемые параметры. Реки Артемовка и Шкотовка являются крупнейшими реками, впадающими в Уссурийский залив. Наибольший среднегодовой расход у р. Артемовки – 8,8 м^3/с [Подорванова и др., 1989]. Река берет начало на юго-западном склоне горы Пржевальского (южная часть горной системы Сихотэ-Алиня), на высоте 460 м, течет в южном направлении и впадает в б. Муравьиную Уссурийского залива Японского моря в районе г. Артема. Длина реки 73 км, площадь бассейна 1460 км², падение реки 460 м. Ширина реки в районе истока равна нескольким метрам, к устью увеличивается до 30 м, преобладающая глубина колеблется от 0,4 до 0,6 м. Крупнейшим притоком р. Артемовки является р. Кневичанка.

Р. Шкотовка берет начало на северо-западном склоне хребта Большой Воробей, расположенного в южной части горной системы Сихотэ-Алиня, течет в южном направлении и впадает в Уссурийский залив Японского моря у п. Шкотово. Длина реки 59 км, падение реки 760 м.

Съемка выполнялась три дня летом 2011 г. (18–20 июля). Для удобства анализа полученных результатов съемка разделена на два разреза: разрез 1 – эстуарий р. Артемовка (станции № 1, 2, 3, 4, 5, 19, 18, 17, 15) и разрез 2 – эстуарий р. Шкотовки (станции № 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16).

Пробы воды отбирались пятилитровым батометром Нискина с двух горизонтов: поверхностного (верхние 15–20 см) и придонного (20–60 см от дна). Определялись следующие параметры: кислород, соленость, pH, щелочность, главные биогенные элементы (фосфаты, силикаты, нитраты, нитриты, аммоний), хлорофилл «а», основной солевой состав (Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+), органический углерод. На каждой станции производилось зондирование профилографом RBR XRX-620 с датчиками температуры, электропроводности, давления, флуоресценции хлорофилла, освещенности и мутности. Образцы воды в тот же день доставлялись в лабораторию, где проводился их анализ. Ниже кратко даны методики измерений.

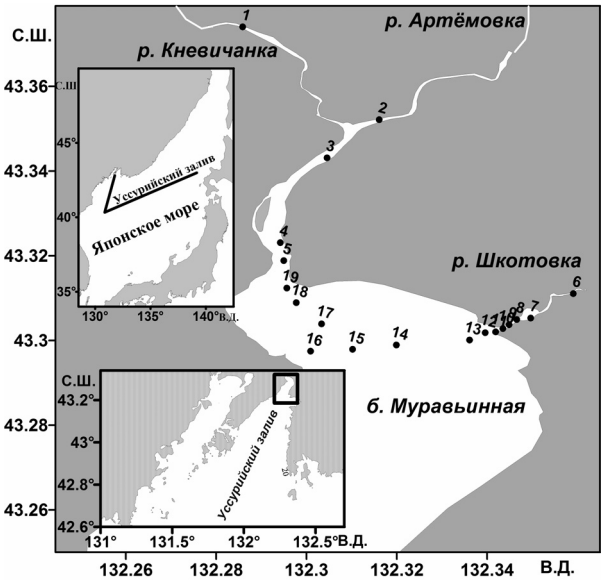


Схема расположения гидролого-гидрохимических станций

Измерения солености проводились на солемере Guildline Portasal, модель 8410, калибровку которого проводили с помощью стандартной морской воды IASPO. Точность измерений в соответствии с паспортными данными прибора составляла ±0,003 ‰. Растворенный кислород определяли методом Винклера. Точность метода составляла ±0,005 мл/л. Щелочность измеряли прямым титрованием в открытой ячейке соляной кислотой (0,02 N) со смешанным индикатором. Воспроизводимость титрования составила ±3 мкмоль/кг. Измерения pH выполняли при температуре 20 ± 0,05 °С в проточной ячейке объемом ±80 см^3. Термостатирование проводили с помощью термостата фирмы VWR Scientific, модель 1146. Для измерения pH нами использовалась ячейка без жидкостного соединения. ЭДС ячейки регистрировалась с точностью 0,1 мВ pH-метром модель 920 фирмы «Orion». Значения pH,

полученные в шкале Питцера, затем пересчитывались в шкалу «общей концентрации водородных ионов» pH_T. Ошибка измерений находилась в пределах ±0,003 pH. Расчет парциального давления углекислого газа (pCO_2) проводился в соответствии с методикой, подробно изложенной ранее [Тищенко и др., 2006]. Анализ биогенных элементов был выполнен спектрофотометрическим методом с помощью стандартной процедуры [Методы…, 1988]. Концентрацию хлорофилла «а» измеряли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Shimadzu модели UV-1650 PC. Ошибка метода около 10 %. Основной солевой состав речных и морских вод (Cl^-, SO_4^{2-}, Ca_2^+, Mg_2^+, Na^+, K^+) определялся методом ионной хроматографии с помощью хроматографа LC-20A производства Shimadzu. Органический углерод был измерен на анализаторе органического углерода TOC-VCPN производства Shimadzu.

Результаты и обсуждение. На рис. 2 представлено пространственное распределение гидрологических параметров, полученных при CTD-зондировании на разрезе № 1. Район эстуария между станциями № 4 и 19 характеризуется наличием температурного фронта, при этом температура в придонном горизонте наиболее глубоководного района эстуария (ст. № 19) составляет 24,02 ºС, что приблизительно равно значениям температуры на мористой границе разреза (ст. № 15, поверхностный горизонт – температура 24,07 ºС). К главной особенности в распределении солености в эстуарии р. Артемовки следует отнести наличие ярко выраженного фронта, граница которого со стороны реки находилась в районе ст. № 5, а с мористой стороны – на ст. № 15. Изменение солености в районе фронта по горизонтали достигает 18 ‰ за 400 м (между станциями № 5 – № 19 на горизонте 1,5 м). Значения солености на мористой границе фронта составляют 25–26 ‰ на горизонте 1 м (район ст. № 15). Примечательно, что в глубоководной части реки в придонном слое на глубине 3,4 м (ст. № 19) соленость имела значение 24,86 ‰, что близко к величине солености в районе мористой границы галоклина. Следует отметить, что эти районы разделены баром с глубинами порядка 0,7 м (ст. № 18) и находятся на расстоянии 2 км друг от друга.

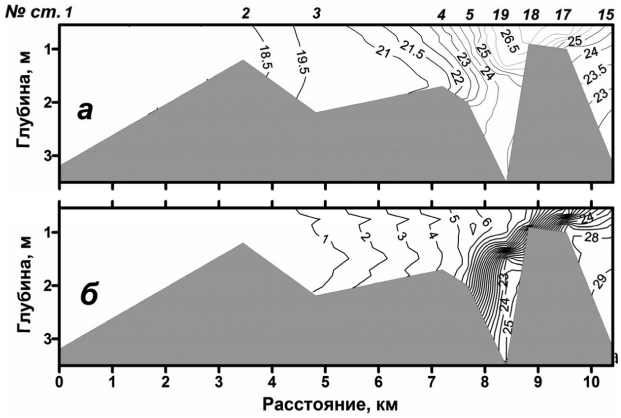


Рис. 2. Распределение гидрологических параметров на разрезе № 1. Температура (ºС) – а, соленость (‰) – б

Распределение и значения плотности в период съемки на разрезе № 1 в большей степени определялись величиной солености и в меньшей степени – температурой.

Горизонтальное распределение солености в эстуарии р. Шкотовки (разрез № 2) имело схожий характер с распределением в эстуарии р. Артемовки. Важной особенностью в эстуарии р. Шкотовки, так же как и в эстуарии р. Артемовки, являлось наличие воды повышенной солености в углублении рельефа перед баром. Наибольшая соленость, равная 21,47 ‰, была зафиксирована на глубине 3,5 м на ст. № 8. Следует также отметить, что температура воды на поверхности была равна 16,75 ºС, а у дна – 21,01 ºС. Несмотря на отрицательный градиент температуры по вертикали, стратификация оставалась устойчивой за счет положительного градиента солености.

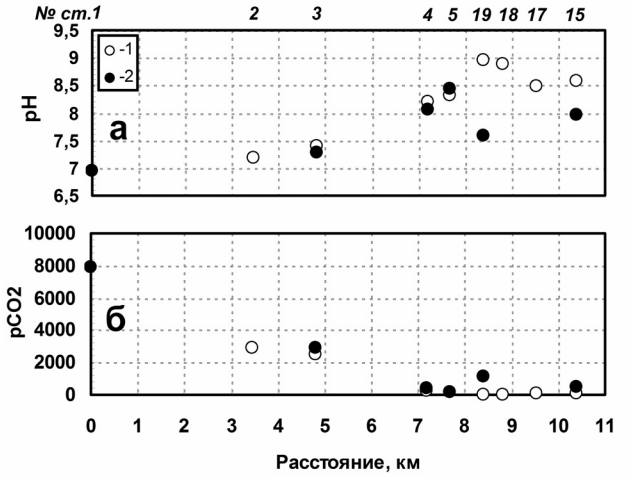


Рис. 3. Распределение параметров карбонатной системы вдоль разреза № 1: а – pH in situ в шкале «общей концентрации водородных ионов» [Dickson, 1991]; б – парциальное давление CO_2 (мкатм). 1 – пов., 2 –дно

Наиболее важными результатами данной работы было обнаружение аномальных величин гидрохимических параметров в прифронтальной области (ст. № 19) разреза № 1 в

поверхностном слое: 1) Высокие значения pH (около 9,0 pH) (рис. 3, а); 2) Низкие величины парциального давления углекислого газа (около 25 мкатм) (рис. 3, б); 3) Высокие концентрации хлорофилла «а» (около 200 мкг/л); 4) Высокие концентрации растворенного кислорода (553 мкмоль/кг (12,4 мл/л)). Следует отметить, что зафиксированные величины карбонатных параметров не являются характерными для натурных наблюдений. Подобные результаты были обнаружены ранее в дельте р. Волги [Маккавеев и др., 2009]. В придонном слое на ст. № 19 наблюдались аномалии тех же параметров, но с противоположной направленностью (пониженные величины pH (7,62), повышенные значения pCO_2 (1139 мкатм), пониженные значения хлорофилла «а» (27 мкг/л)), пониженные концентрации O_2 (124 мкмоль/кг (2,5 мл/л)). Наиболее важным является вопрос о причинах формирования данных гидрохимических аномалий в поверхностном и придонном слое в данном районе.

Наличие ярко выраженного пикноклина, вызванного резким изменением солености в эстуарии р. Артемовки (рис. 2), являлось причиной накопления на речной границе фитопланктона, приносимого речными водами. Первичное продуцирование органического вещества для разных источников азота в данном районе можно формально записать в соответствии со стехиометрией Редфилда [Redfield et al., 1963], следующим образом:

$$106\ CO_2 + 122\ H_2O + 16\ HNO_3 + H_3PO_4 \rightarrow (CH_2O)_{106}\ (NH_3)_{16}\ H_3PO_4 + 138\ O_2 \quad (1)$$

или

$$106\ CO_2 + 16\ NH_4^+ + 106\ H_2O_2 + H_3PO_4^- \rightarrow (CH_2O)_{106}\ (NH_3)_{16}\ H_3PO_4 + 106\ O_2 + 15H^+ \quad (2)$$

Представленные соотношения указывают на то, что недостаток азота и фосфора приводит к ограничению фотосинтеза. Углекислый газ не принято считать лимитирующим фактором, поскольку физическое взаимодействие с атмосферой приводит парциальные давления углекислого газа поверхностного слоя воды к состоянию, близкому к равновесию. В период съемки речные воды как р. Артемовки, так и р. Шкотовки были чрезвычайно богаты биогенными элементами (табл.). Повышенные концентрации биогенов мы объясняем поступлением их со стоками с сельскохозяйственных полей, находящихся в долине реки. Аномально высокие значения pCO_2 в речной части разреза № 1 также оказывают благоприятное воздействие на процесс первичного продуцирования.

Концентрация растворенных биогенных элементов (мкмоль/л), хлорофилла «а» (мкг/л), O_2 (мкмоль/кг) на разрезе

№ ст.		*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*19*	*18*	*17*	*15*
PO_4^{3-}	Пов.	1,08	0,27	0,88	0,14	0,21	0,15	0,06	0,05	0,08
	Дно	1,41		0,67	0,38	0,18	1,17			0,05
SiO_3^{2-}	Пов.	133	234	165	134	110	56	44	26	22
	Дно	139		179	131	104	52			16
NO_2^-	Пов.	3,75	0,43	4,1	4,88	4,19	1,7	0,3	0,08	0,01
	Дно	3,81		2,89	5,16	3,67	0,46			0,08
NO_3^-	Пов.	31,05	15,91	35,03	27,36	23,46	0,51	0,44	0,18	0,25
	Дно	32,68		31,74	25,48	20,08	1,1			0,18
NH_4^+	Пов.	54,27	1,36	73,15	44,67	34,12	0,01	0,34	0,28	0,39
	Дно	61,6		56,21	54,95	27,46	7,61			4,85
Cl"a"	Пов.	137	38	164	152	160	202	161	77	26
	Дно	117		101	143	144	24			13
O_2	Пов.	178,4	287	307,8	424,1	419,2	553,1	542,8	409,4	438,3
	Дно	174,3		253,1	399,1	436,5	124,6			209

В придонном горизонте прифронтальной области на ст. № 19, как было сказано выше, напротив, были зафиксированы пониженные значения pH и концентрации растворенного кислорода и повышенная величина pCO_2. Тот же характер распределения этих параметров наблюдался в углублении рельефа в районе эстуария р. Шкотовки (ст. № 8, ст. № 9). Данная тенденция указывает на доминирование процесса микробиологического окисления органического вещества (умершего фитопланктона) над его продукцией. Существует несколько путей развития микробиологического окисления органи-

ческого углерода. Аэробное окисление органического углерода сопровождается потреблением кислорода и понижением его содержания в среде. В ходе этого процесса образуются углекислый газ, фосфаты и нитраты. Аэробная деструкция органического вещества противоположна реакции (1):

$$(CH_2O)_{106}\,(NH_3)_{16}\,H_3PO_4 + 138O_2 \rightarrow$$
$$106CO_2 + 122H_2O + 16HNO_3 + H_3PO_4 \qquad (3)$$

При низких концентрациях кислорода в качестве окислителя бактерии используют нитрат ионы, схематично этот процесс можно представить следующим образом:

$$(CH_2O)_{106}\,(NH_3)_{16}\,H_3PO_4 + 84{,}8NO_3^- + 99{,}8H^+ \rightarrow$$
$$106CO_2 + 148{,}4H_2O + 16NH_4^+ + 42{,}4N_2 + H_2PO_4^- \qquad (4)$$

Такой путь окисления приводит к выделению аммонийного азота (аммонификация), что сопровождается повышением концентрации аммония в местах пониженного содержания кислорода и соответственно уменьшению концентрации нитрат ионов.

Мы полагаем, что несмотря на интенсивный обмен вод в эстуариях рек Артемовки и Шкотовки в результате приливо-отливных явлений, на что указывает наличие теплой воды с повышенной соленостью в углублениях рельефа перед баром, в районе работ имели место как реакция (3), так и реакция (4). На данное явление указывают, с одной стороны, пониженные концентрации кислорода и нитрат ионов в области отмеченных аномалий в придонных горизонтах, а с другой стороны – повышенные концентрации фосфатов и аммонийного азота в результате аммонификации (реакция № 4).

Заключение. В результате чрезвычайно благоприятных условий для интенсивной жизнедеятельности диатомовых водорослей в прифронтальных областях изучаемых эстуариев происходило интенсивное первичное продуцирование большого количества органического вещества. Избыточное органическое вещество в виде отмершего фитопланктона, не съеденного зоопланктоном, и продуктов жизнедеятельности организмов осаждалось в придонные горизонты, в результате чего возникал временный «сдвиг» экосистемы с доминированием деградационных процессов у дна. Высокая интенсивность продукционно-деструкционных процессов в акватории эстуариев явилась причиной аномальных величин гидрохимических параметров.

Литература

Маккавеев П. Н. Особенности связи величины pH и растворенного кислорода на полигоне чистая банка в Северном Каспии // Океанология. 2009. Т. 49, № 4. С. 508–515.

Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов. М.: ВНИРО, 1988. 120 с.

Подорванова Н.Ф., Ивашинникова Т.С., Петренко В.С., Хомичук Л.С. Основные черты гидрохимии залива Петра Великого. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. 201 с.

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.

Dickson A.G. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48. P. 2299–2308.

Redfield A.C., Ketchum B.H, Richards F.A. The influence of organisms on the composition of seawater // The Sea. M.N. Hill. (Ed.). New York: Interscience, 1963. Vol. 2. P. 26–77.

ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭСТУАРИИ РЕКИ РАЗДОЛЬНОЙ В ПЕРИОД ЛЕДОСТАВА

А.А. Марьяш, В.И. Звалинский

Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Владивосток

e-mail: annam@poi.dvo.ru

Река Раздольная является крупнейшей рекой южного Приморья, которая несколькими рукавами впадает в северную часть Амурского залива (Японское море) (рис. 1, а). Среднегодовой расход ее составляет 76 м^3/с (2,27 км^3/год). Большая часть стока реки приходится на теплое время года (апрель – сентябрь), в зимний период (ноябрь – март) для реки характерен низкий водный сток и уро-

вень воды, поскольку ее питание в этот период обеспечивается подземными источниками [Гомоюнов, 1927]. Эстуарий р. Раздольной является типичным для относительно небольших рек и состоит из трех основных частей: речной части, мелководного лимана и залива (рис. 1). Ранее нами было показано, что в летний период эстуарий р. Раздольной характеризуется достаточно высокой продуктивностью [Звалинский и др., 2005]. В зимний сезон оценок продукции не проводили.

Продуцирование органического вещества во льду и подледной воде исследуется уже длительное время, но в основном в районах Арктики и Антарктики, а для эстуариев рек Дальнего Востока подобных работ нам неизвестно.

Целью настоящей работы было исследование гидрофизических, гидрохимических и продукционных характеристик эстуария р. Раздольной в период ледостава: в толще льда, подледной воде и в верхнем слое донных отложений.

Объект и методы. Объектом исследований был эстуарий р. Раздольной (разрез из 12 станций) (рис. 1, а). В 2008 г. в период с 29 января по 6 февраля река исследована на протяжении 6 км выше лимана (ст. 1–3), лиман имеет протяженность около 8 км (ст. 5–8), исследуемая часть залива – около 6 км (ст. 9–12) (рис. 1).

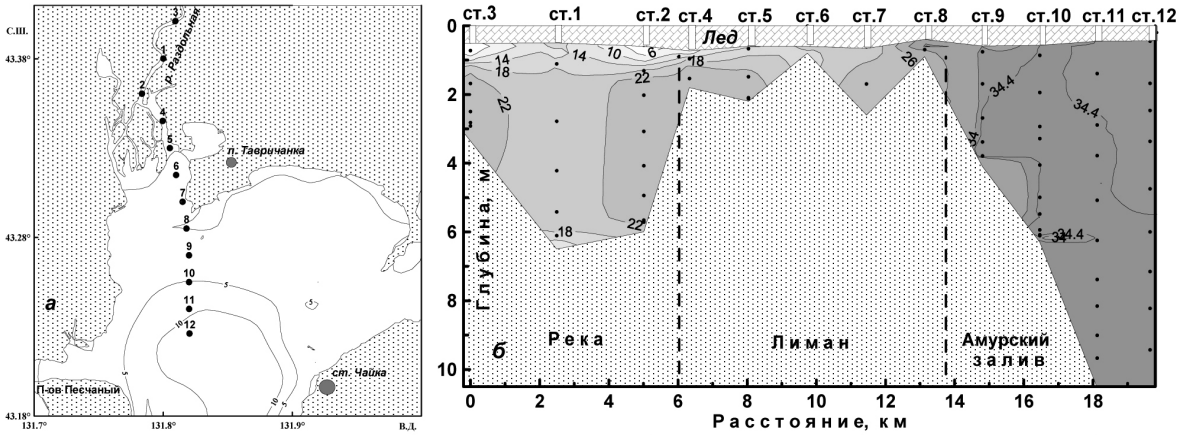


Рис. 1. Расположение станций в Амурском заливе (а), распределение солености с глубиной по станциям (б), съемка 29.01–06.02. 2008 г.

Керны льда вырезали кольцевым буром диаметром 17 см, распиливали на слои толщиной около 7 см. Каждый слой льда упаковывали отдельно и доставляли в лабораторию. Лед размораживали в чистых пластиковых контейнерах и анализировали.

Пробы воды отбирали с поверхностного и придонного горизонтов, используя однолитровый пластиковый батометр. На каждой станции с помощью СТД-зонда RBR XR-620 от поверхности до дна измеряли соленость (S‰), температуру (t ºC), флуоресценцию хлорофилла и мутность. С помощью подводного фотометра в относительных единицах измеряли изменение с глубиной интенсивности фотосинтетически активной радиации (ФАР). В лаборатории в пробах подледной и талой воды определяли S‰ (на высокоточном солемере), концентрации главных БЭ (PO_4^{3-}, NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+, Si), содержание хлорофилла «а», гуминовых веществ (ГВ), видовой состав и количественное содержание микроводорослей.

Пробы донных осадков отбирали с помощью трубки сечением 15 см^2, снимали верхний слой осадков толщиной около 1 см. В верхнем слое донных осадков определяли содержание хлорофилла, общий $C_{орг}$, ГВ (фульвовые и гуминовые килоты).

Все БЭ измеряли методами, описанными в пособиях ИО РАН им. Ширшова [Методы гидрохимических…, 1988; Современные методы…, 1992]. Нитриты и нитраты измеряли методом Гриса в модификации Бендшнайдера–Робинсона. Для восстановления ионов NO_3^- до NO_2^- использовали медно-кадмиевые редукторы. Измерение выполняли на КФК-2МП при λ = 540 нм относительно $H_2O_{дист}$, в кювете l = 20 мм. Фосфаты измеряли по методу Морфи–Райли в модификации Сугавары, используется реакция образования фосфорно-молибденового комплекса с последующим его вос-

становлением до окрашенного в голубой цвет соединения. Силикаты измеряли фотоколориметрическим методом (при λ = 870 нм на КФК-3), который основан на способности кремниевой кислоты при взаимодействии с молибденовокислым аммонием образовывать комплексное соединение, окрашенное в желтый цвет, под воздействием восстановителей это соединение переводится в восстановленный комплекс голубого цвета. Интенсивность окрашивания пропорциональна концентрации силикатов в воде. Аммоний измеряли индофенольным методом по Сэджи–Солорзано. $D_{опт}$ индофела измеряли при λ = 630 нм относительно $H_2O_{дист}$, в кювете l = 5 мм.

Для определения содержания хлорофилла пробы воды фильтровали через фильтры фирмы Владипор ОС-3 диаметром 35 мм. Хлорофилл экстрагировали 90 % раствором ацетона. Аналогично проводили экстрагирование хлорофилла из навески осадков (массой около 1 г). Содержание хлорофилла в ацетоновых экстрактах определяли стандартным спектрофотометрическим методом при λ = 400–750 нм на приборе UV-3600 PC фирмы «Shimadzu» [Кобленц-Мишке, 1983; Современные методы…, 1992].

Определение ГВ в воде и в экстрактах из осадков проводили на спектрофотометре UV-3600 PC фирмы «Shimadzu» в диапазоне λ = 235–600 нм. ГВ из осадков были выделены путем многократного экстрагирования 0,5 N раствором едкого натра при непрерывном перемешивании на водяной бане при t = 55 ºС [Ходоренко и др., 2012]. При измерении использовали кювету с оптическим путем l = 1 см. При измерении ГВ в пробах воды использовали кювету l = 10 см.

Определение общего $C_{орг}$ в осадках проводили на анализаторе модели TOC-VCPN с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A фирмы «Shimadzu». В основу принципа действия анализатора положен метод измерения поглощения инфракрасного излучения двуокисью углерода, образующейся при сжигании содержащих углерод органических и неорганических соединений.

Результаты. В период наблюдений максимальная толщина льда (73 см) отмечена в устье реки на ст. 4 и 5, минимальная (44–46 см) – в заливе на ст. 10–12, на ст. 8 в районе бара – в самом мелком месте (глубина 0,8 м) толщина льда была минимальной, вследствие высокой динамики вод. В речной части эстуария (ст. 1–3) низкая соленость (менее 5 ‰) наблюдалась в тонком поверхностном слое, с глубиной соленость возрастала и на придонном горизонте достигала 22 ‰ (рис. 1, б). В речной части вода имела высокую мутность (2,5–9 FTU). В лимане, самой мелководной части эстуария (ст. 4–8), происходит интенсивное смешение речной и морской вод, что обусловливает большие горизонтальные градиенты солености (от 6 до 26 ‰). Воды залива (ст. 9–12) имели соленость морской воды (34 ‰ и более) и обладали меньшей мутностью (рис. 1, б). На речных станциях 1–3 лед имел наименьшую соленость (менее 0,5 ‰), на мористых ст. 9–12 – наибольшую (5–8,8 ‰), в районе лимана соленость льда имела промежуточные значения (0,2–3,7 ‰).

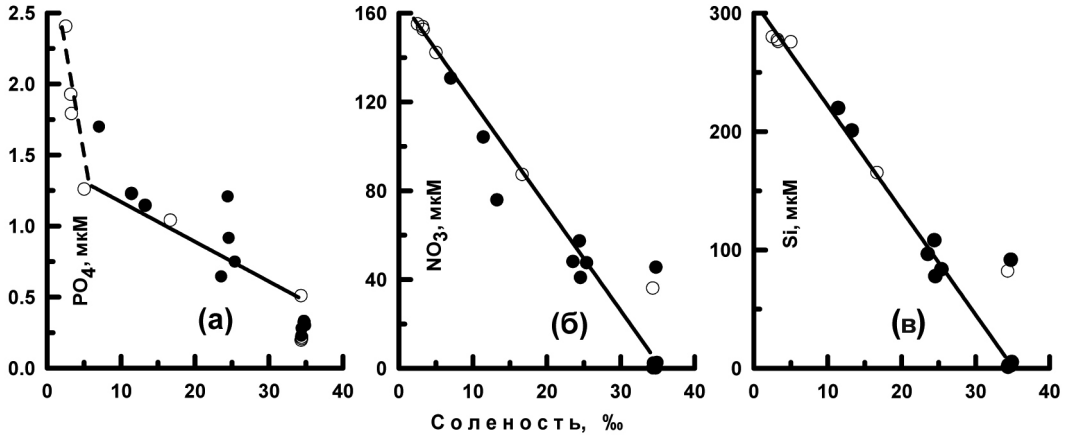


Рис. 2. Изменение концентраций БЭ (мкМ/л) от S‰ воды в эстуарии р. Раздольной (○ – верхний горизонт, ● – придонный горизонт), съемка 29.01–06.02. 2008 г.

Концентрации БЭ (PO_4^{3-}, NO_3^-, Si) в речной части эстуария на обоих горизонтах были высокими; их содержание равномерно уменьшалось с уменьшением солености (рис. 2). В поверхностных водах речной части эстуария (соленость 1–6 ‰) происходило заметное изъятие фосфатов (рис. 2, а), не-

значительное извлечение NO_3^- из среды оказывается малозаметным на фоне их высокой концентрации (рис. 2, б). Следовательно, скорость биохимических процессов по сравнению со скоростью смешения речных и морских вод была слишком низкой, чтобы обнаружить извлечение из среды NO_3^- и Si, поэтому их поведение было близким к консервативному (рис. 2, б, в).

Содержание БЭ в толще льда изменялось неравномерно по разрезу. Наиболее высокие концентрации всех БЭ отмечены в нижних слоях льда речной части эстуария на станциях 5–7: 0,3–0,6; 18–24; 6,0–16,0 и 31–40 мкМ/л для PO_4^-, NO_3^-, NH_4^+ и Si, соответственно. Эти концентрации превышают соответствующие константы Михаэлиса (1–3; 0,1–0,3 и 6 мкМ/л для NO_3^-, NH_4^+ и Si, соответственно). Таким образом, концентрации БЭ в районе наблюдений были достаточными для благоприятного развития фитопланктона и формирования РР как в водной среде, так и во льду.

Лед в значительной степени (6–8 раз) ослаблял интенсивность ФАР. На речных станциях 1–3 интенсивность ФАР 1 % и более от падающей на поверхность ФАР достигала 1 м глубины подо льдом. На станциях лимана и залива во всей толще подледной воды (вплоть до дна) интенсивность ФАР превышала 1 % от поверхностной ФАР (рис. 3, а). Однако в период измерений (29.01–06.02) на поверхности льда дневная доза ФАР на широте эстуария составляла 19–20 моль квантов/(м^{2}день), что в 2,5 раза меньше максимальной ФАР в июне (52 моль квантов/(м^{2}день)). Вследствие этого свет мог выступать в качестве лимитирующего фактора формирования Р как в воде, так и в донных осадках, поскольку содержание БЭ было достаточно высоким.

Содержание хлорофилла в воде на всех станциях было невысоким (0,5–2,5 мкг/л). Минимальное его содержание было в реке и в заливе (0,5–1,0 мкг/л), максимальное – в лимане (1,2–2,5 мкг/л), в среднем составило 1,3 ± 0,7 мкг/л. Измерения во льду показали, что содержание хлорофилла было низким, за исключением ст. 4 и 5, где его содержание изменялось от верхнего керна льда до нижнего в пределах 0,1–53,4 и 0,5–197,8 мкг/л соответственно (рис. 3, б). На остальных станциях содержание хлорофилла во льду менялось в пределах от 0,1 до 12 мкг/л, при этом основная масса хлорофилла находилась в нижнем слое льда и формировалась фитопланктоном (рис. 3, б).

Содержание ГВ во льду и в подледной воде уменьшается при переходе река – лиман – залив. В толще льда средняя концентрация ГВ в лимане составляла 0,6–0,4 мг/л, в заливе – 0,4–0,1 мг/л. В подледной воде на мористых станциях (0,8–0,5 мг/л) в 5 раз меньше, чем в речной воде (2,5–1,8 мг/л). Из этих данных ясно, что одним из источников $C_{орг}$ и его гумифицированного компонента являются речные воды.

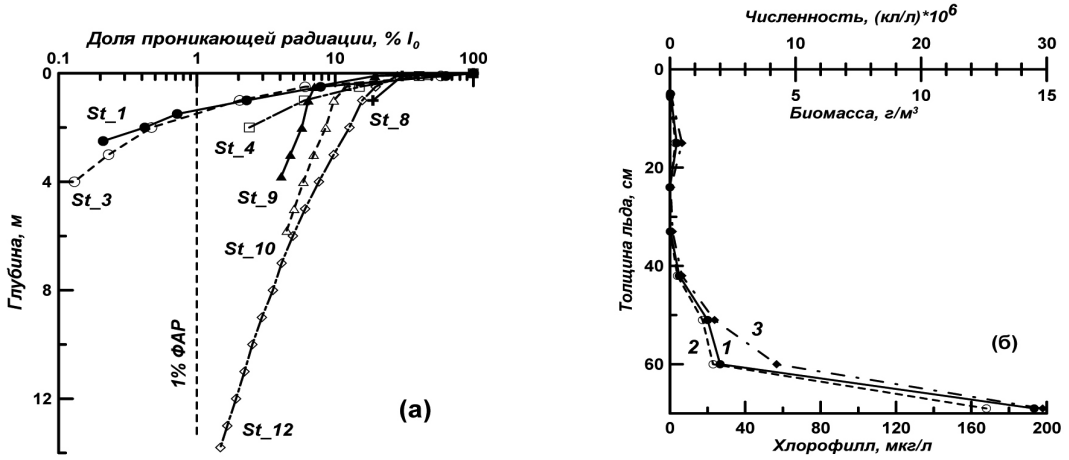


Рис. 3. Проникновение ФАР в толщу подледной воды (а) и распределение численности (1) и биомассы (2) микроводорослей и хлорофилла (3) в толще льда на ст. 5 (б)

Верхний слой мягких осадочных грунтов был отобран на 10 станциях (кроме ст. 1 и 8).

Содержание хлорофилла в верхнем слое осадков было на порядок выше, чем в толще воды и льда, при этом максимальное его количество зарегистрировано на речных станциях (до 114 мг/м^2); на станциях в районе бара и мористее содержание хлорофилла было несколько ниже, 54 мг/м^2 и 42 мг/м^2 соответственно. Таким образом, в период ледостава 2008 г. основная масса хлорофилла (в среднем более 85 %) находилась в верхнем слое донных осадков. В столбе воды и в толще льда, вместе взятых, его было лишь чуть более 15 %.

Измерения показали, что максимальное содержание общего $C_{орг}$ наблюдалось в речной части эстуария (2,38 % а.с.н. осадка), в районе бара содержание $C_{орг}$ резко падало и на ст. 6 достигало минимума – 0,66 %, в заливе содержание $C_{орг}$ вновь возрастало и на самой южной станции (ст. 11) достигало 2,09 %. Низкое содержание $C_{орг}$ в районе бара объясняется типом осадка (присутствие мелкозернистого песка) и высокой динамикой вод в этом районе, их периодическим взмучиванием и вымыванием верхнего слоя осадков в залив. Близкие концентрации $C_{орг}$ в Амурском заливе ранее наблюдали и другие авторы [Ходоренко и др., 2008] только в летний период. Из этого следует, что распределение и содержание $C_{орг}$ в верхнем слое осадка мало зависит от сезона.

Сравнение изменений концентраций $C_{орг}^{общ}$ и углерода гуминовых веществ ($C_{орг}^{ГВ}$) в осадках по разрезу эстуария реки показывает, что их содержания хорошо согласуются: максимальные концентрации $C_{орг}^{ГВ}$ наблюдались в речной части эстуария (1–1,3 %), минимальные – в районе бара (1,2–0,3 %), в заливе – промежуточные (0,7–0,9 %). Степень корреляции между $C_{орг}^{ГВ}$ и $C_{орг}^{общ}$ составила $r^2 = 0,63$.

Степень гумификации $C_{орг}$ в осадках ($C_{орг}^{ГВ}/C_{орг}^{общ}$) изменяется по разрезу эстуария противоположно изменению содержания ГВ: максимальная величина отношения наблюдалась в районе лимана, минимальная – в мористой части залива, промежуточная – в реке. Доля углерода ГВ в общей массе $C_{орг}$ в осадках лимана достигала 70 %, тогда как в осадках реки и залива составляла около 40 %. Причиной таких различий отношения $C_{орг}^{ГВ}/C_{орг}^{общ}$ является то, что в эстуарии происходит резкое изменение гидрологических и гидрохимических параметров. Благодаря резкому снижению скорости течения речной воды в эстуарии происходит интенсивная седиментация крупнодисперсных минеральных и органоминеральных частиц. Средняя величина отношения $C_{орг}^{ГВ}/C_{орг}^{общ} = 0,50 \pm 0,12$.

Содержание ГК на всех станциях эстуария было примерно вдвое меньше содержания ФК и составило: $C_{ГК} = 0,27 \pm 0,1$ % и $C_{ФК} = 0,58 \pm 0,17$ % а.с.н. Таким образом, ГВ в эстуарии во время съемки были представлены на 70 % ФК и на 30 % ГК, что согласуется с результатами исследования ГВ в эстуарных водах Амурского залива [Лапин и др., 1988, 1990].

Полученные данные позволяют оценить содержание $C_{орг}$ различного происхождения в расчете на единицу площади. Суммарное содержание $C_{орг}$ в расчете на единицу площади во влажном слое осадков толщиной 1 см изменялось в пределах 50–125 гС/м^2, $C_{орг}^{ГВ}$ составлял 30–70 гС/м^2 и органический углерод микрофитобентоса ($C_{орг}^{Хл}$) – 1–5 гС/м^2.

Исследования показали, что характер изменений содержания $C_{орг}^{общ}$, $C_{орг}^{ГВ}$ и $C_{орг}^{Хл}$ в донных осадках при переходе река – лиман – залив в значительной степени повторяют друг друга. Этот факт может служить доводом в пользу того, что существенным источником $C_{орг}$ в осадках является биомасса микрофитобентоса.

Литература

Гомоюнов К.А. Гидрологический очерк Амурского залива и реки Суйфуна // Тр. I конф. Производительные силы Дальнего Востока. Владивосток, 1927. Вып. 2. С. 73–91.

Звалинский В.И., Недашковский А.П., Сагалаев С.Г. и др. Биогенные элементы и первичная продукция в эстуарии реки Раздольной (Амурский залив Японского моря) // Биология моря. 2005. Т. 31, № 2. С. 107–116.

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.

Лапин И.А., Аникиев В.В., Ильичев В.И. Механизм седиментации растворенного органического вещества в эстуариях // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, № 6. С. 1475–1478.

Лапин И.А., Аникиев В.В., Винников Ю.А. и др. Биогеохимические аспекты поведения растворенного органического вещества в эстуарии р. Раздольная-Амурский залив Японского моря // Океанология. 1990. Т. 30, № 2. С. 234–240.

Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов. М.: ВНИРО, 1988. 120 с.

Современные методы гидрохимических исследований океана. М.: ИО РАН, 1992. 200 с.

Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Тищенко П.Я. Гумусовые вещества и макросостав донных отложений в нижнем течении реки Раздольной и северной части Амурского залива (Японское море) // Современное состояние и тенденции изменения природной среды залива Петра Великого Японского моря. М.: ГЕОС, 2008. С. 229–243.

Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. Кинетика извлечения и количественное определение гуминовых веществ в донных отложениях // Геохимия. 2012. № 4 (в печати).

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ И ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДАХ

ТИПИЗАЦИЯ ОЗЕРНЫХ ЭКОСИСТЕМ ПО ТРОФИЧЕСКОМУ СТАТУСУ

С.П. Китаев
Институт биологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: Ilmast@karelia.ru

Биологическая типизация озерных экосистем началась с классификацией водоемов по качественному составу фитопланктона, бентона и рыб. Еще в 1909 г. А. Тинеманн озера равнинной части Германии и Дании по составу бентоса назвал Chironomus-Seen и предгорий Альп – Tanytarsus-Seen. Классификация озер по руководящим видам рыб М. Борна [1877] тоже делит озера на горные и равнинные. В горных М. Борн различал озера ручьевой форели, озера озерной форели и гольцовые озера, а в равнинных озерах – сиговые, судаковые, лещовые и карасевые озера. За последние сто лет было предложено много классификаций на основе состава хирономид и других бентосных.

По W. Rodhe [1958], с позиций продукционной гидробиологии главными типами водоемов являются олиготрофные и евтрофные. Другие типы: дистрофные, миксотрофные, ацидотрофные, аргиллотрофные, сидеротрофные, а также тиотрофные, сульфидотрофные, содатрофные, соллитотрофные, криотрофные – должны исчезнуть или их нужно переименовать, как ложные. Такой же точки зрения относительно дистрофных озер придерживается В.В. Бульон [1999].

Почти все лимнолого-географические классификации озер не выдерживают критики с позиций продукционной гидробиологии, так как они сочетают в себе не только продукционные характеристики, но и многие лимнологические показатели (pH, цветность, минерализация, ионный состав, прозрачность, глубина, содержание кислорода, площадь озер, генезис котловины, тип сукцессии, фитопланктон, водная растительность, рыба). Обзор этих классификаций дан в работе С.П. Китаева [2007].

После работы Г.Г. Винберга [1960] основополагающий принцип величины первичной продукции никем не оспаривается. «Теперь уже можно считать окончательно установленным, что без привлечения количественных данных, характеризующих величину первичной продукции, невозможно никакое дальнейшее развитие естественно-исторических основ классификации озер» [Винберг, 1960]. В этой же работе Г.Г. Винберг дает классификации озер по величине первичной продукции и содержанию хлорофилла. После 1960 г. лимнологами мира предложено около 80 классификаций водоемов по содержанию хлорофилла «а» (мг/м^3) и первичной продукции (г/(м^3·сутки), г/(м^2·сутки), г/(м^2·год)) и 109 трофических классификаций по прозрачности, содержанию азота, фосфора и соотношению N/P, по биомассе зоопланктона (г/м^3 и г/м^2), бентоса, ихтиомассе и промысловой рыбопродукции (обзор – [Китаев, 2007]).

Обычно все показатели содержания хлорофилла «а» и первичной продукции во всех трофических классификациях указаны в традиционной номенклатурной шкале трофности водоемов. В 1977 г. R.E. Carlson предложил использовать нумерическую систему для оценки трофического статуса озер. Он использовал три основных показателя: прозрачность, содержание общего фосфора и хлорофилла «а». В общих диапазонах прозрачности (0,06–64,0 м), общего фосфора (0,75–768 мг/м^2) и хлорофилла (0,04–1183 мг/м^2) присвоены индексы трофического статуса от 0 для первых и до 100 баллов для вторых показателей (табл. 1).

Таблица 1

Индекс трофического статуса (TSI) [Carlson, 1977]

Типы (С.К.)	Нумерическая шкала	Номенклатурная шкала		
	TSI	Прозрачность, м	$P_{общ}$, мг/м^3	Хлорофилл «а», мг/м^3
Ультраолиготрофные	<20	>16	<3	<0,34
Олиготрофные	20–40	4–16	3–12	0,34–2,6
Мезотрофные	40–60	1–4	12–48	2,6–20,0
Эвтрофные	60–80	0,25–1	48–196	20–154
Политрофные	>80	<0,25	>196	>154

Нумерическая система Карлсона [1977] стала использоваться при определении ихтиомассы [Bays, Crisman, 1983]; при оценке статуса озер Эстонии [Милиус, Кываск, 1979; Милиус, 1982; Стараст и др., 1985; Милиус и др., 1987] и для трофической классификации водоемов [Бульон, 1987, 1993; Трифонова, 1986, 1993].

Для унификации озер было проанализировано почти двести классификаций, разработанных почти за 100 лет в лимнологии, и материалы базы озер (более 5 тыс. водоемов).

Предложены типичные стандартные классы в номенклатурной шкале трофности

водоемов для прозрачности, содержания биогенных элементов, хлорофилла «а», первичной продукции фитопланктона и макрофитов, биомассы фитопланктона, зоопланктона, бентоса и рыб от ультраолиготрофных до гиперевтрофных (табл. 2).

В табл. 2 в качестве семнадцатого показателя приведено содержание хлорофилла «а» для всех трофических типов озер под м^2. Содержание хлорофилла «а» изменяется примерно в одних пределах (10–100 мг/м^2). Вероятно, поэтому пока нет трофических классификаций по содержанию хлорофилла «а» под квадратным метром. Весьма интересно, что индекс листовой поверхности растительности в наземных биомах (кроме пустынь) в период максимального фотосинтеза составляет 5–6 и очень редко 9 и более.

В табл. 2 кроме номенклатурной системы предложена и нумерическая в баллах. Каждому типу озер определены баллы от 1 балла для ультраолиготрофных озер и до 7 баллов для гиперэвтрофных. Индексы трофического статуса (ИТС) изменяются от 1,5 для ультраолиготрофных до более 6,5 балла – для гиперэвтрофных водоемов (табл. 2).

Здесь нужно заметить, что с математической точки зрения «балльные» оценки ничем принципиально не отличаются от числовых [Шитиков и др., 2005].

Баллы от олиготрофных до β-эвтрофных водоемов изменяются от 1 до 2, от 2 до 3 и так до 5–6 (табл. 2). Первая цифра относится к меньшему классу, а вторая – большему. Для грубой оценки от олиготрофных до β-эвтрофных озер можно взять вторую величину. Для более тонкой оценки нужно взять первую цифру баллов и к ней прибавить величину прибавочной доли, рассчитанной по формуле:

$$TSI = x_1 + \frac{x_2 - y_1}{y_2 - y_1}$$

где x_1 – балл TSI от олиготрофного (1) до β-евтрофного (5); x_2 – измеренная величина показателя; y_1 – первая величина класса из таблицы (2); y_2 – вторая величина класса из таблицы.

В озере определили величину прозрачности – 4,5 м, что характерно для α-мезотрофных озер (2 балла); содержание общего азота 1500 мг/м^3 или 1900 мг/м^3, что свойственно α-эвтрофному типу озер (4 балла).

$$TSI_{прозр} = 2 + \frac{4{,}5 - 4}{8 - 4} = 2{,}125 \text{ балла (грубая оценка – 3 балла)}$$

$$TSI_{N\,общ} = 3 + \frac{1500 - 1300}{1950 - 1300} = 3{,}308 \text{ балла (грубая оценка 4 балла)}$$

$$TSI_{N\,общ} = 3 + \frac{1500 - 1300}{1950 - 1300} = 3{,}932 \text{ балла (грубая оценка 4 балла)}$$

Таким образом, учет прибавочной доли TSI дает более точные оценки величины индекса трофического статуса.

Таблица 2

Стандартные классы показателей содержания биогенных элементов, величин первичной продукции фитопланктона и макрофитов, биомассы зоопланктона, бентоса и рыбы. Баллы индекса трофического статуса (TSI) [Ильмаст и др., 2008; Китаев, 2009, 2010]

Показатель	Типы озер и их статус						
	Ультраолиготрофный	Олиготрофный	α-мезотрофный	β-мезотрофный	А-эвтрофный	β-эвтрофный	Гиперэвтрофный
Прозрачность, м	>16	8–16	4–8	2–4	1–2	0,5–1	<0,5
Азот общий, мг/м^3	<325	325–650	650–825	825–1300	1300–1950	1950–2600	>2600
Фосфор общий, мг/м^3	<6,3	6,3–25,0	25,1–37,5	37,6–50,0	50,1–75,0	75,1–100,0	>100
Хлорофилл «а»: мг/м^3 мг/м^2	 <1,5 ≥10	 1,6–3,0 ≥10	 3,1–6,0 ≥10	 6,1–12,0 ≥10	 12–25 ≥10	 25–48 ≥10	 >48 ≥10
Биомасса фитопланктона, г/м^3	<0,5	0,5–1,0	1,1–2,0	2,1–4,0	4,1–8,0	8,1–16,0	>16
Первичная продукция фитопланктона: гС/(м^3·сутки) гС/(м^2·сутки) гС/(м^2·год)	 <0,01 <0,125 <12,5	 0,01–0,04 0,125–0,25 12,5–25	 0,05–0,16 0,26–0,50 26–50	 0,17–0,60 0,5–1,0 51–100	 0,61–2,50 1,1–2,0 101–200	 2,5–10,0 2,1–4,0 201–400	 >10 >4 >400
Продукция макрофитов, гС/(м^2·год)	<12,5	12,5–25	26–50	51–100	101–200	201–400	>400
Общая первичная продукция, гС/(м^2·год)	<25	25–50	51–100	101–200	201–400	401–800	>800
Биомасса зоопланктона: г/м^3 г/м^2	 0,5 1,25	 0,5–1,0 1,25–2,5	 1–2 2,5–5	 2–4 5–10	 4–8 10–20	 8–16 20–40	 >16 >40
Биомасса бентоса, мг/м^2	1,25	1,25–2,5	2,5–5	5–10	10–20	20–40	>40
Сумма биомасс зоопланктона и бентоса, г/м^2	<2,5	2,5–5	5–10	10–20	20–40	40–80	>80
Ихтиомасса, кг/га	<15	15–30	30–60	60–120	120–240	240–480	>480
Рыбопродукция, кг/га	<5	5–10	11–20	21–40	41–80	81–160	>160
Баллы	1	1–2	2–3	3–4	4–5	5–6	7
Индекс трофического статуса (ИТС)	<1,5	1,5–2,5	2,6–3,5	3,6–4,5	4,6–5,5	5,6–6,6	>6,5
Сумма баллов (ИТС)	16–24	25–40	41–56	57–72	73–88	89–104	105–112

Расчеты индексов трофического статуса Онежского, Ладожского и Псковско-Чудского озер по 16 показателям четко указали, что Онежское можно отнести от ультраолиготрофного до β-мезотрофного; Ладожское – от ультраолиготрофного до β-эвтрофного и Чудское озеро – от ультраолиготрофного до гиперэвтрофного (табл. 3). Средний TSI для Онежского озера имеет значение 2,31, что соответствует олиготрофному типу, TSI Ладожского озера – 3,12 (α-мезотрофное) и TSI Чудского озера – 4,56 (α-эвтрофное).

Таблица 3

Вероятность (%) и число показателей (в скобках) отнесения озер к трофическому типу по 16 показателям

Озеро	Ультраолиготрофный	Олиготрофный	А-мезотрофный	β-мезотрофный	α-эвтрофный	В-эвтрофный	Гиперэвтрофный	Средний ИТС	Тип озера
Онежское	12,5 (2)	50,0 (8)	18,3 (3)	18,7 (3)	–	–	–	2,31	Олиготрофный
Ладожское	6,2 (1)	18,8 (3)	50,0 (8)	6,3 (1)	–	18,3 (3)	–	3,12	А-мезотрофный
Чудское	6,2 (1)	–	–	50,0 (8)	18,8 (3)	6,3 (1)	18,7 (3)	4,56	А-эвтрофный

Изучение глубокого водохранилища в Техасе (США) и оценка его трофического статуса по 22 показателям выявили, что по 11 (50 %) показателям водохранилище олиготрофное; по 4 (18,2 %) – мезотрофное и 7 (38,5 %) – эвтрофное или в среднем 3,1 балла, что соответствует мезотрофному типу (Hannan et al., 1981).

Таким образом, для объективной оценки трофического статуса озер необходимо использовать большое число показателей: прозрачность, содержание биогенных элементов, хлорофилла «а», первичную продукцию фитопланктона и макрофитов, биомассу фитопланктона, бентоса, рыбы и др.

Полный список литературы приведен в работах С.П. Китаева [1984, 1994, 2007].

Литература

Бульон В. В. Первичная продукция планктона и классификация озер // Продукционно-гидробиологические исследования водных экосистем. Л.: Наука, 1987. С. 45–51.

Венгилинский Д.Л. К классификации озер Вилюйской низменности // Биология и продуктивность водных организмов. Свердловск: Урал. филиал АН СССР, 1970. С. 42–50.

Винберг Г.Г. Опыт изучения фотосинтеза и дыхания в водной массе озера. К вопросу о балансе органического вещества // Тр. Лимнол. станции в Косино. 1934. Вып. 18. С. 5–24.

Винберг Г.Г. Взаимозависимость общегидробиологических и рыбохозяйственно-гидробиологических исследований // Актуальные вопросы гидробиологии. Л., 1984. С. 3–10.

Винберг Г.Г. Сравнительно-биолимнологические исследования, их возможности и ограничения // Продукционно-гидробиологические исследования на внутренних водоемах. Л., 1986. С. 4–18.

Винберг Г.Г., Иванова А.И. Опыт изучения фотосинтеза и дыхания в водной массе озера. К вопросу о балансе органического вещества. Сообщ. 2 // Тр. Лимнол. станции в Косино. 1935. 20. С. 5–34.

Ильмаст Н.В., Китаев С.П., Кучко А.А., Павловский С.А. Гидроэкология разнотипных озер южной Карелии. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2008. 90 с.

Китаев С.П. Экологические основы биопродуктивности озер разных природных зон. М., 1984. 207 с.

Китаев С.П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. 395 с.

Китаев С.П. Комплексная оценка продукционных возможностей озер и количественной типологии («индексы трофического статуса») // X съезд гидробиологического общества РАН. Владивосток, 2009. С. 187–188.

Китаев С.П. Сто лет трофических классификаций в лимнологии // Тез. докл. 4-й междунар. науч. конф., посвященной памяти профессора Г.Г. Винберга «Современные проблемы гидроэкологии». СПб.: ЗИН РАН, 2010. 84 с.

Стараст Х.А., Милиус А.Ю., Линдпере А.В., Симм Х.А. Модель прогнозирования уровня трофии и трофического состояния малых озер // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Иркутск, 1985. Вып. 8. С. 21–22.

Трифонова И.С. Определение трофического статуса озер двух районов Северо-Запада СССР по первичной продукции, содержанию хлорофилла и трофических индексов // Продукционно-гидробиологические исследования на внутренних водоемах. Л., 1986. С. 78–86.

Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология. М.: Наука, 2005. Кн. 1. 281 с.; Кн. 2. 337 с.

Hannan H.H., Barrows D., Whitenberg D.C. The trophic status of a deep-storage reservoir in central Texas // Proc. of the Sym. on Surface Water Impoundments. Vol. 1. 1981. P. 425–434.

Kitaev S. Integrated assessment of production capacities of lakes and quantitative typology («Trophic status indices») // 2nd European large Lakes symposium, Norrtälji, Sweden, 2009. P. 6.

Rodhe W. The SIL Founders and Our Fundament // Scriptn Limnologica Upsaliensia. Collectio 10 A. 1974. 15 p.

Thienemann A. Chironomus // Die Binnengewässer. B. XX. 1954. 834 p.

Thienemann A. Erinnerungen und Tagebuchblätter eines Biologen (Ein Leben im Dienste der Limnologie). Stuttgart, 1959. 499 p.

ПРОДУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ЕЕ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ОЗЕРНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

В.В. Бульон

Зоологический институт РАН, Санкт-Петербург

e-mail: vboulion@zin.ru

Прогнозирование биологической продуктивности водоемов в изменяющихся условиях внешней среды – одно из востребованных направлений современной гидроэкологии. Биотическая часть водной экосистемы состоит из групп функционально родственных организмов, которые с некоторой степенью условности можно отнести к первичным продуцентам, редуцентам и консументам разного порядка.

Редуценты используют для своего роста автохтонное и аллохтонное органическое вещество. Продуцирование автохтонного органического вещества фотосинтезирующими организмами зависит от многих абиотических факторов, среди которых ключевыми являются биогенные элементы, световые условия и длительность вегетационного сезона, обусловленная географической широтой. Поступление в водоем аллохтонного органического вещества (в том числе гуминовых соединений, обеспечивающих цветность воды) тесно связано с площадью водосборного бассейна и морфометрией котловины [Россолимо, 1964]. Органическое вещество разного генезиса через систему соподчиненных связей между биотическими и абиотическими факторами определяет биомассу и продукцию консументов (включая рыб), относящихся к разным трофическим уровням.

Такой системный подход в сочетании с балансовым принципом нами был использован при создании масс-балансовой модели, назначение которой – прогноз реакции озерных экосистем на изменение биотических и абиотических условий [Бульон, 2004, 2005, 2006]. Ниже перечислены компоненты модели (рисунок).

Входные (движущиеся) абиотические параметры: географическая широта (Lat), средняя (D_{mean}) и максимальная (D_{max}) глубины, содержание общего фосфора (TP) и цветность воды (Pt).

Целевые и промежуточные (вспомогательные) параметры:

биомасса макрофитов (B_{mac}), эпифитов (B_{epi}), фитобентоса (B_{phb}) и фитопланктона (B_{php}), бактериобентоса (B_{bcb}) и бактериопланктона (B_{bcp}), «мирного» (B_{hzo}) и хищного (B_{pzo}) зоопланктона, зообентоса (B_{zbe}), планктоноядных (B_{plf}), бентосоядных (B_{bef}) и хищных рыб (B_{psf});

валовая продукция фитопланктона (GP_{php}); чистая продукция макрофитов (P_{mac}), эпифитов (P_{epi}) и фитобентоса (P_{phb});

поступление продукции макрофитов в донные осадки (Sed); трансформация аллохтонного органического вещества бактериопланктоном (DOM);

вылов человеком, животными, птицами и (или) естественная смертность планктоноядных (Y_{plf}) и бентосоядных рыб (Y_{bef}); продукция хищных рыб (P_{psf});

потери энергии фитопланктоном (R_{php}), бактериопланктоном (R_{bcp}) и бактериобентосом (R_{bcb}) при дыхании;

потери энергии «мирным» ($(R+F)_{hzo}$) и хищным зоопланктоном ($(R+F)_{pzo}$), зообентосом ($(R+F)_{zbe}$), планктоноядными ($(R+F)_{plf}$), бентосоядными ($(R+F)_{bef}$) и хищными ($(R+F)_{psf}$) рыбами при дыхании и с неусвоенной пищей;

концентрация хлорофилла (Chl); длительность вегетационного сезона (GS); прозрачность воды (Sec); площадь литоральной зоны (Lit); фактор формы озерной котловины (FF); площадь зарастания макрофитами (M_{cov}).

Входные биотические параметры – скорость оборота биомасс (суточные P/B-коэффициенты) и эффективность использования потребленной энергии на рост (коэффициенты K_1) для каждой функциональной группы гидробионтов, значения которых известны из литературы [Алимов, 1982; Винберг, 1985; Иванова, 1985; Руденко, 1985; Håkanson, Boulion, 2002].

Продукция фитопланктона оценивалась с помощью эмпирических регрессионных уравнений, описывающих связи между содержанием в воде общего и взвешенного фосфора, концентрацией хлорофилла «а», скоростью фотосинтеза, прозрачностью воды и длительностью вегетационного сезона. Эти связи были установлены в результате анализа большого массива данных для водоемов, расположенных в разных точках планеты и различающихся по трофическому статусу [Бульон, 1994; Håkanson, Boulion, 2002].

Нами было установлено, что чистая продукция макрофитов зависит от географической широты и степени зарастания акватории, последняя – от соотношения между прозрачностью воды и средней глубиной, т. е. оптической глубины водоема.

Макрофиты служат субстратом для водорослей-обрастателей, следовательно, биомасса эпифитов находится в прямой зависимости от степени развития водной растительности. Не обнаружено какой-либо зависимости степени обрастания эпифитами от вида растения-субстрата и его архитектуры [Макаревич, 1985; Бульон, 2004]. По объединенным данным (для макрофитов в целом и для отдельных их видов) отношение B_{epi}/B_{mac} варьирует от 0,008 до 0,044 (медиана 0,016).

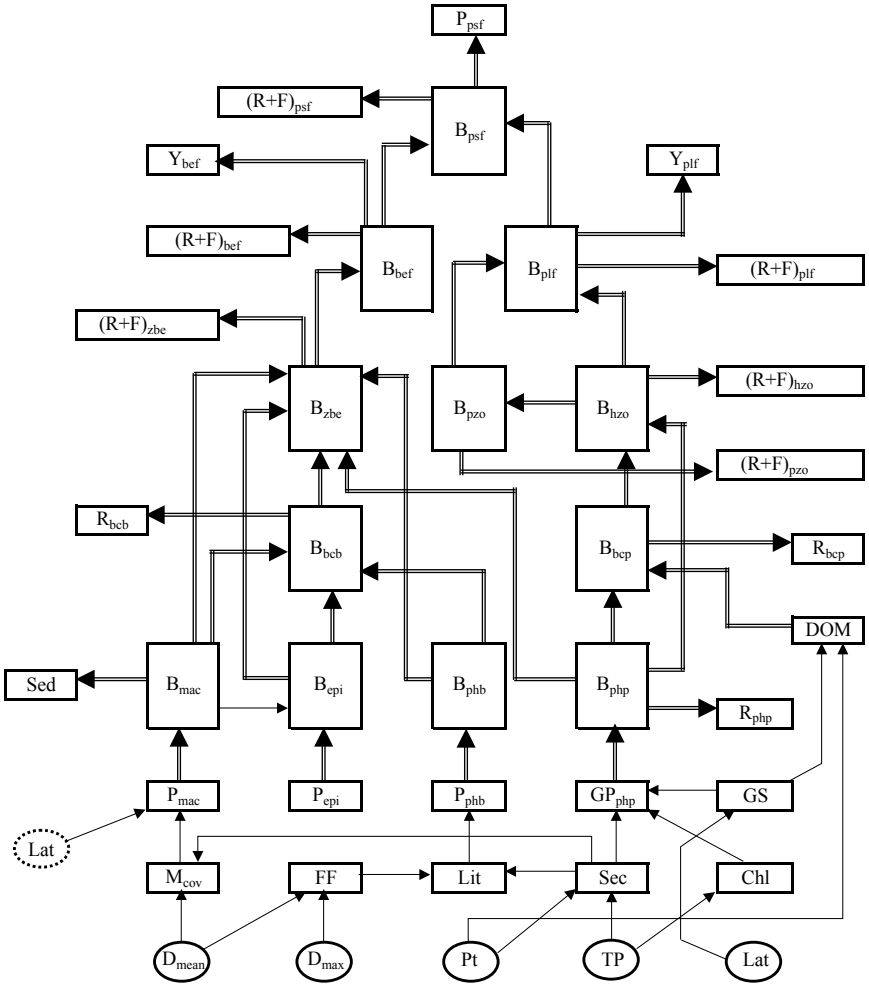


Схема модели для прогнозирования биомассы и продукции ключевых групп гидробионтов (D_{mean}, D_{max}, Pt, TP, Lat – входные параметры). Объяснения символов в тексте

Продукция фитобентоса на единицу площади прибрежного пояса зависит от соотношения глубины и прозрачности воды (D/Sec). На урезе воды (D/Sec ~ 0) продукция близка к нулю, возрастает до максимальных величин при D/Sec от 0,25 до 0,5 и вновь падает до нуля при D/Sec ~ 2 и выше. Чтобы оценить относительный вклад P_{phb} в первичную продукцию озера в целом, надо знать отношение площади литорали к площади водоема.

Внешняя граница литоральной зоны, где продукция фитобентоса практически равна нулю, соответствует приблизительно изобате 2Sec [Бульон, 2004].

В пресных и морских водах разного уровня продуктивности в бактериальную фракцию включается от 7 до 48 %, в среднем 20 % чистой продукции фитопланктона [Бульон, 1988, 1994; Boulion, Häkanson, 2003]. Эффективность роста бактериопланктона (K_1) варьирует от 0,23 до 0,50 [Baines, Pace, 1991; Jahnke, Craven, 1995; Conan et al., 1999; Weiss, Simon, 1999]. Специальные исследования, выполненные Г.А. Инкиной [1979], показали, что коэффициент K_1 составляет в среднем 0,33, т. е. траты на дыхание бактериопланктона почти в два раза превышают его продукцию.

Продукция бактериобентоса (P_{bcb}) варьирует от 10 до 60 % от суммы продукций бактериобентоса и бактериопланктона [Романенко, 1972; Сорокин и др., 1975; Драбкова 1981]. Доля P_{bcb} в суммарной продукции редуцентов увеличивается с уменьшением D_{mean}.

Согласно концепции А.Ф. Алимова [1982], сообщество зообентоса рассматривается в модели как единая система. На входе сообщества – энергия, потребленная «мирными» животными, на выхо-

де – продукция сообщества в целом, т. е. сумма продукций «мирных» и хищных животных за вычетом рациона хищных животных.

Модель состоит из систем уравнений, которые описывают изменение биомассы функциональных групп организмов, обусловленное поступлением энергии от предшествующего трофического уровня, ее трансформацией на следующий трофический уровень и потерями энергии на дыхание с неусвоенной пищей.

В модели используются эмпирические регрессионные уравнения, описывающие зависимость длительности вегетационного сезона от географической широты, концентрации хлорофилла «а» от фосфора, прозрачности воды от содержания общего фосфора и цветности воды. Соотношение между D_{mean} и D_{max} рассматривается как фактор формы котловины водоема. Этот фактор и прозрачность воды определяют относительную площадь литоральной зоны, от величины которой зависит продукция фитобентоса. Параметры D_{mean}, Sec и Lat влияют на площадь зарастания макрофитами и, в конечном счете, на продукцию макрофитов.

Изменяя входные параметры модели, можно прогнозировать изменения биомассы и продукции первичных продуцентов, редуцентов и консументов разного уровня. Следует подчеркнуть, что в природе нет четких границ между планктоноядными, бентосоядными и хищными рыбами. В группу планктоноядных рыб справедливо было бы включить часть факультативных бентофагов, в группу бентосоядных рыб – некоторую долю факультативно хищных рыб. Некоторая условность границ наблюдается и среди представителей первичных продуцентов и редуцентов. Так, с уменьшением средней глубины водоема размывается грань между фитопланктоном и фитобентосом, между бактериопланктоном и бактериобентосом.

Для тестирования модели были использованы результаты наблюдений на трех озерах Беларуси – Нарочь, Мястро и Баторино [Винберг, 1985]. Сравнение эмпирических данных по продукции организмов ключевых звеньев трофической цепи с результатами модели показало высокую прогностическую точность последней. Коэффициент корреляции (R^2) между эмпирическими и предсказанными данными составил 0,87–0,96 [Бульон, 2005].

Разработанная нами модель была использована для прогноза биологической продуктивности оз. Кривого (Карелия, Беломорская биологическая станция, 66° 30’ с.ш.). Согласно прогнозу, основной продуцент – фитопланктон, отвечающий за 70–80 % суммарной (чистой) первичной продукции. В продукцию бактериопланктона трансформируется ~ 30 %, в продукцию «мирного» и хищного зоопланктона ~ 9 и 2 % соответственно, в продукцию зообентоса ~ 3 %, в продукцию рыбного сообщества ~ 0,40 % суммарной первичной продукции (табл.).

Биомасса (B), продукция (P), скорость оборота биомассы (P/B) и отношение продукции к суммарной первичной продукции (P/PP) для организмов разных трофических групп в оз. Кривом (по результатам анализа модели)

Трофическое звено	B, ккал/м^2	P, ккал/м^2 за сезон	P/B, за сезон	P/PP, %
Фитопланктон	2,9–4,9	125–213	44	71–80
Макрофиты	11–13	21–27	2	8–16
Эпифиты	0,16–0,20	3,4–4,3	22	1,3–2,5
Фитобентос	1,7–2,6	18–28	11	10–11
Первичные продуценты	–	174–265	–	100
Бактериопланктон	1,0–1,3	57–74	58	28–33
Бактериобентос	0,10–0,11	5,7–6,2	58	2,4–3,3
«Мирный» зоопланктон	1,4–2,1	16–24	12	9,2–9,4
Хищный зоопланктон	0,36–0,54	3,1–4,7	8,7	1,8
Зообентос	2,7–3,1	5,8–6,6	2,2	2,5–3,3
Планктоноядные рыбы	2,1–3,2	0,78–1,2	0,36	0,44–0,45
Бентосоядные рыбы	1,6–1,8	0,10–0,13	0,23	0,051–0,057
Хищные рыбы	0,43–0,58	0,10–0,13	0,23	0,051–0,057
Сообщество рыб	–	0,72–0,98	–	0,37–0,41

Анализ модели показал, что поток органического вещества от первичных продуцентов и редуцентов к верхним трофическим уровням регулируется абиотическими факторами, т. е. «снизу». Это согласуется с трофодинамической концепцией функционирования водных экосистем и с первым положением (эффектом «bottom-up») распространенной концепции «трофического каскада» [Kitchell, Carpenter, 1993].

Из множества внешних факторов нами были выбраны ключевые и относительно независимые входные параметры – морфометрия водоемов (D_{mean} и D_{max}), гидрохимические показатели (Pt и TP). Поскольку не существует абсолютно независимых факторов, большое значение придается в модели интегральному параметру Lat, суммирующему влияние климатических и эдафических факторов. Результаты тестирования модели показали, что она обладает достаточно высокой прогностической точностью и пригодна для составления биотических балансов экосистем озерного типа и, что очень важно, для проверки надежности эмпирических данных.

Литература

Алимов А.Ф. Продуктивность сообществ беспозвоночных макробентоса в континентальных водоемах СССР (Обзор) // Гидробиол. журн. 1982. Т. 18, № 2. С. 7–18.

Бульон В.В. Внеклеточная продукция фитопланктона и методы ее исследования // Гидробиол. журн. 1988. Т. 24, № 3. С. 64–73.

Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических экосистемах. Л.: Наука, 1994. 222 с.

Бульон В.В. Вклад основных групп автотрофных организмов в первичную продукцию водоемов // Водные ресурсы. 2004. Т. 31, № 1. С. 1–11.

Бульон В.В. Моделирование потоков энергии в озерных экосистемах как инструмент гидробиологических исследований // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 3. С. 361–370.

Бульон В.В. Первичная продукция и рыбопродуктивность: моделирование и прогноз // Биология внутренних вод. 2006. № 1. С. 48–56.

Винберг Г.Г. Общие особенности продукционного процесса в Нарочанских озерах // Экологическая система Нарочанских озер. Минск: Университетское, 1985. С. 269–284.

Драбкова В.Г. Зональное изменение интенсивности микробиологических процессов в озерах. Л.: Наука, 1981. 212 с.

Иванова М.Б. Продукция планктонных ракообразных. Л.: ЗИН АН СССР, 1985. 222 с.

Инкина Г.А. Скорость потребления кислорода бактериопланктоном // Экспериментальные и полевые исследования биологических основ продуктивности озер. Л.: ЗИН АН СССР, 1979. С. 103–120.

Макаревич Т.А. Эпифитон // Экологическая система Нарочанских озер. Минск: Изд-во «Университетское», 1985. С. 99–112.

Романенко В.И. Микрофлора Рыбинского водохранилища // Рыбинское водохранилище. Л.: Наука, 1972. С. 129–152.

Россолимо Л.Л. Основы типизации озер и лимнологического районирования // Накопление веществ в озерах. М.: Наука, 1964. С. 5–46.

Руденко Г.П. Методы определения ихтиомассы, прироста рыб и рыбопродукции // Продукция популяций и сообществ водных организмов и методы ее изучения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. С. 111–138.

Сорокин Ю.И., Павельева Е.Б., Васильева М.И. Роль микрофлоры в продуктивности лососевого озера // Журн. общей биол. 1975. Т. 36, N 1. С. 126–134.

Baines S.B., Pace M.L. The production of dissolved organic matter by phytoplankton and its importance to bacteria: Patterns across marine and freshwater systems // Limnol. Oceanogr. 1991. Vol. 36, N 6. P. 1078–1090.

Boulion V.V., Häkanson L. A new general dynamic model to predict biomass and production of bacterioplankton in lakes // Ecol. Model. 2003. Vol. 160, N 1–2. P. 91–114.

Conan P., Turley C., Stutt E. et al. Relationship between phytoplankton efficiency and proportion of bacterial production to primary production in the Mediterranean Sea // Aquat. Microb. Ecol. 1999. Vol. 17, N 2. P. 131–144.

Håkanson L., Boulion V.V. The Lake Foodweb – modelling predation and abiotic/biotic interactions. Leiden: Backhuys Publishers, 2002. 344 p.

Jahnke R.A., Craven D.B. Quantifying the role of heterotrophic bacteria in the carbon cycle // Limnol. Oceanogr. 1995. Vol. 40, N 2. P. 436–441.

Kitchell J.F., Carpenter S.R. Cascading trophic interactions // The trophic cascade in lakes. Cambridge: University press, 1993. P. 1–14.

Weiss M., Simon M. Consumption of labile dissolved organic matter by limnetic bacterioplankton: the relative significance of amino acids and carbohydrates // Aquat. Microb. Ecol. 1999. Vol. 17, N 1. P. 1–12.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

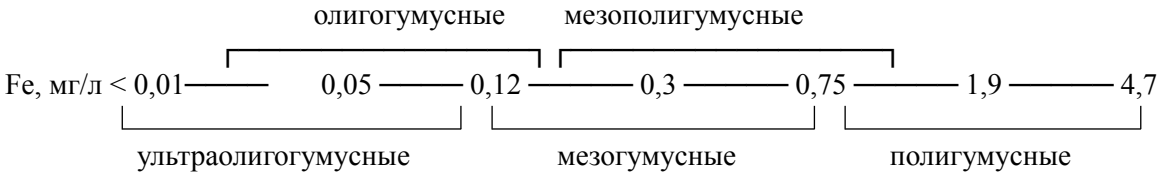
П.А. Лозовик
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru

Органическое вещество (ОВ) и биогенные элементы (БЭ) играют очень важную роль в водных экосистемах. От их содержания зависит качество воды, уровень трофии водоемов и их продукционные возможности. ОВ и БЭ относятся к лабильным соединениям, и в водных объектах происходит их трансформация, превращение одних форм в другие, а процессы фотосинтеза приводят к новообразованию ОВ, которое подвергается деструкции микроорганизмами. Кинетические характеристики этих процессов могут отражать функционирование водных экосистем на химическом уровне. В этой связи является актуальным рассмотреть основные направления исследования ОВ и БЭ как важнейших компонентов объектов гидросферы.

На первом этапе целесообразно получить общие сведения о содержании ОВ и БЭ в водном объекте и по ним осуществить некоторую типизацию водоема. Исходя из классических представлений, ОВ природных вод по источнику его происхождения подразделяют на 2 группы: аллохтонное и автохтонное ОВ. Первое обусловлено поступлением веществ гумусовой природы с водосборной территории, а второе – в результате протекания продукционно-деструкционных процессов в самом водоеме. Применительно к поверхностным водам гумидной зоны разработана их классификация по гумусности воды ($Hum = \sqrt{ЦВ \cdot ПО}$) [Лозовик, 2012], которая основана на особенностях кислотно-основного равновесия этих вод [Лозовик, 2007]:

Низкогумусные Hum ≤ (10–15)	ультраолигогумусные ОВ 1–3 мг/л	Hum ≤ 5(4 – 6)
	олигогумусные ОВ 3–8 мг/л	(4–6) 5 ≤ Hum ≤ 12(10–15)
Среднегумусные (10–15) ≤ Hum ≤ (25–37)	мезогумусные ОВ 8–20 мг/л	(10–15)12 ≤ Hum ≤ 30(25–37)
Высокогумусные Hum ≥ (25–37)	мезополигумусные ОВ 20–50 мг/л	(25–37)30 ≤ Hum ≤ 75 (65–80)
	полигумусные ОВ 50–120 мг/л	Hum ≥ 75 (65–80)

Дополнительным показателем отнесения вод к тому или иному классу гумусности служит содержание железа



Для Карельского гидрографического района характерно преобладание мезо- и мезополигумусных водных объектов. Олигогумусные воды отмечены большей частью в озерах с замедленным водообменном, а полигумусные – в водотоках и высокопроточных озерах сильно заболоченных территорий.

При анализе ОВ природных вод большое значение имеет природа его происхождения: аллохтонное или автохтонное ОВ. Широко используется их качественная оценка по соотношению ПО/БО, C/N, ЦВ/БО, ЦВ/ПО [Скопинцев, Гончарова, 1987]. Известно образное определение Б.А. Скопинцева: «аллохтонное ОВ – это темный гумус, автохтонное ОВ – это светлый гумус». На примере

поверхностных вод Карелии нами получено эмпирическое уравнение, позволяющее оценивать долю автохтонного ОВ: $\rho_{авт} = 0{,}62ХПК/Hum - 0{,}35$ [Лозовик и др., 2007]. На территории Карелии в большинстве объектов наблюдается преобладание аллохтонного ОВ. Наибольшая доля автохтонного ОВ отмечена в озерах с замедленным водообменном, а также находящихся на водоразделе рек с малым удельным водосбором. Повышенная его доля наблюдается и в эвтрофных водных объектах.

О природе ОВ определенная информация может быть получена по его элементному составу. Проблема заключается в том, что мы можем надежно определить содержание $C_{орг}$ и $N_{орг}$, а $H_{орг}$ и массу ОВ достаточно проблематично в связи с тем, что имеем дело с водными растворами. В развитие работ Э.С. Бикбулатова [1981] нами разработан расчетно-аналитический метод определения элементного состава и массы ОВ по ХПК, $C_{орг}$ и $N_{орг}$ [Лозовик, 2007]. Любое ОВ, содержащее C, H, N и O, можно представить общей брутто-формулой трех типов с соответствующими степенями окисления или электрохимической валентностью углерода (ЭВ), и для этих типов соединений можно рассчитать элементный состав и массу ОВ:

1. $C_n(H_2O)_mNH_3$, ЭВ = 0, $C_{орг} = 0{,}375ХПК$, $n = 14C_{орг}/12N_{орг}$
2. $C_n(H_2O)mH_\ell NH_3$, ЭВ = $-\ell/n$, $C_{орг} < 0{,}375ХПК$, $\ell = (1{,}75ХПК - 4{,}67C_{орг})/N_{орг}$
3. $C_n(H_2O)_m O_f NH_3$, ЭВ = $2f/n$, $C_{орг} > 0{,}375ХПК$, $f = (2{,}33C_{орг} - 0{,}875ХПК)/N_{орг}$

   $m = 0{,}5n - 0{,}25 - 0{,}125\ell - 0{,}25f$, $H_{орг} = N_{орг}(2m + \ell + 3)/14$, $O_{орг} = 16N_{орг}(m + f)/14$

   $C_{ОВ} = C_{орг} + H_{орг} + N_{орг} + O_{орг}$

В качестве примера приведены данные расчета элементного состава и массы ОВ для озер Крошнозеро, Суоярви и Пряжинское, расположенных в Карелии, и оз. Неро в центре европейской части России [Бикбулатов и др., 2003] (табл.). Озера Крошнозеро и Пряжинское являются мезогумусными эвтрофными, Суоярви – мезополигумусным мезотрофным, Неро – высокоэвтрофным предположительно олигогумусным.

Элементный состав ОВ некоторых озер
(в числителе – мг/л, в знаменателе – %)

Озеро	ХПК, мгО/л	$C_{орг}$	$N_{орг}$	$H_{орг}$	$O_{орг}$	$C_{ОВ}$	Брутто-формула
Крошнозеро	28,0	10,4 / 55,4	0,68 / 3,6	1,0 / 5,3	6,7 / 35,7	18,8 / 100	$C_{18}(H_2O)_9NH_3$
Суоярви	33,5	14,3 / 49,3	0,70 / 2,4	1,2 / 4,0	12,8 / 44,2	29,0 / 100	$C_{24}(H_2O)_{10}O_6NH_3$
Пряжинское	30,9	11,7 / 54,9	0,77 / 3,6	1,1 / 5,2	7,7 / 36,3	21,3 / 100	$C_{18}(H_2O)_{8,5}O_{0,5}NH_3$
Неро	30,1	12,1 / 50,7	1,29 / 5,4	1,2 / 5,0	9,3 / 38,9	23,9 / 100	$C_{11}(H_2O)_6H_4NH_3$

Если сравнить косвенные показатели содержания ОВ в исследованных озерах (ХПК, $C_{орг}$), то разницы между озерами по ним не видно. Оба показателя имеют близкие значения для всех четырех озер. Нет существенных отличий и в относительном содержании элементов, в то время как брутто-формулы показывают значительные различия в органическом веществе этих озер. Брутто-формула является своего рода генетическим признаком озер по органическому веществу, как эквивалентное соотношение ионов по минеральному составу воды, и в этом плане она несет значительно большую информацию, чем косвенные показатели содержания ОВ.

К биогенным элементам в первую очередь принято относить соединения азота и фосфора. Во многих случаях лимитирование первичной продукции водоемов связано с фосфором, и по нему имеется много шкал трофности. Применительно к водным объектам гумидной зоны нами также разработана шкала трофности с учетом гумусности вод:

	ультраолиготрофные	олиготрофные	мезотрофные	эвтрофные	высокоэвтрофные
Низкогумусные $P_{общ}$, мкг/л	2 — 4	4 — 10	10 — 25	25 — 60	60 — 150
Мезогумусные	2 — 5	5 — 12	12 — 30	30 — 75	75 — 190
Мезополигумусные	2 — 6	6 — 15	15 — 40	40 — 95	95 — 235
Полигумусные	3 — 8	8 — 20	20 — 50	50 — 125	125 — 310
	низкотрофные		среднетрофные		высокотрофные

Последнее обстоятельство позволяет опосредованно отразить влияние гумусности на прозрачность воды и на толщину фотического слоя. На территории Карелии олиго-, мезо- и эвтрофные водные объекты располагаются в равных долях.

При анализе содержания различных форм азота в природных водах Карелии установлены следующие типы их распределения [Лозовик, Бородулина, 2009]:

▪ гумидное (в большинстве водных объектов)

$$N_{орг} >> N\text{–}NH_4^+ \approx N\text{–}NO_3^- >> N\text{–}NO_2^-$$

мгN/л 0,3–0,7 <0,05 <0,01 <0,005

▪ морское (в гиполимнионе больших стратифицированных озер)

$$N\text{–}NO_3^- > N_{орг} >> N\text{–}NH_4^+ >> N\text{–}NO_2^-$$

0,3 0,2 <0,05 <0,005

▪ атмосферное (в атмосферных осадках и подземных водах)

$$N\text{–}NO_3^- > N\text{–}NH_4^+ > N_{орг} >> N\text{–}NO_2^-$$

0,2 <0,1 0,06 <0,005

Содержание и распределение форм азота является важной характеристикой функционирования водных экосистем. Отклонение от природного распределения является показателем неблагополучия водного объекта, и связано оно с антропогенным влиянием или неудовлетворительным кислородным режимом. Следует отметить важную закономерность, в соответствии с которой в чистых поверхностных, а также в подземных водах и атмосферных осадках наблюдается постоянство общего азота. Основным источником поступления азотсодержащих веществ в поверхностные и подземные воды являются атмосферные осадки [Лозовик, Потапова, 2006]. Только на суше происходит перераспределение форм азота.

В водных объектах важную роль играют внутриводоемные процессы, приводящие к изменению содержания ОВ и БЭ в них. Эти процессы можно разделить на 3 группы:

1. Трансформация ОВ и БЭ, приводящая к их удалению из водной среды (биохимическое окисление и седиментация);
2. Круговорот биогенных элементов:

$$N_{орг} \rightarrow NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^- \rightarrow N_{орг}$$

$$P_{мин} \rightarrow P_{орг} \rightarrow P_{мин}$$

3. Продукционно-деструкционные процессы, приводящие к новообразованию ОВ, которое подвергается деструкции под действием гетеротрофных организмов. Собственно эти процессы и являются основным источником автохтонного ОВ.

Трансформация веществ в озерных системах описывается кинетическим уравнением следующего вида [Лозовик и др., 2011]:

$$R/(1-\mathrm{Re}^{-\frac{1}{\tau}}) = k\tau \ ,$$

где R – удерживающая способность, τ – период водообмена, k – константа скорости трансформации. Это уравнение с использованием химического баланса озер позволяет установить важнейшие геохимические константы трансформации ОВ и БЭ в природных водах. Так, для больших стратифицированных озер Карелии установлено, что константы скорости трансформации аллохтонного ОВ и в его составе $N_{орг}$, а также $P_{общ}$ близки и в среднем составляют 0,15 год$^{-1}$, а для малых озер – 0,42 год$^{-1}$. Основное отличие констант для больших и малых озер связано с разными температурными условиями в них: в первых, как холодноводных, константы ниже, чем во вторых. В целом температурная зависимость подчиняется правилу Вант-Гоффа (γ = 3,0). Средние значения констант скоростей трансформации в природных водах при t = 20 °C составляет 0,80 год$^{-1}$, а период полупревращения ($\tau_{1/2}$) – 0,87 года.

Биохимическое окисление ОВ природных вод можно представить уравнением:

$$ОВ_{исх} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + ОВ_{транс}.$$

Скорость окисления исходного ОВ ($ОВ_{исх}$) равна скорости потребления O_2:

$$-\frac{dОВ_{исх}}{dt} = -\frac{dO_2}{dt} = \frac{dБПК_t}{dt} \ . \qquad (1)$$

Учитывая, что окисление ОВ описывается кинетическим уравнением реакции 1-го порядка, для БПК это уравнение запишем в виде:

$$БПК_t = БПК_{полн}(1\text{-}e^{-Kt}). \qquad (2)$$

А скорость потребления кислорода выразим следующим образом:

$$\frac{dБПК_t}{dt} = БПК_{полн} \cdot Ke^{-Kt} \ . \qquad (3)$$

После логарифмирования последнего уравнения получим линейное уравнение

$$\ln(dБПК_t/dt) = \ln(БПК_{полн} \cdot K) - Kt \ , \qquad (4)$$

и по нему можно определить константу биохимического потребления кислорода, скорость окисления ОВ ($БПК_{полн} \cdot K$) и $БПК_{полн}$. Обычно за $БПК_{полн}$ принимают 20-суточное потребление кислорода, но в действительности оно выше. В этой связи даже используется понятие биохимическая потребность воды в кислороде [Готовцев, 2010]. Мы же будем придерживаться термина $БПК_{полн}$ и определять его по кинетическому уравнению (2) или (4). Скорость окисления ОВ складывается из скорости окисления аллохтонного и автохтонного ОВ: $v = v_{алл} + v_{авт}$. Скорости окисления этих веществ по аналогии с реакцией 1-го порядка выразим как произведение ХПК и константы скорости: $v_{алл} = ХПК_{алл} \cdot k_{алл}$, $v_{авт} = ХПК_{авт} \cdot k_{авт}$. В конечном итоге мы получим следующее кинетическое уравнение:

$$БПК_{полн} \cdot K = ХПК_{алл} \cdot k_{алл} + ХПК_{авт} \cdot k_{авт} \ . \qquad (5)$$

Разделив левую и правую части уравнения на $ХПК_{исх}$, получим зависимость:

$$\rho \cdot K = \rho_{алл} \cdot k_{алл} + \rho_{авт} \cdot k_{авт} \ , \qquad (6)$$

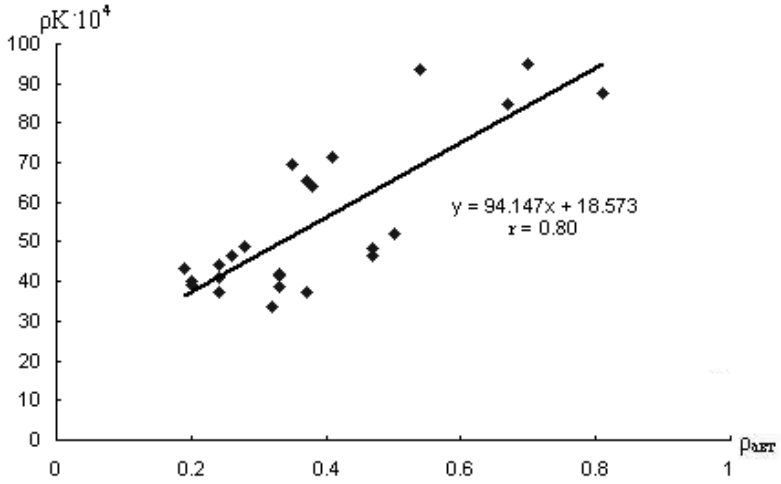
где ρ – доля $БПК_{полн}$ от $ХПК_{исх}$. Учитывая, что $\rho_{алл} = 1 - \rho_{авт}$, уравнение (6) преобразуется к виду:

$$\rho \cdot K = k_{алл} + \rho_{авт}(k_{авт} - k_{алл}) \ . \qquad (7)$$

Уравнение (7) линейно в координатах $\rho \cdot K - \rho_{авт}$. Точка пересечения с осью ординат дает $k_{алл}$, а tg угла наклона – $(k_{авт} - k_{алл})$.

Для определения кинетических параметров трансформации аллохтонного и автохтонного ОВ были проведены экспериментальные исследования на 26 разнотипных водных объектах Карелии в летний период 2011 г. Пробы воды отбирались в истоке из озер, и после доставки их в лабораторию

проводилось аэрирование проб для достижения равновесного распределения газов в воде. Данная процедура позволила исключить образование пузырьков в кислородных склянках при их экспозиции. БПК-тесты проводились при комнатной температуре (около 20 °С). БПК фиксировалось на 1, 3, 7, 14, 21 сутки, а в некоторых случаях время доходило до 100 суток. Содержание ОВ контролировали по ХПК воды, которое определяли в исходной воде, в воде после центрифугирования проб, а также в воде после удаления гумусовых веществ адсорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе. В конечном итоге это позволило получить ХПК исходной воды, аллохтонного и автохтонного ОВ. В последнем учитывалось и ХПК взвешенного ОВ, которое рассчитывалось по разности ХПК исходной и центрифугированной воды. По соответствующим значениям ХПК рассчитывались доли автохтонного и аллохтонного ОВ. Обработка кинетических кривых по БПК-тестам проводилась с использованием программного обеспечения Mathcad 2000, что позволяло найти аналитический вид зависимости, отвечающей уравнению (2), и определить таким образом $БПК_{полн}$ и константу скорости потребления кислорода (K). На основании полученных данных была построена зависимость $\rho \cdot K$ от $\rho_{авт}$ (рис.), которая позволила установить важнейшие геохимические константы скорости окисления автохтонного ($k_{авт}$ = 0,0113 сутки$^{-1}$) и аллохтонного ОВ ($k_{алл}$ = 0,0019 сутки$^{-1}$).



Зависимость функции ρK от $\rho_{авт}$ для разнотипных озер Карелии

Константы скорости окисления автохтонного ОВ в 6 раз выше, чем аллохтонного ОВ, что отражает хорошо известный факт: автохтонное ОВ – биохимически легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое. Период полупревращения автохтонного ОВ – 61 сутки, а аллохтонного – 1 год. Если сравнивать полученную константу скорости окисления аллохтонного ОВ ($k_{алл}$= 0,68 год$^{-1}$) с ранее установленной по химическому балансу озер (0,80 год$^{-1}$), то видно, что первая константа несколько меньше, чем вторая. Различие констант связано с тем, что в опытах по БПК не учитывалась седиментация ОВ в отличие от метода по химическому балансу озер.

Таким образом, системный анализ содержания ОВ и БЭ в водных объектах, а также установление кинетических закономерностей трансформации и образования веществ в водоемах позволяет получить важную информацию о функционировании водных экосистем.

Литература

Бикбулатов Э.С. Функциональные связи между общими характеристиками органического вещества природных вод // Водные ресурсы. 1981. № 1. С. 117–127.

Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М., Литвинов А.С. и др. Гидрология и гидрохимия озера Неро. Рыбинск: Рыбинский дом печати, 2003. 192 с.

Готовцев А.В. Модификация системы Стритера–Фелпса с целью учета обратной связи между концентрацией растворенного кислорода и скоростью окисления органического вещества // Водные ресурсы. 2010. № 2. С. 250–256.

Лозовик П.А. Кислотно-основное равновесие поверхностных вод гумидной зоны // Геохимия. 2007. № 10. С. 1139–1144.

Лозовик П.А. Расчетно-аналитический метод оценки содержания элементного состава органического вещества природных вод // ЖАХ. 2007. № 6. С.592–597.

Лозовик П.А. Геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны на основе их кислотно-основного равновесия // Водные ресурсы. 2012. (в печати)

Лозовик П.А., Бородулина Г.С. Соединения азота в поверхностных и подземных водах Карелии // Водные ресурсы. 2009. № 6. С. 694–704.

Лозовик П.А., Потапова И.Ю. Поступление химических веществ с атмосферными осадками на территорию Карелии // Водные ресурсы. 2006. № 1. С. 111–118.

Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б. и др. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 2. С. 225–237.

Лозовик П.А., Рыжаков А.В., Сабылина А.В. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах // Труды Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 21–28.

Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. Л., 1987. С. 95–117.

ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ КАК ВЕДУЩИЙ ФАКТОР ХИМИЧЕСКОЙ СТРАТИФИКАЦИИ ВОДОЕМОВ

В.С. Савенко
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Одним из важнейших факторов устойчивости водных и любых других экосистем является величина внутренней термодинамической неравновесности, которая реализуется в основном в форме пространственной дифференциации восстановленных и окисленных компонентов, участвующих в биотическом круговороте веществ [Савенко, 2003, 2004]. В природных водоемах дифференциация компонентов редокс систем вызывает возникновение химической стратификации водной толщи, причем величины градиентов параметров, связанных с биотическим круговоротом, являются весьма чувствительным показателем качества вод, в том числе антропогенных воздействий [Саралов, Пашкаускас, 1986]. Одновременно с биологическими факторами на формирование химической стратификации оказывают влияние физические и химические факторы, которые в одних случаях ее ослабляют, а в других – усиливают. Очевидно, что при разработке теории функционирования водных экосистем и создании на ее основе практических способов защиты водных объектов от экологической деградации в условиях быстрого роста антропогенной нагрузки важно знать, какие из биологических, химических и физических процессов являются определяющими, а какие – второстепенными факторами для химической стратификации водной толщи водоемов.

Цель настоящей работы состояла в выяснении роли продукционно-деструкционных процессов в формировании вертикальной неоднородности распределения параметров, функционально связанных с биотическим круговоротом веществ в водоемах: величины pH и концентраций растворенных кислорода, органического и неорганического углерода.

Между наземными и водными экосистемами имеются существенные различия, связанные с условиями протекания процесса фотосинтеза – основной энергонакопительной реакции. В отличие от наземного фотосинтеза, при котором используется единственная форма неорганического углерода – газообразная углекислота:

$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2, \quad (1)$$

фотосинтез в водной среде сопровождается потреблением всех форм растворенного неорганического углерода:

$$H_2CO_3 = CH_2O + O_2, \quad (2)$$

$$HCO_3^- + H_2O = CH_2O + O_2 + OH^-, \quad (3)$$

$$CO_3^{2-} + 2H_2O = CH_2O + O_2 + 2OH^-. \quad (4)$$

Ввиду высокой скорости установления равновесий в реакциях диссоциации угольной кислоты

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- = 2H^+ + CO_3^{2-}, \quad (5)$$

не имеет значения, какая из форм растворенного неорганического углерода непосредственно участвует в биохимическом процессе фотосинтеза. Поэтому в условиях закрытой системы

$$\Delta[C_{орг}] = -\Delta[\Sigma CO_2], \quad (6)$$

где $[C_{орг}]$ и $[\Sigma CO_2]$ – соответственно валовые концентрации органического углерода (растворенного и взвешенного) и растворенного неорганического углерода. Следует подчеркнуть, что приближение к условиям закрытой системы происходит тогда, когда интенсивность продукционно-деструкционных процессов значительно превосходит интенсивность обмена углеродом с внешним окружением экосистем.

В соответствии со стехиометрией реакций (3) и (4) и в силу соблюдения принципа электронейтральности, переход HCO_3^- и CO_3^{2-} в органический углерод ведет к появлению в растворе эквивалентного количества ионов OH^-, что вызывает рост величины pH. Но даже если для синтеза органического вещества используются электронейтральные молекулы H_2CO_3, небольшое подщелачивание раствора все равно происходит, поскольку для восстановления равновесия часть ионов HCO_3^- переходит в H_2CO_3. Величина pH будет оставаться неизменной только в тех чрезвычайно редких в природе случаях, когда H_2CO_3 является практически единственной формой нахождения растворенного неорганического углерода.

Уравнения (2)–(4) часто используют для нахождения значений коэффициентов пропорциональности между изменением pH, концентраций O_2, валового органического углерода и растворенного неорганического углерода, обусловленным протеканием продукционно-деструкционных процессов. При этом неявно допускается, что состав продуцируемого зелеными растениями органического вещества соответствует составу простейшего углевода, что, конечно же, неточно и может привести к существенным ошибкам. Более репрезентативны расчеты, основанные на данных о среднем химическом составе планктона, включающем все основные биогенные элементы (C, H, O, N, P). В настоящее время пользуется популярностью формула Ф.А. Ричардса $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4$, или $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$, в основе которой лежат наблюдаемые атомные отношения биогенных элементов C : N : P = 106 : 16 : 1 [Richards, 1965]. Однако, как отмечалось в [Бикбулатов, 1979], при реальных значениях принятых атомных отношений биогенных элементов эта формула не соответствует средней величине кислородного эквивалента, равного для озерного фитопланктона 1,45, и предпочтительнее использовать другую формулу химического состава планктона: $C_{106}H_{175}O_{50}N_{16}P$. Тогда вместо (2)–(4) можно записать следующие уравнения, более адекватно описывающие химические реакции продукции–деструкции органического вещества:

$$106H_2CO_3 + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} = C_{106}H_{175}O_{50}N_{16}P + 146O_2 + 18OH^- + 10H_2O, \quad (7)$$

$$106HCO_3^- + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 96H_2O = C_{106}H_{175}O_{50}N_{16}P + 146O_2 + 124OH^-, \quad (8)$$

$$106CO_3^{2-} + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 202H_2O = C_{106}H_{175}O_{50}N_{16}P + 146O_2 + 230OH^-. \quad (9)$$

Для всех трех реакций (7)–(9) коэффициенты пропорциональности, связывающие изменения концентраций соответствующих компонентов, исключая гидроксил-ионы, имеют одинаковые значения. Абсолютная величина отношения $\Delta[OH^-]/\Delta[\Sigma CO_2]$ последовательно возрастает по мере роста заряда используемой при фотосинтезе формы растворенного неорганического углерода, составляя –0,17, –1,17 и –2,17 для реакций (7), (8) и (9), что отличается от упрощенной формы записи реакций водного фотосинтеза (2)–(4) на –0,17.

В реакциях (7)–(9) образуется нерастворимое органическое вещество биомассы продуцентов (главным образом, фитопланктона), которое термодинамически неустойчиво и разлагается до исходных минеральных компонентов консументами и редуцентами. Область протекания продукционных процессов ограничена поверхностным эвфотическим слоем, куда проникает солнечное излучение; деструкция же протекает во всем объеме водной толщи, но на фоне седиментации взвешенного органического вещества. Это приводит к дисбалансу продукции–деструкции органического веще-

ства на разных глубинах и возникновению вертикальной химической стратификации водоемов, которая в той или иной степени ослабляется в результате газообмена O_2 и CO_2 с атмосферой и захоронения органического вещества в донных отложениях.

Химическая стратификация – проявление состояния внутренней термодинамической неравновесности водоемов. Ее развитию препятствует перемешивание водной толщи, которое с наибольшей интенсивностью происходит в весенний и осенний периоды при относительно низкой величине первичной продукции органического вещества. Поэтому для характеристики динамики развития процесса химической стратификации более удобным оказывается летнее время и особенно периоды, следующие за кратковременными актами полного перемешивания, вызванными штормовой погодой.

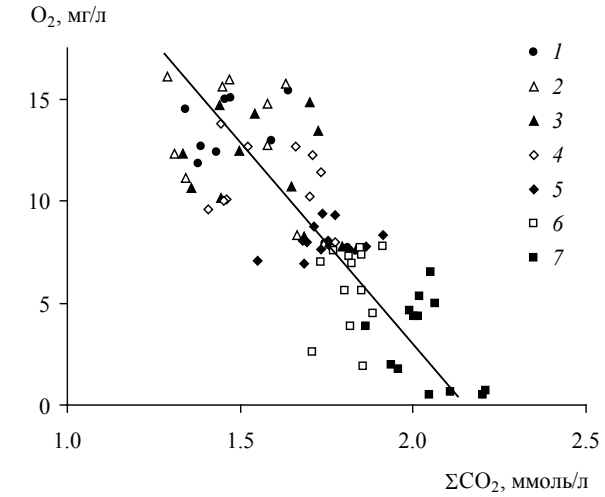


Рис. 1. Зависимость между концентрациями кислорода и растворенного неорганическго углерода на рейдовой вертикали Красновидовского плеса Можайского водохранилища:

1–7 соответствуют горизонтам 0,5, 1, 2, 3, 5, 7 и 12 м

Такая благоприятная ситуация сложилась на Можайском водохранилище летом 1986 г., когда удалось наблюдать развитие химической стратификации с самого начала. С 10 по 13 июля после резкого усиления ветра (до 10 м/с) и обильных осадков (60 мм) произошло полное перемешивание водной толщи, исключая наибольшие глубины (12 м) руслового участка. В последующие дни при относительно спокойных гидрометеорологических условиях происходило постепенное усиление вертикальной неоднородности температуры воды, величины pH, концентрации растворенного неорганического углерода (рассчитанной по методике [Савенко, 2000]), содержания растворенного кислорода, перманганатной (ПО) и бихроматной (БО) окисляемости. Наблюдавшиеся в это время изменения концентраций указанных компонентов качественно соответствовали уравнениям реакций продукции–деструкции органического вещества (рис. 1, 2), причем корреляция распространялась на все глубины (табл.). Однако количественные характеристики связей существенно отличались от теоретических значений, вытекающих из (7)–(9).

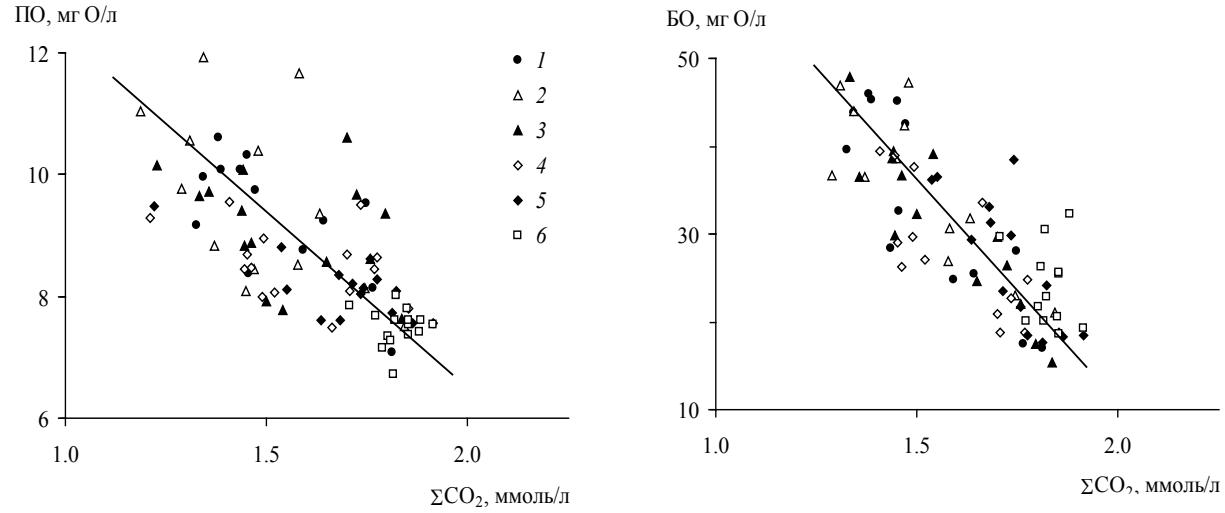


Рис. 2. Зависимость между величинами перманганатной (бихроматной) окисляемости и концентрацией растворенного неорганического углерода на рейдовой вертикали Красновидовского плеса Можайского водохранилища:

1–6 соответствуют горизонтам 0,5, 1, 2, 3, 5 и 7 м

Для связей $[O_2]$ – $[\Sigma CO_2]$ и [ПО] – $[\Sigma CO_2]$ коэффициент пропорциональности значительно ниже теоретической величины. В первом случае к такому эффекту приводит эвазия кислорода в атмосферу, резко возрастающая вследствие самопроизвольного образования воздушных пузырьков при пересыщении вод по O_2 свыше 120 % [Сапожников и др., 1979]; во втором – неполное окисление органического вещества перманганатом калия.

Наиболее интересны результаты анализа связи [БО] и $[\Sigma CO_2]$. Б.А. Скопинцев и Ю.В. Ларионов [1979] использовали величину кислородного эквивалента (КЭ), определяемого как частное от деления БО (мг О/л) на концентрацию органического углерода (мг $C_{орг}$/л), для характеристики степени окисленности органического вещества. За эталон была принята глюкоза, для которой КЭ = 2,67 мг О/мг $C_{орг}$ (32,0 мг О/ммоль $C_{орг}$). Более высокие значения КЭ соответствуют менее окисленному органическому веществу, более низкие значения – более окисленному. Минимальную степень оксисленности имеет, например, метан (КЭ = = 5,33 мг О/мг $C_{орг}$), максимальной степенью окисленности обладает CO_2 (КЭ = 0). Поскольку в условиях закрытой системы $-\Delta[C_{орг}] = \Delta[\Sigma CO_2]$, увеличение $[\Sigma CO_2]$ с глубиной можно рассматривать как следствие окисления органического вещества, находящее отражение в параллельном снижении с глубиной величины БО. Закономерное снижение с глубиной угла наклона зависимости [БО] = $a[\Sigma CO_2] + b$ (табл.) указывает на идущее в том же направлении уменьшение КЭ и степени окисленности органического вещества.

Параметры уравнений линейной регрессии для концентраций компонентов, участвующих в процессе продукции–деструкции органического вещества

Интервал глубин, м	a	b	r
$[O_2] = a[SCO_2] + b$			
0,5	–12,65	31,69	0,71
0,5–1	–11,82	30,55	0,65
0,5–2	–10,45	28,23	0,60
0,5–3	–10,07	27,38	0,59
0,5–5	–10,99	28,54	0,64
0,5–7	–13,40	32,03	0,69
0,5–12	–15,07	34,64	0,80
$[ПО] = a[SCO_2] + b$			
0,5	–5,19	17,29	0,78
0,5–1	–4,80	16,69	0,67
0,5–2	–3,76	15,08	0,58
0,5–3	–3,42	14,40	0,56
0,5–5	–3,61	14,60	0,62
0,5–7	–4,04	15,21	0,71
0,5–12	–3,15	13,84	0,69
$[БО] = a[SCO_2] + b$			
0,5	–54,62	116,76	0,86
0,5–1	–48,70	108,27	0,84
0,5–2	–49,24	108,85	0,86
0,5–3	–48,10	106,48	0,85
0,5–5	–44,91	102,16	0,84
0,5–7	–40,58	95,76	0,82
0,5–12	–25,70	72,40	0,68

Примечание. Размерность $[O_2]$ – мг/л, [ПО] и [БО] – мг О/л, $[\Sigma CO_2]$ – ммоль/л.

Результаты исследований динамики формирования вертикальной химической стратификации водной толщи Можайского водохранилища убедительно свидетельствуют об определяющей роли продукционно-деструкционных процессов при второстепенном значении других факторов. Развитию химической стратификации способствует гравитационная устойчивость водной толщи, тогда как явления перемешивания действуют в противоположном направлении.

Автор благодарит О.В. Гайкович и В.В. Кочневу, выполнивших химические анализы водных проб.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-05-93105).

Литература

Бикбулатов Э.С. Химический состав органического вещества фитопланктона // Тр. Ин-та биологии внутренних вод. 1979. Вып. 37 (40). С. 151–158.

Савенко А.В. О связи вертикального распределения фосфора с состоянием карбонатной системы в Можайском водохранилище // Водные ресурсы. 2000. Т. 27, № 5. С. 609–617.

Савенко В.С. Геохимические аспекты устойчивого развития. М.: ГЕОС, 2003. 180 с.

Савенко В.С. Что такое жизнь? Геохимический подход к проблеме. М.: ГЕОС, 2004. 203 с.

Сапожников В.В., Савенко В.С., Шинкар Г.Г. Оценка продукционно-деструкционных процессов при помощи автоматизированной регистрации растворенного кислорода, pH, температуры и подводной освещенности // Процессы формирования качества воды в питьевых водохранилищах. М.: МГУ, 1979. С. 25–40.

Саралов А.И., Пашкаускас Р.А. Возникновение перепадов pH в пресноводных озерах в связи с их евтрофированием // Водные ресурсы. 1986. № 6. С. 86–93.

Скопинцев Б.А., Ларионов Ю.В. Окисленность органического вещества вод некоторых озер, водохранилищ и рек // Водные ресурсы. 1979. № 1. С. 176–188.

Richards F.A. Anoxic basins and fijords // Chemical Oceanography. Vol. 1. L.: Acad. Press, 1965. P. 611–646.

ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРАКТИКЕ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Е.Н. Бакаева
Южный отдел Института водных проблем РАН, Ростов-на-Дону
rotaria@mail.ru

Исследования внутриводоемных процессов направлены на поиск механизмов, позволяющих сохранять гомеостаз водным экосистемам в обычных и изменяющихся условиях, и включают изучение физико-химических показателей водной и донной составляющих среды и структурно-функциональных показателей биотических сообществ как показателей состояния экосистем. Важнейшим показателем состояния водных экосистем является качество воды, включающее токсичность как одну из ее характеристик.

Функциональное состояние гидробионтов, в частности, продуцирование кислорода автотрофами и суммарное потребление кислорода гетеротрофами и автотрофами, является откликом на влияние на них всего комплекса факторов, присутствующих в воде. В связи с этим первичная продукция и деструкция являются важными характеристиками состояния водных объектов и служат одним из показателей при оценке качества вод. Так, был предложен к использованию индекс самоочищения – отношение валовой продукции к суммарной деструкции планктона за сутки, который является функциональным гидробиологическим показателем.

Значения индекса менее единицы свидетельствуют о превышении потребления кислорода над его продуцированием, в результате чего создается неблагоприятный для переработки загрязнений кислородный режим и наступает процесс общей деградации системы, что свидетельствует о сложном комплексном загрязнении среды веществами различного действия.

Значения индекса выше единицы свидетельствуют о сдвиге в сторону повышения продуктивности экосистемы и характеризуют интенсивно идущие процессы окисления органического вещества. Вместе с тем результатом регулярного превышения продукции над деструкцией являются процессы евтрофирования, приводящие к биологическому загрязнению водных объектов.

Баланс между первичной продукцией и деструкцией отражает уровень «метаболизма экосистемы» (баланс вещества и энергии). Чем ближе отношение продукция/деструкция к нулю, тем ближе состояние «экологической смерти», при котором функционирование экосистемы прекращается полностью [Жукинский и др., 1977].

К настоящему времени предложен ряд методических разработок – измерение первичной продукции по изменению биомассы за определенный промежуток времени, по изменению концентрации кислорода в воде, активной реакции воды – pH, по изменению концентрации биогенных элементов, потребляемых в процессе фотосинтеза и др. [Руководство…, 1980].

Наиболее широкое применение приобрел скляночный метод в кислородной и радиоуглеродной модификации, а также хлорофилльный метод. Каждый из предложенных методов имеет свои особенности и область применения. Так, хлорофилльный метод измерения первичной продукции и определения биомассы фитопланктона является весьма приближенным. Поэтому его использование рекомендуется в случае невозможности использования скляночного метода. Так, радиоуглеродный метод обладает высокой чувствительностью (в 100 раз чувствительнее кислородного метода). В связи с этим область его применения ограничена водами с низкой продуктивностью, т. е. океанические воды и олиготрофные водные объекты суши. Существенным недостатком радиоуглеродной модификации является относительно низкая точность (ошибка до 40 %) и невозможность определения значений деструкции. Последнюю достаточно просто можно определить при использовании кислородной модификации метода.

Биологические методы научных исследований водных экосистем в методическом плане включают биоиндикацию и биотестирование. В настоящее время необходимость введения нового вида контроля качества вод – биотестирование токсичности, как интегрального показателя, отражающего реальную картину токсического загрязнения водных объектов, уже общепризнанна. Биотестирование

позволяет определить реальную токсичность, обусловленную совокупностью всех присутствующих в пробе токсичных химических веществ и их метаболитов.

На данном этапе развития водной токсикологии разработано несколько десятков методик биотестирования для оценки токсичности вод. В том числе используются показатели газообмена гидробионтов различных трофических уровней в качестве способа оценки токсичности водной среды. Однако они носят односторонний характер: у животных объектов определяют потребление кислорода отдельными особями в процессе дыхания, у растительных организмов – интенсивность фотосинтеза.

Более показательным ответом на поступление загрязнений должно быть изменение газообмена гидробионтов различных трофических уровней – иначе кислородный баланс. Предложенный нами метод кислородного баланса (защищен авторским свидетельством № 1698756 от 15.08.90) позволяет оценить баланс в соотношении фотосинтеза растительных компонентов и потребление кислорода всеми остальными компонентами экосистемы – экосистемный гомеостаз. Учет всего комплекса абиотических факторов, влияющих на баланс, позволяет говорить о результирующем воздействии на биоценоз. В основе метода лежит определение кислородного баланса в системе «автотроф – гетеротроф», что позволяет выявить степень загрязнения вод и донных отложений за счет нарушения в соотношении фотосинтеза и потребления кислорода в водных экстрактах.

Принцип заключается в определении отношения количества кислорода, продуцируемого в процессе фотосинтеза растительным компонентом экосистемы, к потреблению его всеми компонентами экосистемы при совместной экспозиции в исследуемой воде или водном экстракте донных отложений при совместной экспозиции.

Огромный информационный массив по загрязнению водных экосистем содержит в основном материалы, касающиеся толщи воды и планктонных ценозов. Именно для них разрабатывались методы оценки токсичности, основанные на биотестировании. С 1991 г. [Правилами…, 1991] утверждено использование биотестирования в водоохранной практике рыбохозяйственных водоемов и установлены нормативные требования по биотестовым показателям. На практике они касаются оценки токсичности только проб воды, но не донных отложений.

Однако донные отложения являются наиболее загрязненной компонентой водных (в том числе морских) экосистем, поскольку именно донные отложения кумулируют все виды загрязнений, поступающие с речным стоком, атмосферными осадкам, отмершими растительными и животными организмами, а также техногенными материалами хозяйственной деятельности человека. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о биодоступности связанных с донными отложениями токсикантов для обитателей бентоса, в которых происходит накопление ксенобиотиков, приводящее, как минимум, к снижению их продуктивности. В свою очередь, взмучивание в результате ветровой и волновой деятельности, а также турбулентного перемешивания вод является источником вторичного загрязнения толщи воды.

Изменения в донных отложениях и пресноводных и морских водных объектах традиционно оценивали по изменению видового состава, численности, биомассы бентонтов. Эти важные показатели любого биоценоза являются итоговой характеристикой всей суммы воздействий на сообщество за некоторый промежуток времени и не дают ее оценки на момент исследования. Оценить действие факторов окружающей среды, в том числе токсических, возможно на основе применения различных видов-биоиндикаторов (тест-объектов) с помощью методов биотестирования.

Поглощение загрязняющих веществ донными отложениями ошибочно рассматривают как процесс самоочищения воды. Тем не менее переход токсикантов из воды в донные отложения приводит к трансформации загрязнителя и образованию другого токсиканта. Накопление токсикантов в донных отложениях отрицательно сказывается на макрофитах, бентонтах, на рыбах при непосредственном контакте с токсикантом, на инкубации икры псаммофильных рыб. Помимо этого донные отложения становятся источником вторичного загрязнения воды. Совершенно очевидна необходимость наряду с разработкой ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов (ПДКв) разрабатывать ПДК для донных отложений (ПДКд). Разработку последних проводят приемами биотестирования.

Оценка токсичности донных отложений с помощью биотестирования широко используется за рубежом, но пока не нашла применения в системе государственного мониторинга поверхностных вод

суши (ПВС). Исследования ряда научно-исследовательских учреждений направлены на разработку методов оценки качества вод. Намного сложнее обстоит дело с определением качества донных отложений. Существующие на данный момент методы, предложенные к использованию, в частности, в рыбохозяйственной системе, основаны на изучении влияния на общепринятый тест-объект *Daphnia magna* экстрактов из донных отложений. Очевидно, что этот метод, основанный на использовании облигатного планктонного рачка дафнии, не может дать адекватную оценку состояния донных отложений.

Попытки исследовать связь токсичности воды с концентрациями загрязняющих веществ в поверхностных водах пока не дали конкретных и четких результатов. В этой связи основным подходом для токсикологической оценки влияния загрязняющих веществ является моделирование загрязнения.

Анализ собственных многолетних данных и имеющейся информации позволил сформулировать следующие предложения к методам биотестирования при изучении качества водной среды и донных отложений:

1. Необходим набор методов биотестирования, включающих тест-объекты, имеющие средой обитания исследуемую среду, т. е. вода и/или донные отложения.

2. Приоритет должен быть отдан набору тест-объектов, охватывающих все возможные уровни среды и звенья трофической цепи: в случае водой среды – бактериальная флора, фитопланктон, микрозоопланктон (простейшие, коловратки), мезозоопланктон (рачковый планктон), планктоядные рыбы; в случае донных осадков – представители эпи- и эндофауны и флоры (донная микрофлора, фитобентос, макрофиты, простейшие, моллюски, черви).

3. В качестве тест-объектов необходимо использование организмов, биология и экология которых достаточно хорошо изучена, а сами организмы должны легко культивироваться в лабораторных условиях.

4. Окончательную оценку качества донных отложений следует проводить комплексными методами биотестирования, включающими оценку водной среды, экстрактов донных осадков и показатели жизнедеятельности эпи- и эндобентонтов.

5. Наиболее приемлемым методическим подходом является экосистемное моделирование загрязнения (микро- мезокосмы).

6. К числу наиболее информативных биотестов следует отнести экологический метод кислородного баланса и транслокационный тест трофической цепи.

7. Принципиальные подходы к изучению качества донных отложений, требующих дальнейших исследований, заключаются в следующем:

- использование в качестве тест-организмов представителей эндо- и эпибентоса, включая бентосоядных рыб;
- обязательное применение транслокационного теста – определение накопления загрязняющего вещества по трофической цепи с использованием биологических и химических показателей;
- изучение скорости экстракции загрязняющих веществ в зависимости от состава донных отложений;
- отработка пробоподготовки донных отложений для биологического анализа.

Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов в лабораторных опытах и биоту рыбохозяйственных водоемов и черноморского побережья в модельных экосистемах оценивали в концентрациях на уровне предельно допустимых. Из автотрофных тест-объектов в методе кислородного баланса использовали высшие водные растения элодею *Elodea canadensis* и валлиснерию гигантскую *Vallisneria gigantea* Graedner для олигогалинных вод; морскую траву *Zostera marina* L. и ульву продырявленную *Ulva pertusa* для мезогалинных вод. В качестве гетеротрофных тест-объектов использовали пресноводных и морских моллюсков.

Основным подходом при изучении качества донных отложений служило моделирование загрязнения в двусредовых микрокосмах донные отложения (грунт) + морская вода.

Анализ результатов экспериментов показал различие токсического действия отдельных загрязнителей (нефть, пестициды различных классов, их совместное действие) в разных донных

отложениях. Из набора использованных методов биотестирования (скорость фильтрации, выживаемость, плодовитость гетеротрофов; коэффициент прироста микроводорослей, цитофизиологическая реакция макрофитов и др.) наиболее показательным оказался метод кислородного баланса.

Метод учитывает выделение кислорода автотрофами и поглощение его автотрофными и гетеротрофными организмами при их совместной экспозиции в чистой (контрольной) и исследуемой воде, и расчете коэффициента кислородного баланса по формуле. Сравнение значений коэффициента в контрольной и исследуемой воде определяет токсичность исследуемой воды. Метод экспрессен. Экспозиция составляет один час.

Данные, получаемые в ходе исследований токсичности вод этим методом, служат одним из оснований для экспертной оценки качества вод водоемов и водотоков и дальнейшего расчета ущерба, нанесенного загрязняющими веществами при аварийных ситуациях.

Метод максимально приближен к природным условиям водных экосистем, где выделение и потребление кислорода происходит одновременно и является показателем кислородного баланса водной экосистемы. Существующие до этого методы биотестирования (с исследованием кислорода в воде) исключали такой важный фактор, как фотосинтез водных растений. Данный метод использован при изучении токсичности вод пресных водоемов и водотоков Молдавии, Сахалина, оз. Байкал, находящихся под действием мощного антропогенного фактора различного происхождения, а также рыбохозяйственных прудов и морских вод.

Литература

Авторское свидетельство № 1698756 МКИ 5 А 01 К 61/00 / Аксенова Е.И., Бакаева Е.Н., Идрисова Н.Х. Опубл. 15.08.90, Бюл. № 39 .

Жукинский В.Н., Оксиюк О.П., Цееб Я.Я., Георгиевский В.Б. Проект унифицированной системы для характеристики континентальных водоемов и водотоков и применение ее для анализа качества воды // Труды советско-английского семинара «Научные основы контроля качества вод по гидробиологическим показателям». Л., 1977. С. 43–45.

Правила охраны поверхностных вод: типовые положения. М., 1991. 42 с.

Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / Под ред. В.А. Абакумова. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 239 с.

УГЛЕВОДЫ И ЛИПИДЫ В РАЗНОТИПНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ КАРЕЛИИ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД 2011 г.

П.А. Лозовик, Т.А. Ефремова, А.В. Сабылина
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru

Продукционно-деструкционные процессы играют важную роль в водных экосистемах. Они приводят к образованию автохтонного органического вещества (ОВ), а основные продуценты и деструкторы (фито- и бактериопланктон) являются кормовой базой зоопланктона. Широко известно, что деструкция во многих северных озерах и морях выше, чем продукция, и только в высокопродуктивных объектах продукция больше деструкции [Бульон, 1994; Сапожников, 2003].

Исследование количественного состава биохимических легко окисляемых компонентов ОВ: углеводов, белков, липидов – в озерах Карелии было начато в середине 1970-х гг. [Сабылина, Семенов, 1981; Сабылина, 1982; Кукконен, Пирожкова, 1984; Сабылина, Ипатова, 1985]. Изучался количественный и качественный состав липидов в воде, взвеси и донных отложениях. В южных эвтрофных озерах в период массового развития фитопланктона концентрация растворенных липидов в поверхностном слое воды может достигать 1 мг/л, а во взвеси – 0,35 мг/л. Наиболее часто встречаемые концентрации растворенных липидов в мезотрофных и эвтрофных водоемах – 0,10–0,45 мг/л (в среднем 0,23 мг/л), а липидов во взвеси – 0,20–0,80 мг/л. В групповом составе липидов во взвеси и растворенных в воде

преобладали полярные липиды соответственно 43 и 38 %, углеводороды 17 и 19 % и жирные кислоты 20–16 %.

Суммарная концентрация углеводов в озерах Карелии, установленная фенол-сернокислотным методом, колеблется от следовых количеств до нескольких мг/л. Содержание их повышено на мелководье в весеннее-летний период в эвтрофных озерах, т. е. там, где в воду поступает большое количество ОВ, выделяемого фитопланктоном.

В июле – августе 2011 г. были проведены комплексные исследования ОВ в разнотипных озерах Карелии. В качестве объектов были выбраны озера различной гумусности и трофности. Всего было обследовано 24 озера и несколько водотоков. Исследования углеводов и липидов проводились на новой методической основе. Для их определения использовались методы, широко применяемые в морской гидрохимии: L-триптофановый для углеводов и сульфофосфованилиновый для липидов [Руководство…, 2003]. Методики были модифицированы с учетом высокого содержания гумусовых веществ во многих изучаемых водоемах.

Определение углеводов проводилось в исходной воде и в воде после удаления гумусовых веществ адсорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе. Кроме того, для определения углеводов был несколько изменен режим нагрева и его время (при 100 ºС в воздушном термостате в течение 30 мин вместо 15). Это позволило добиться хорошей воспроизводимости результатов анализа и калибровочного графика. Анализ выполнялся в нескольких повторностях с добавкой и без добавки стандартного раствора глюкозы к анализируемому образцу. Расчет концентрации осуществлялся по калибровочному графику. Определение углеводов считалось достоверным при совпадении результатов анализа внутреннему контролю.

Липиды из воды экстрагировали смесью Фолча (хлороформ – метанол – этанол в соотношении 2 : 1 : 1), после чего экстракты выпаривались досуха на песчаной бане и липиды растворялись в 5 мл CHC_{l3}. При построении калибровочных графиков на стандартных растворах олеиновой кислоты получалось постоянное значение тангенса угла наклона, но разное положение калибровочного графика относительно начало координат. Как и в случае углеводов, была попытка осуществить анализ по калибровочному графику с добавкой и без добавки стандартного раствора олеиновой кислоты к анализируемому образцу. Выяснилось полное несоответствие результатов анализа. Расчетное количество добавленной олеиновой кислоты оказывалось иногда в 2 раза больше, чем истинное. Для того чтобы устранить мешающее влияние примесей, использовали разность оптических плотностей при $\lambda = 530$ нм и $\lambda = 460$ нм. Первая соответствует максимуму поглощения продукта реакции, а вторая – минимуму в спектре поглощения. Для получения воспроизводимых результатов анализа его осуществляли по методу добавки. Для этого параллельно с пробой анализировались три разных стандартных раствора (обычно 30, 60, 90 мкг в пробе) и три раствора пробы с добавкой разных количеств олеиновой кислоты. Далее получали два уравнения линейной регрессии (для трех стандартных растворов и исходной пробы, включая добавки олеиновой кислоты). По разности концентраций, отвечающих нулевому значению $\Delta D = D_{530} - D_{460}$ для двух калибровочных графиков, находили количество липидов в исходной пробе. При такой процедуре анализа удалось получить весьма воспроизводимые, надежные данные по содержанию липидов в пробах озерной воды. Коэффициенты корреляции для калибровочных графиков были > 0,99, хотя они и строились по 3–4 точкам. Следует отметить, что положение точки для холостой пробы очень часто оказывалось за пределами калибровочного графика. Поэтому значение ΔD для холостой пробы не учитывалось. С использованием указанных выше методических подходов был проведен анализ содержания углеводов и липидов в ряде водных объектов Карелии. Содержание ОВ контролировали по ХПК воды [ПНД Ф 14.1:2.100-97], которое определяли в исходной воде, в воде после центрифугирования проб, а также в воде после удаления гумусовых веществ адсорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе. В конечном итоге это позволило получить ХПК исходной воды, аллохтонного и автохтонного ОВ. В последнем учитывалось и ХПК взвешенного ОВ, которое рассчитывалось по разности ХПК исходной и центрифугированной воды.

Исследованные озера и водотоки отличались по гумусности и уровню трофии, которые устанавливали по методике [Лозовик, 2012]. К олиготрофным были отнесены озера: Валгомозеро, Яндомозеро, Чучъярви, Урос, Мунозеро, Урозеро, Святозеро, Онежское. К мезогумусным: р. Падмозерка, озера – Вендюрское, Крошнозеро, Габозеро, Сандал, Выгозерское водохранилище. К мезополигумусным озерам – Петусъярви, Луглаярви, Иля-Кялькянъярви, Салонъярви, Яглиярви, Ротчезеро, Кивач, Палват. Река Кутижма соответствовала полигумусным водным объектам. По уровню трофии, которую устанавливали по содержанию $P_{общ}$ с учетом гумусности воды, водные объекты расположились следующим образом: эвтрофные Крошнозеро, Святозеро, Яндомозеро, Ротчезеро, р. Кутижма; мезотрофные Валгомозеро, р. Падмозерка, Вендюрское, Кивач, Палват, Габозеро и Выгозерское водохранилище. Остальные 14 объектов относились к олиготрофному типу. Причем половина из них соответствовала мезополигумусному, а вторая половина – низко- и среднегумусному типу.

Предполагая, что содержание углеводов и липидов будет в большей степени зависеть от трофии водоемов, полученные данные были сгруппированы по соответствующим группам водных объектов (табл.).

Сравнение результатов анализа углеводов в исходной воде и после адсорбции гумусовых веществ на ДЭАЭ-целлюлозе показывает, что в первом случае их содержание приблизительно в 2 раз выше, чем во втором. Причины таких отличий могут быть связаны с мешающим влиянием гумусовых веществ, а может быть, с частичной адсорбцией полисахаридов на ДЭАЭ-целлюлозе. Следует также учитывать, что гумусовые вещества, по мнению ряда авторов, являются продуктами конденсации лигнина и углеводов. Поэтому это отличие может быть вполне закономерным и связано с углеводной составляющей гумусовых веществ.

Показатели содержания ОВ, углеводов и липидов в олиго-, мезо- и эвтрофных водных объектах летом 2011 г. (в числителе – средние значения, в знаменателе – пределы колебаний)

Уровень трофии объектов	ХПК исх. воды, мгО/л	ХПК после адсорбции мгО/л	ХПК авт., мгО/л	Углеводы в исходной воде, мг/л	Углеводы после адсорбции, мг/л	Липиды, мг/л
Олиготрофные	29,8* / 30,2–42,3 14,4** / 8,0–22,8	65 / 4,0–12,6	8,1 / 4,0–14,1	2,3 / 0,8–4,1	1,2 / 0,3–1,8	0,10 / 0,09–0,15
Мезотрофные	31,9 / 18,6–53,2	9,8 / 6,0–16,6	13,0 / 7,2–19,9	2,7 / 1,6–5,0	1,2 / 0,5–2,0	0,13 / 0,04–0,20
Эвтрофные	45,6 / 22,1–80,6	11,4 / 7,9 – 16,1	20,4 / 11,9–31,4	3,9 / 2,0 –6,6	1,7 / 0,8–2,2	0,26 / 0,12–0,50
Средние показатели по всем водным объектам	30,6 / 8,0–80,6	8,3 / 4,016,6	11,8 / 4,0–31,4	2,7 / 0,8–6,6	1,3 / 0,3–2,2	0,16 / 0,04–0,50

Примечание. * – высокогумусные; ** – низко- и среднегумусные.

Олиготрофные озера были представлены высокогумусными водными объектами и низкогумусными. Если рассмотреть распределение углеводов в этой группе озер с учетом их гумусности, то видно, что в высокогумусных среднее содержание углеводов в исходной воде было 3,2 мг/л, после адсорбции – 1,5, а в низкогумусных – 1,2 и 0,8 мг/л соответственно.

В целом наблюдается слабо выраженная тенденция увеличения содержания углеводов в водоемах с увеличением уровня их трофии. Возможно, отсутствие контраста в содержании углеводов в озерах разной трофии объясняется тем, что их анализ был выполнен через месяц после отбора проб в связи с методическими трудностями. При этом пробы хранились в холодильнике. В то же время, если рассмотреть данные по ХПК воды после адсорбции (табл.), то видно, что это показатель незначительно менялся в озерах и фактически не зависел от их гумусности и трофности. Содержание автохтонного ОВ, судя по ХПКавт., увеличивалось с ростом уровня трофии, и для олиготрофных и мезотрофных озер оно было выше, чем ХПК воды

после адсорбции гумусовых веществ на ДЭАЭ-целлюлозы. Наиболее существенной эта разница была в эвтрофных водоемах, что связано с наличием большего количества взвеси планктоногенного происхождения.

Содержание липидов в исследованных водоемах Карелии изменялось в пределах 0,04–0,5 мг/л и составляло в среднем 0,16 мг/л, и это количество соизмеримо с наблюдавшимися на Камчатском оз. Курильское (0,29–1,40 мг/л), в Белом море (0,53–2,17 мг/л) и в арктических морях России (0,19–2,34 мг/л) [Агатова и др., 2004, 2011]. В распределении липидов наблюдается более выраженная зависимость их содержания от уровня трофии водоемов и отсутствие – от гумусности воды, чем это имело место в случае углеводов. В то же время эта изменчивость не столь контрастна, как следовало бы ожидать. Так, наибольшая концентрация липидов обнаружена в оз. Крошнозеро, как в «самом» эвтрофном (0,50 мг/л). Возможно, достаточно низкие концентрации липидов связаны с неполным их выделением из воды при экстракции смесью Фолча. Проверка на олеиновой кислоте показала достаточно высокую степень ее извлечения (около 95 %), но при этом надо учитывать, что липиды в природных водах – это смесь сложных соединений, находящаяся как в растворимом, так и во взвешенном состоянии. Полученные значения содержания липидов в водоемах Карелии близки к ранее установленным на другой методической основе А.В. Сабылиной (0,23 мг/л) [Сабылина, Басов, 2003].

В целом содержание углеводов (по ХПК) составляет около 10 % от содержания ОВ в исходной воде, а в воде после адсорбции гумусовых веществ – 18 %. Доля липидов в составе ОВ незначительна (менее 1 %). Количество углеводов в воде после адсорбции гумусовых веществ превышает содержание липидов (по массе) в 7–12 раз, что согласуется с их распределением в живых организмах.

Таким образом, выявленные закономерности распределения углеводов и липидов в поверхностных водах Карелии отражают в определенной степени как климатическую особенность региона, так и их зависимость от качественных характеристик состава воды.

Литература

Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. и др. Органическое вещество и скорости его трансформации в нерестово-нагульных озерах Камчатки // Водные ресурсы. 2004. Т. 31, № 6. С. 691–701.

Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических системах. СПб.: Наука, 1994. 222 с.

Лозовик П.А. Геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны на основе их кислотно-основного равновесия // Водные ресурсы. 2012. (в печати)

ПНД Ф 14.1:2.100-97. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. М., 1997 (изд. 2004). 13 с.

Сабылина А.В. Липиды в поверхностных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1982. 22 с.

Сабылина А.В. Изменение гидрохимического режима озер Крошнозеро и Миккельского в результате антропогенного эвтрофирования // Поверхностные воды озерно-речной системы Шуи в условиях антропогенного воздействия. Петрозаводск: Карелия, 1991. С. 136–160.

Сабылина А.В., Басов М.И. Взаимосвязь факторов среды с первичной продукцией фитопланктона и деструкцией органического вещества в озерах Карелии // Проблемы гидроэкологии на рубеже веков. СПб., 2000. С. 155–156.

Сабылина А.В., Басов М.И. Абиотические факторы среды, первичная продукция и деструкция органического вещества в озерах Карелии // Гидроэкологические проблемы Карелии и использование водных ресурсов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2003. С. 72–90.

Сабылина А.В., Ипатова Р.Г. Лабильные органические вещества в воде озер Куйто // Органическое вещество и биогенные элементы в водах Карелии. Петрозаводск: КФ АН СССР, 1985. С. 75–85.

Сабылина А.В., Семенов А.Д. Растворенные и взвешенные липиды в воде некоторых озер Карелии // Гидрохим. материалы. 1981. Т. 83. С. 10–22.

Сапожников В.В. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового Океана. М.: ВНИРО, 2003. 202 с.

ВНУТРИВОДОЕМНЫЕ ПРОЦЕССЫ КРУГОВОРОТА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КАРЕЛИИ

А.В. Рыжаков
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: ryzhakov@nwpi.krc.karelia.ru

Азот наряду с фосфором и кремнием является важнейшим биогенным элементом. От количества и форм его соединений во многом зависит общая биопродуктивность водоемов [Кузнецов и др., 1985]. Выделяют минеральные формы азота – аммоний, нитриты, нитраты и органическую, включающую белки, полипептиды, аминокислоты, амиды, мочевину и др.

Ранее в ИВПС КарНЦ РАН был накоплен большой массив данных по содержанию основных форм азота в водных объектах Карелии. В большинстве водоемов распределение форм азота подчиняется следующей закономернсти: $N_{орг}$ (0,44) >> NH_4^+ (0,05) > NO_3^- (0,01) >> NO_2^- (0,001 мгN/л) (в скобках указаны средние региональные значения концентраций азотистых веществ). Среди форм азота превалирует $N_{орг}$, а из минеральных – NH_4^+. Из этой закономерности исключаются большие стратифицированные озера, в которых содержание нитратов в гиполимнионе намного больше аммония. В них при низкой температуре на глубине в отсутствие света не происходит потребления NO_3^- планктоном и нитраты накапливаются в водной среде [Лозовик, Бородулина, 2009]. Динамика изменения состава и соотношения различных соединений азота определяется интенсивностью их биохимической (бактериальной) трансформации в результате протекания внутриводоемного круговорота, представляющего собой циклическую цепь последовательных реакций первого порядка:

$$N_{орг} \xrightarrow{k_1} NH_4^+ \xrightarrow{k_2} NO_2^- \xrightarrow{k_3} NO_3^- \xrightarrow{k_4} N_{орг}$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 – константы скоростей аммонификации, первой и второй стадии нитрификации и потребления нитратов водными организмами соответственно.

При использовании методов лабораторного моделирования и анализа натурных данных нами впервые определены кинетические характеристики данных реакций (константы скоростей, средние величины скоростей, время полупревращения).

Для опытов использовали природную воду из разнотипных водоемов Карелии (озера Онежское, Чучъярви, Крошнозеро, Кривое, р. Лососинка). Пробы воды объемом 1 л инкубировали при 19–22 °С в темноте в неплотно закрытых сосудах для обеспечения доступа кислорода. В исходной воде и далее через определенные промежутки времени определяли содержание $N_{общ}$, $N_{орг}$, NH_4^+, NO_2^- и NO_3^-. Строили кинетические зависимости концентрации NH_4^+ и NO_2^- от времени реакции. Количество этих соединений постепенно растет и достигает своих максимумов, а далее снижается. По графикам определяли величины максимумов содержания NH_4^+ и NO_2^-, а также время их достижения. Эти экспериментальные данные необходимы для расчета значений k_1, k_2 и k_3 с использованием кинетической теории последовательных реакций первого порядка, описанной в монографии [Эмануэль, Кнорре, 1974].

Известно, что аммонификация и нитрификация являются реакциями первого порядка [Леонов, Айзатуллин, 1977]. Для нахождения k_1 и k_2 применяли систему из двух уравнений:

$$[N_{амм}]_{макс} - [N_{амм}]_0 = [N_{орг}]_0 \cdot \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}, \; t_{макс} = \frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

где $[N_{амм}]_{макс}$ – максимальная концентрация ионов аммония, $[N_{амм}]_0$ – начальная концентрация ионов аммония, $[N_{орг}]_0$ – начальная концентрация органического азота, $t_{макс}$ – время достижения максимальной концентрации аммонийного азота. По значениям k_1 и k_2 были рассчитаны средние скорости реакций аммонификации (V_1) и первой стадии нитрификации (V_2) для озерных вод (табл. 1) [Рыжаков и др., 2010].

Таблица 1

Константы скоростей и истинные скорости аммонификации и нитрификации в разнотипных озерах Карелии

Озеро	k_1	k_2	V_1	V_2
	сутки$^{-1}$		мгN/(л·сутки)	
Онежское	0,03	0,33	0,02	0,02
Чучъярви	0,01	0,38	0,01	0,01
Крошнозеро	0,03	0,62	0,02	0,03
Кривое	0,04	0,30	0,03	0,02

Наличие максимумов на графиках зависимости концентрации NO_2^- от времени позволило определить константу скорости второй стадии нитрификации (k_3). Расчет проводили по формуле:

$$\left[NO^-{}_2\right]_{\text{макс}} - \left[NO^-{}_2\right]_0 = \mathrm{k}_1 \cdot \mathrm{k}_2 \cdot \left[\mathrm{N}_{\text{орг}}\right]_0 \left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} - \frac{e^{-k_3 t}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_1)}\right],$$

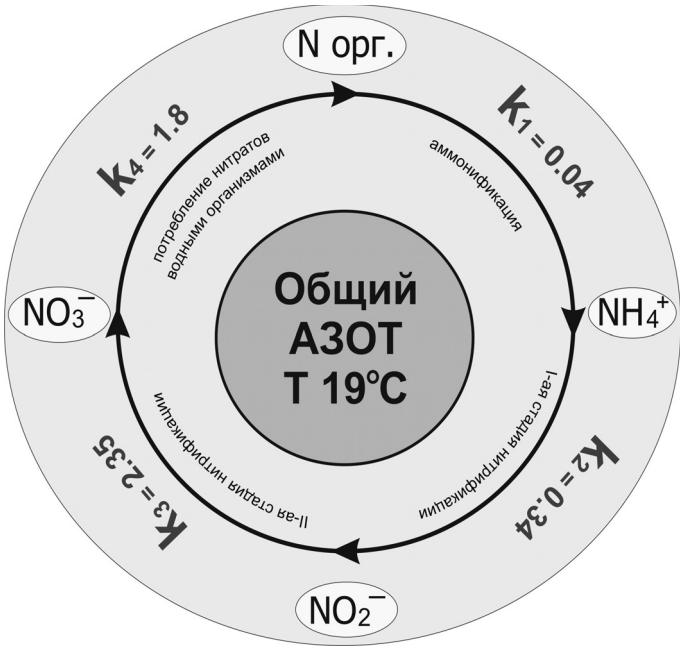
где $[NO_2^-]_{\text{макс}}$ – максимальная концентрация $N\text{-}NO_2^-$; k_1 – константа скорости аммонификации; k_2 – константа скорости первой стадии нитрификации; $[NO_2^-]_0$ – начальная концентрация NO_2^-, t – время достижения максимальной концентрации NO_2^-, $[N_{\text{орг}}]_0$ – начальная концентрация $N_{\text{орг}}$. Далее были рассчитаны и величины k_4 – константы скорости ассимиляции нитратов до $N_{\text{орг}}$. Для этого среднюю скорость 1, 2 и 3 стадии цепи (0,018 мгN/(л·сутки) разделили на среднюю концентрацию NO_3^- (0,01 мгN/л) в водных объектах Карелии и получили $k_4 = 1{,}8$ сутки$^{-1}$.

Средние значения кинетических характеристик отдельных стадий круговорота азотистых веществ в природных водах Карелии представлены в табл. 2 и на рис.

Таблица 2

Средние значения кинетических характеристик отдельных стадий круговорота азотистых веществ в природных водах Карелии

Характеристика	Аммонификация	1-я стадия нитрификации	2-я стадия нитрификации	Ассимиляция NO_3^- до $N_{\text{орг}}$
k, сут$^{-1}$	0,04	0,34	2,35	1,80
$\tau_{1/2}$, сут	17,3	2,0	0,3	0,4
V, мгN/(л·сутки)	0,018			



Константы скоростей реакций круговорота соединений азота в природных водах (сутки$^{-1}$)

Сравнивая между собой значения k для различных стадий, можно сказать, что они находятся в обратной зависимости от концентраций соединений азота, которые являются исходными для соответствующих стадий цикла. Так, наименьшей константой скорости является k_1, а наибольшей – k_3. Поэтому для большинства водных объектов Карелии содержание $N_{орг}$ значительно превалирует над другими, а ионы NO_2^- не успевают накапливаться, и их концентрация всегда остается на очень низком уровне. Поскольку $k_2 > k_1$, то в водных объектах преобладают ионы NH_4^+ над NO_3^-.

Таким образом, сочетание натурных данных с методами лабораторного моделирования позволяет установить кинетические характеристики круговорота азотистых соединений, как отдельных его стадий, так и всего цикла в целом.

Литература

Кузнецов С.И., Саралов А.И., Назина Т.Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. М.: Наука, 1985. 213 с.

Леонов А.В., Айзатуллин Т.А. Кинетика и механизмы трансформации соединений биофильных элементов в водных экологических системах // Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. М.: ВИНИТИ, 1977. Т. 4. С. 100–107.

Лозовик П.А., Бородулина Г.С. Соединения азота в поверхностных и подземных водах Карелии // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 6. С. 694–704.

Рыжаков А.В., Кукконен Н.А., Лозовик П.А. Определение интенсивности аммонификации и нитрификации в природных водах кинетическим методом // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 1. С. 70–74.

Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. С. 181–190.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМА ФОСФОРА В СТРАТИФИЦИРОВАННОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

Ю.С. Даценко, О.Н. Ерина, В.В. Пуклаков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

e-mail: yuri0548@mail.ru

Изучение процессов трансформации соединений фосфора в водоемах уже давно находится в центре внимания лимнологов, поскольку этот элемент в большинстве случаев определяет процессы увеличения продуктивности экосистем и евтрофирование водоемов. Начиная с простых полуэмпирических моделей евтрофирования водоемов, моделированию фосфора в водоемах посвящено немало специальных исследований, с разной степенью детальности описывающих сложные превращения различных форм этого элемента в процессе геохимического и биохимического круговорота в экосистеме водоемов. Особенно сложен характер этих превращений в стратифицированных водоемах. Возникающая в летний период в озерах и водохранилищах вертикальная плотностная стратификация вод приводит к образованию эпилимниона и гиполимниона, процессы трансформации фосфора в которых существенно различаются как по направленности, так и по интенсивности.

Достигнутый за последние годы прогресс в развитии методов исследования динамики экосистем водоемов основан на предположении о том, что состояние экосистемы в любой заданный момент времени может быть выражено количественно, так что изменения в экосистеме могут быть математически формализованы. Таким образом, наиболее перспективной методологией описания поведения водных экосистем в настоящее время представляется математическое моделирование.

В нашем исследовании для изучения режима фосфора и оценки реакции водохранилищ на фосфорную нагрузку используется гидрологическая модель водохранилищ, созданная на кафедре гидрологии суши МГУ им. М.В. Ломоносова (ГМВ-МГУ) [Пуклаков, 1999, 2011]. Модель основана на одномерном алгоритме расчета вертикальной структуры водоема, последовательно примененном к выделенным в продольном направлении отсекам водохранилища. Математическая структура модели базируется на балансовых уравнениях, отражающих неразрывность водной среды и закон сохранения вещества и энергии в каждом расчетном боксе отсека при условии мгновенного смешения притока с содержимым бокса. Временной шаг модели 1 сутки. Схема процессов, учитываемых в расчете

концентрации реактивного (потребляемого растениями) минерального фосфора (фосфатов), представлена на рис. 1.

Общее уравнение баланса массы фосфатов имеет вид:

$$\frac{dC_P}{dt} = (K_{ar} - K_{ag}) \cdot \delta_P \cdot B_a + K_D \cdot \delta_P \cdot \gamma_{om} \cdot C_D +$$
$$+ K_{DOM} \cdot \delta_P \cdot \gamma_{om} \cdot C_{DOM} + K_{RTF} \cdot \delta_P \cdot \gamma_{om} \cdot C_{RTF} + K_Z \cdot B_Z \cdot \delta_Z +$$
$$+ K_F \cdot B_F \cdot \delta_F + S_{od} \cdot \gamma_{om} - \frac{P_P(\omega_{ss} \cdot C_{ss} + \omega_D \cdot C_D + \omega_{Fe} \cdot C_{Fe} + \omega_{Mn} \cdot C_{Mn}) \cdot C_P}{\Delta z}$$

где C_p – концентрация фосфатов, мгР/л; δ_p – стехиометрический коэффициент фосфора; B_a, B_Z, B_F – биомасса фитопланктона, зоопланктона, рыб, мг/л; K_{ag} – скорость роста фитопланктона, 1/сут; K_{ar}, K_Z, K_D, K_{DOM}, K_{RFR} – скорость выделения фосфатов в результате дыхания фитопланктона и зоопланктона, в результате разложения детрита, лабильного органического вещества, стойкого органического вещества, 1/сут; γ_{om} – температурный коэффициент для процессов разложения органического вещества и детрита; S_{od} – скорость выноса фосфатов из донных отложений в анаэробных условиях, гР/(м^2 сут); ω_{SS}, ω_D, ω_{Fe}, ω_{Mn} – скорость осаждения неорганических взвесей, детрита, нерастворимых соединений железа и марганца, м/сут; C_{SS}, C_D, C_{Fe}, C_{Mn}, C_{DOM}, C_{RTF} – концентрация неорганических взвесей, детрита, окисленного железа, четырехвалентного марганца, лабильного органического вещества, стойкого органического вещества соответственно, мг/л; P_p – коэффициент адсорбции, м^3/г; ΔZ – толщина расчетного слоя, м.

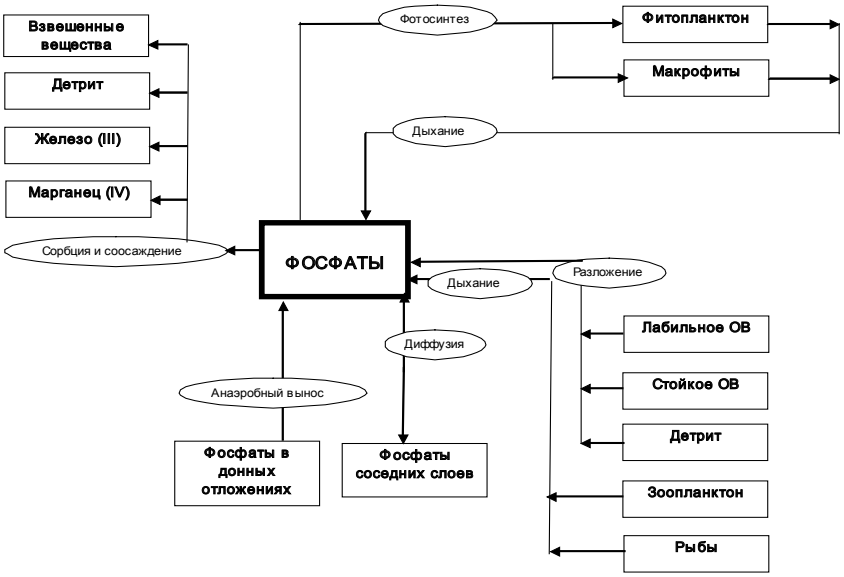


Рис. 1. Схема процессов при моделировании фосфатов в модели ГМВ-МГУ

Процесс сорбции фосфатов описывается классическим уравнением Ленгмюра. Вынос фосфатов из донных отложений задается постоянным потоком, который начинается при появлении в придонном слое анаэробных условий. Эти условия соответствуют концентрации кислорода менее 0,5 мг/л.

Расчеты концентраций фосфатов проводились для Можайского водохранилища – типичного долинного водохранилища, осуществляющего многолетнее регулирование стока верхнего участка р. Москвы. В летний период в водохранилище наблюдается устойчивая плотностная стратификация, способствующая появлению анаэробных условий в придонных слоях. В результате расчетов получается распределение фосфатов в продольно-вертикальной плоскости Можайского водохранилища.

Степень доверия к результатам модельного расчета зависит от совершенства методики валидации математической модели. Валидация в лимнологическом моделировании [Йоргенсен, 1985] – это

статистическая оценка погрешности расчета характеристик состояния объекта, выполненная по данным независимых наблюдений, не использовавшихся для параметризации уравнений модели. Успешная валидация модели общепризнанно служит свидетельством удовлетворительного знания закономерностей функционирования водной экосистемы, достаточного для решения задач рационального водопользования.

В качестве критериев адекватности модели используются индексы, представляющие собой, как правило, взвешенные определенным образом суммы квадратов отклонений между наблюдаемыми и рассчитанными по модели значениями переменных. В нашей работе использован достаточно распространенный в экологическом моделировании индекс Тила [Thiel, 1971]:

$$T = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(X_{obs} - X_{sim})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}X_{obs}^2} + \sqrt{\sum_{i=1}^{n}X_{sim}^2}}$$

где X_{obs}, X_{sim} – наблюдаемые и расчетные значения переменной, n – количество измерений экспериментальных данных. Из формулы видно, что T изменяется от 0 до 1 и равно 0 при полном совпадении модельных и наблюдаемых значений. Считается, что результаты моделирования удовлетворительны при T меньше 0,4.

Валидация фосфорной модели по критерию Тила проводилась по данным детальных гидролого-гидрохимических съемок водохранилища, выполненных при реализации специальной программы полевых наблюдений в 1984 г. В течение года выполнено 9 синхронных съемок по 5 опорным станциям, равномерно распределенным вдоль водохранилища, с отбором проб на различных горизонтах. Этот детальный экспериментальный материал сопоставлялся с данными расчетов концентраций фосфатов за этот год в 19 отсеках водохранилища. Среднее по всем съемкам значение критерия Тила равно 0,302, что свидетельствует в целом об адекватном воспроизведении моделью режима фосфатов в водохранилище, хотя это значение и близко к критическому. В дальнейшем критерий Тила был рассчитан нами для отдельных съемок и по отдельным станциям, расположенным в расчетных отсеках 2, 4, 8, 13 и 18 (рис. 2).

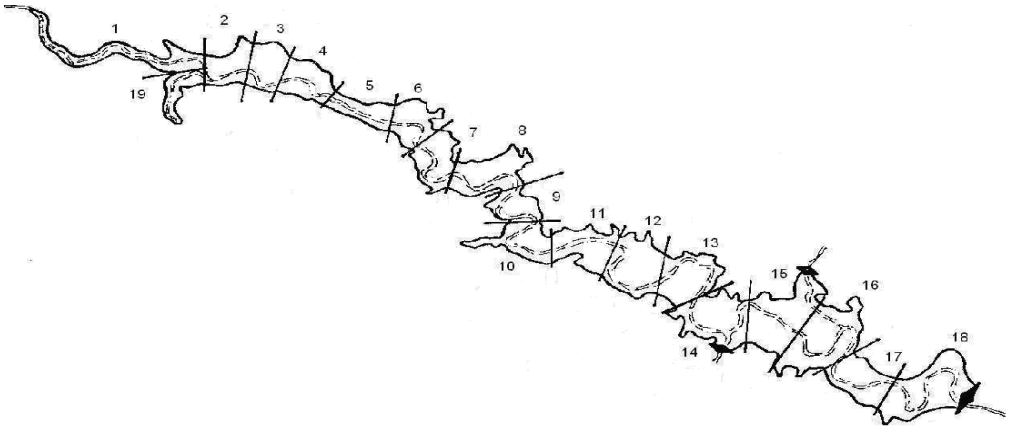


Рис. 2. Границы и номера расчетных отсеков в Можайском водохранилище

Результаты расчета критерия Тила представлены графически по датам съемок (рис. 3) и по отдельным станциям (рис. 4).

Как видно из этих результатов, наилучшее совпадение наблюдаемых и расчетных данных имеет место в апрельской съемке, проведенной в период весеннего наполнения водохранилища. Повышению точности расчетов способствовало, на наш взгляд, точное задание граничных условий в виде ежедневно наблюдаемых значений концентраций фосфатов в трех основных речных притоках водохранилища в период половодья. В дальнейшем с развитием продукционных процессов при цветении

водохранилища диатомовыми водорослями (май) и синезелеными водорослями (июль, август) точность воспроизведения моделью режима фосфатов снижается, по-видимому, из-за неточностей описания главным образом биологических переменных. Далее к осенним и зимним съемкам значение критерия Тила вновь снижается.

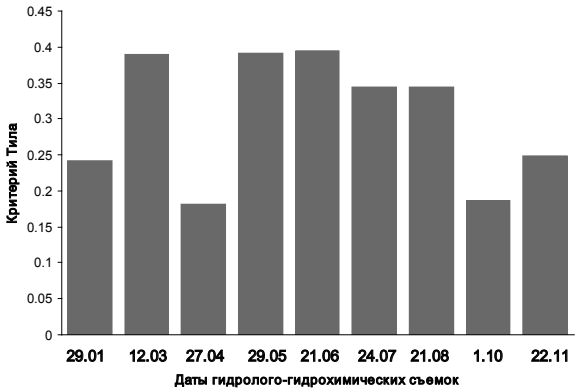


Рис. 3. Значение критерия Тила по данным гидролого-гидрохимических съемок Можайского водохранилища в 1984 г.

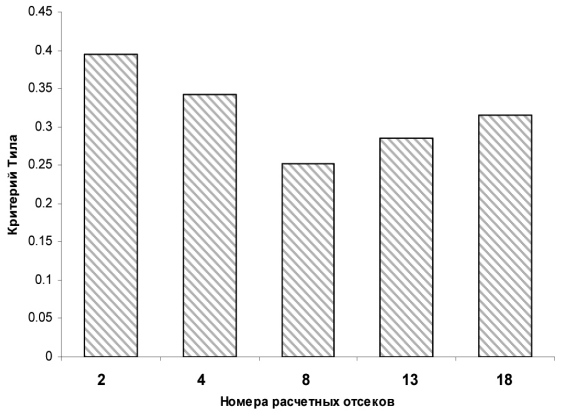


Рис. 4. Значения критерия Тила на отдельных станциях наблюдений

По станциям наименее точно воспроизводятся концентрации фосфатов на самой верхней (вблизи устья главного речного притока) и приплотинной станциях. Причина этого, на наш взгляд, в том, что на второй станции расчетные значения фосфатов сильно зависят от точности задания притока, который с максимальной ежедневной точностью задавался только в период половодья, а в меженный и паводочный периоды оценивался по не очень надежной связи концентраций фосфатов с расходами воды рек. В приплотинном участке на точность расчетов, вероятно, повлияло упрощенное описание внутренней нагрузки, которая для формирования поля фосфатов в этом отсеке имеет большое значение.

В целом результаты модельных расчетов свидетельствуют о возможности модельного воспроизведения режима фосфатов – одной из самых сложных переменных, определяющей особенности продукционно-деструкционных процессов в экосистеме водохранилища, тесно связанной с формированием качества воды в водохранилищах.

Литература

Йоргенсен С.Э. Управление озерными экосистемами М.: Агропромиздат, 1985. 160 с.

Пуклаков В.В. Гидрологическая модель водохранилища: руководство для пользователей. М.: ГЕОС, 1999. 96 с.

Пуклаков В.В. Структурные особенности и параметризация алгоритма гидрологической модели // Труды Междунар. научно-практической конф. «Современные проблемы водохранилищ и их водосборов». Пермь, 2011. Т. 1. С. 136–142.

Theil H. Appliied economic forecasting. Amsterdam, 1971. 256 p.

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В.А. Жежеря[1], П.Н. Линник[1], Р.П. Линник[2], Я.С. Иванечко[1]

[1] Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

e-mail: zhezheryava@mail.ru

[2] Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua

Растворенные органические вещества (РОВ) в поверхностных водах играют важную роль в миграции и распределении металлов среди абиотических компонентов водных экосистем. Связывая ионы металлов в комплексные соединения, они повышают их миграционную способность, так как

способствуют их нахождению в растворенном состоянии. Кроме того, благодаря комплексообразованию часто достигается снижение токсического действия металлов или же их токсичность становится минимальной [Линник, Набиванец, 1986; Мур, Рамамурти, 1987]. Детоксикация металлов происходит чаще всего в присутствии гумусовых веществ (ГВ) как наиболее распространенной группы РОВ, однако она возможна также при связывании ионов металлов и другими органическими веществами, например, продуктами метаболизма гидробионтов.

Распределение металлов между абиотическими компонентами и пути их миграции существенно меняются в зависимости от их состояния в водной среде. Поэтому при оценке роли РОВ в миграции металлов большое значение имеет компонентный состав органических соединений. Он может существенно отличаться в зависимости от условий формирования органических веществ. В большинстве поверхностных водных объектов преобладают, как правило, ГВ. При этом в одних случаях они являются доминирующей группой РОВ. Чаще всего это высокоцветные водоемы и водотоки. Имеются также водные объекты, где содержание ГВ характеризуется какими-то средними величинами. Встречаются и такие, где концентрация ГВ незначительна, но при этом повышается содержание других групп ОВ. Это, в конечном итоге, сказывается на степени закомплексованности металлов, их поведении при поступлении в природную водную среду и распределении между взвешенной и растворенной формами.

В настоящей работе обобщены результаты многолетних исследований по изучению роли РОВ в миграции металлов в разнотипных поверхностных водных объектах Украины с учетом физико-географической зональности в изменении компонентного состава органических соединений и их соотношения.

Материал и методы исследования. Объектами исследования были водоемы и водотоки Украины, находящиеся в различных физико-географических зонах и отличающиеся морфометрическими параметрами, гидрологическим режимом и особенностями формирования химического состава вод. В соответствии с принципом зонального распределения и цветностью воды исследованные водные объекты были отнесены к лесной (реки Ствига и Припять, озера Люцимир, Черное и Свитязь, Киевское водохранилище), лесостепной (Каневское водохранилище, реки Десна (устьевой участок), Южный Буг, Рось и Серет, Тернопольское водохранилище на р. Серет, Китаевский пруд и оз. Тельбин) и степной (Запорожское водохранилище, р. Самара, Килийская дельта Дуная и Сасыкское водохранилище) зонам. Пробы воды после отбора подвергали фильтрации через мембранные фильтры «Synpor» (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Фильтраты воды объемом 0,5–1,0 л последовательно пропускали через колонки с ионообменными целлюлозами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) для разделения РОВ и связанных с ними металлов на фракции: кислотную (анионную), осно́вную (катионную) и нейтральную (Сироткина и др., 1974). В первой из них преобладают ГВ и, соответственно, анионные комплексы металлов, во второй – белковоподобные вещества (БПВ) и катионные комплексы металлов, а также их свободные (гидратированные) ионы как одна из форм миграции, а в третьей – углеводы и нейтральные комплексы металлов. Кислотную группу РОВ, а соответственно и анионную фракцию металлов подвергали гель-хроматографическому исследованию для изучения молекулярно-массового распределения входящих в ее состав веществ и комплексов металлов. Для этого использовали колонку, заполненную гелем HW-50F (Япония) и предварительно откалиброванную с помощью полиэтиленгликолей (молекулярная масса 1,0, 2,0, 15,0 и 20,0 кДа) и глюкозы (0,18 кДа). Концентрацию металлов в пробах воды и отдельных фракциях определяли с помощью фотометрических (Al, Fe) и хемилюминесцентных (Mn, Cu, Cr) методов, а также метода анодной инверсионной вольтамперометрии (Zn, Pb, Cd) [Набиванец и др., 1981; Линник, Набиванец, 1988; Савранский, Наджафова, 1992; Набиванець Б.Й. та ін., 2007]. Цветность воды устанавливали по Cr-Co-шкале [Набиванець Б.Й. та ін., 2007].

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ результатов ранее проведенных исследований показал, что преобладающую часть растворенных металлов в поверхностных водах Украины, в частности в водохранилищах Днепра, Днепровско-Бугском и Днестровском лиманах и устьевой области Дуная, составляют их комплексные соединения с РОВ различной химической природы и молекулярной массы. Степень связывания металлов (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Co) в комплексы с при-

родными органическими лигандами достигает 65–100 % [Линник и др., 2008]. В наименьшей степени связан в комплексы марганец, что является отличительной чертой его поведения в поверхностных водах.

Максимальный вклад в комплексообразование в поверхностных водах, в частности в реках бассейна Припяти и водохранилищах Днепра, вносят ГВ, главным образом фульвокислоты (ФК) как доминирующая группа РОВ. В то же время результаты исследований последних лет показали, что имеются сезонные различия в соотношении органических комплексов металлов, вызванные изменениями в компонентном составе РОВ. Так, преобладание в воде ГВ обусловливает увеличение содержания анионных комплексов металлов, что проявляется чаще всего в весенне-летний период. Уменьшение концентрации ГВ и возрастание содержания других групп органических веществ сопровождается снижением доли анионных комплексов и повышением доли нейтральных комплексных соединений металлов (чаще всего в летне-осенний период), так как в период интенсивного развития фитопланктона и высшей водной растительности в воде увеличивается концентрация углеводов. Такая ситуация прослеживается не только в пределах одного водного объекта, но и в водоемах и водотоках, относящихся к различным физико-географическим зонам и характеризующихся различным содержанием ГВ.

В основу наших обобщений взяты результаты исследования Al, Fe и Cu – металлов, образующих наиболее прочные комплексы с веществами гумусовой природы, а также цветности воды как косвенного показателя содержания ГВ. Концентрации растворенных форм Al, Fe и Cu в исследуемых водных объектах находились в достаточно широких пределах, составляя соответственно 1,2–580,0, 20,3–544,0 и 5,2–55,3 мкг/л. При этом обобщения касаются распределения указанных металлов среди анионных, катионных и нейтральных комплексов в водных объектах рассмотренных физико-географических зон в целом (рис. 1) и отдельно лесостепной и степной зон в период «цветения воды» (рис. 2). Оказалось, что по мере снижения цветности воды происходит изменение, хотя и в разной степени, соотношения различных по химической природе комплексных соединений металлов. Среди рассматриваемых металлов это изменение соотношения в наибольшей степени касается железа и алюминия. Так, в водных объектах лесной зоны доля анионных комплексов Fe(III) снижается с уменьшением цветности на 57 % и соответственно повышается доля нейтральных комплексов примерно на 43 % (рис. 1, а). Для Al(III) эти же показатели составляют соответственно около 14 и 13 %. Наименьшие изменения соотношения различных комплексов характерны для Cu(II). Следовательно, преобладание анионных комплексов Fe(III) в водоемах и водотоках лесной зоны можно ожидать лишь в условиях высокой цветности воды. В водных объектах лесостепной зоны лишь Al(III) и Cu(II) преобладают в составе анионных комплексных соединений, и со снижением цветности воды доля указанных комплексов Al(III) уменьшается на 18 %, а Cu(II) остается практически

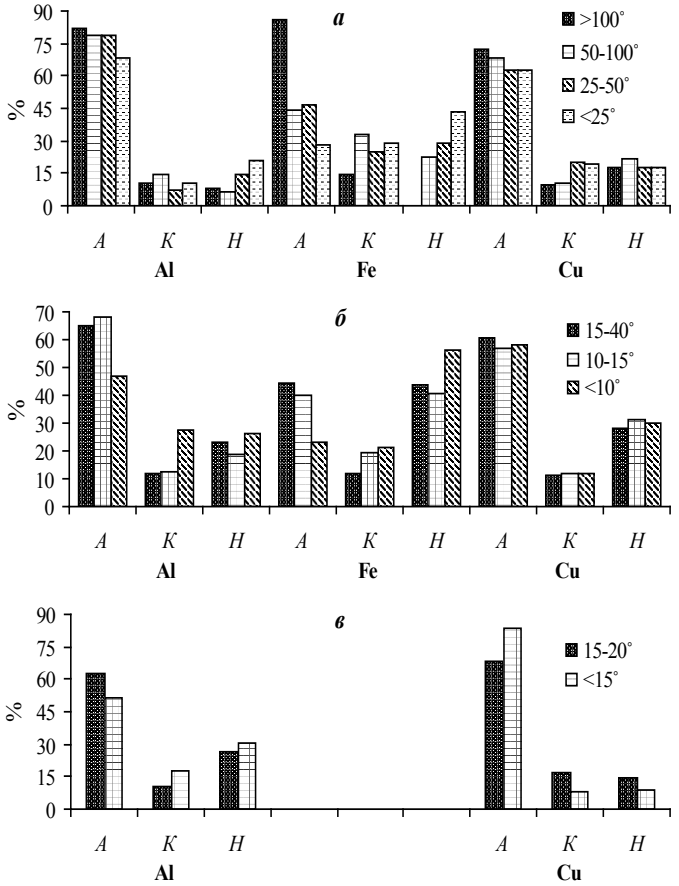


Рис. 1. Соотношение анионных (*А*), катионных (*К*) и нейтральных (*Н*) комплексов металлов в водных объектах лесной (а), лесостепной (б) и степной (в) зон. Здесь и на рис. 2 в легенде указана градация цветности воды, выраженной в градусах Cr-Co-шкалы

без изменений. Почти наполовину снижается доля анионных комплексов Fe(III) – с 44,4 до 22,9 %, а подавляющая же его часть обнаружена в виде нейтральных комплексных соединений, причем их доля увеличивается по мере снижения цветности воды (см. рис. 1, б). В водоемах степной зоны соотношение различных комплексов металлов, в частности Al(III) и Cu(II), мало меняется с изменением цветности воды, которая является довольно низкой. Характерно также, что в водных объектах лесостепной и степной зон в период развития фитопланктона и высшей водной растительности и последующей деструкции отмерших их остатков доля анионных комплексов не только Fe(III), но и Al(III) остается достаточно низкой – всего лишь 15–38 и 36–50 % соответственно (см. рис. 2). При этом существенно повышается доля нейтральных комплексов обоих металлов (до 78 и 35 %) при минимальных величинах цветности воды. В то же время Cu(II), несмотря на относительно низкую цветность поверхностных вод указанных зон, обнаруживается главным образом в составе анионных комплексных соединений (56–82 %).

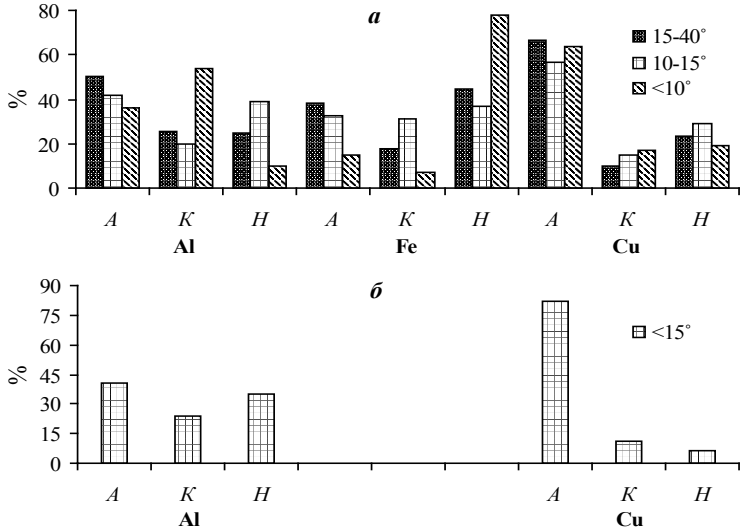


Рис. 2. Соотношение анионных (*А*), катионных (*К*) и нейтральных (*Н*) комплексов металлов в водных объектах лесостепной (а) и степной (б) зон в период «цветения воды»

Нами проведена также оценка соотношения аллохтонных и автохтонных органических веществ в водных объектах различных зон. Расчеты выполнены в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [Лозовик и др., 2007]. Получилась довольно интересная картина (рис. 3).

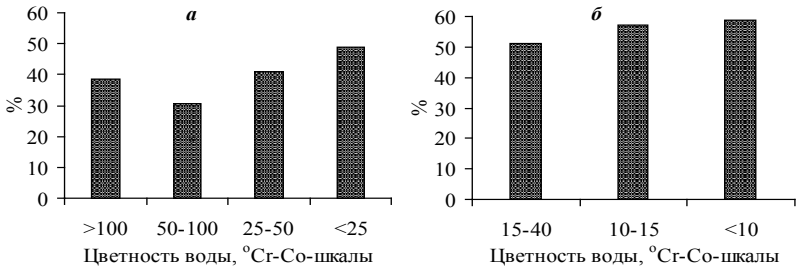


Рис. 3. Относительное содержание автохтонных органических веществ в водных объектах лесной (а) и лесостепной (б) зон

В водных объектах лесной зоны относительное содержание автохтонных органических соединений существенно повышается (до 40–50 %) при низких величинах цветности воды, что обусловлено, по всей видимости, увеличением биопродуктивности водоемов и водотоков в этих условиях. Известно, что повышенная цветность воды наряду с положительными сторонами может быть причи-

ной угнетения фотосинтетических процессов, поэтому и доля автохтонных РОВ будет меньшей в общем балансе. В водоемах и водотоках лесостепной зоны автохтонные органические вещества составляют от 50 до 60 % (рис. 3). Безусловно, такая оценка соотношения аллохтонных и автохтонных органических соединений носит ориентировочный характер. Тем не менее она позволяет считать, что основной причиной перераспределения металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы является изменение компоненентного состава последних. Чем в большей степени возрастает доля автохтонных органических веществ, тем более ощутимо это перераспределение.

В зависимости от молекулярной массы комплексных соединений металлов с РОВ определяется их миграционная подвижность и способность к проникновению вовнутрь клеток живых организмов, а также уровень бионакопления. Нами исследовано молекулярно-массовое распределение комплексов Al(III), Fe(III) и Cu(II) с РОВ анионной природы, т. е. с ГВ. Оказалось, что доля относительно низкомолекулярных (≤2,0 кДа) комплексов этих металлов с указанными органическими лигандами находится в интервале соответственно 39,1–93,5, 33,1–90,7 и 23,9–91,4 %. Каких-либо заметных ее изменений в общем балансе анионных комплексов металлов в водных объектах исследуемых природных зон не наблюдалось. По средним величинам относительное содержание указанных комплексов Al(III), Fe(III) и Cu(II) составляет соответственно 63,9, 66,2 и 60,0 %.

Выводы. Компонентный состав РОВ является определяющим фактором в распределении металлов среди комплексных соединений с органическими соединениями различной химической природы и их соотношении в поверхностных водах. В водных объектах лесной зоны значительная часть Al(III) и Cu(II) обнаружена в составе анионных комплексов. Для Fe(III) преобладание аналогичных комплексных соединений возможно лишь в условиях высокой цветности воды, т. е. при повышенном содержании ГВ. Снижение цветности воды обусловливает перераспределение металлов среди органических комплексов, заключающееся в уменьшении доли анионных соединений металлов и возрастании доли нейтральных комплексов. Это становится ощутимым в водоемах и водотоках лесостепной и степной зон, особенно в период «цветения воды», что является прямым доказательством возрастания роли автохтонных органических соединений в связывании металлов в комплексы. Прежде всего, это касается Fe(III) и в несколько меньшей степени Al(III). Соотношение комплексов Cu(II) мало меняется в зависимости от зональности и изменения цветности вод. Этот металл преобладает в составе анионных соединений, т. е. комплексов с ГВ. Оценка соотношения аллохтонных и автохтонных органических веществ в водных объектах из различных физико-географических зон показала, что доля последних увеличивается по мере снижения цветности воды. Это прослеживается как в пределах зоны, так и при переходе от одной зоны к другой. При снижении цветности воды в лесной зоне относительное содержание автохтонных РОВ увеличивается до 40–50 %, а в лесостепной зоне – до 50–60 %. В водных объектах исследуемых природных зон относительное содержание комплексов Al(III), Fe(III) и Cu(II) с РОВ анионной природы, молекулярная масса которых не превышает 2,0 кДа, составляет соответственно 39,1–93,5, 33,1–90,7 и 23,9–91,4 %.

Литература

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.

Линник П.Н., Набиванец Ю.Б. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // Гидробиол. журн. 1988. Т. 24, № 1. С. 68–71.

Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 2, № 2. С. 130–145.

Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б. и др. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 2. С. 225–237.

Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.

Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. Киев: Наук. думка, 1981. 140 с.

Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ: Наук. думка, 2007. 456 с.

Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуролом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // ЖАХ. 1992. Т. 47, № 9. С. 1613–1617.

Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // ЖАХ. 1974. Т. 29, № 8. С. 1626–1633.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЦИКЛА СЕРЫ В ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МАЛЫХ ОЗЕРАХ (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Н.М. Кокрятская, К.В. Титова, С.А. Забелина, А.В. Чупаков, К.В. Филина
Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
e-mail: nkokr@yandex.ru

Важное значение для оценки устойчивости функционирования озерных экосистем имеют исследования, направленные на выявление закономерностей протекания биогеохимических процессов глобальных циклов таких геохимически подвижных элементов, как углерод, сера и железо. Одним из процессов, связывающих эти три элемента, является бактериальная сульфатредукция. Изучение поведения серы в воде и донных осадках малых озер, наиболее чутко реагирующих на любое внешнее вмешательство, будь то антропогенное воздействие или климатические изменения, позволит выявить особенности протекания биогеохимических процессов с ее участием в специфических условиях водоемов северной гумидной зоны, практически не затронутых подобными исследованиями.

Морфометрические характеристики изучаемых озер КНП

Характеристики	Озера КНП		
	Масельгское	Вильно	Саргозеро
Длина, км	6,5	3,0	2,0
Наибольшая ширина, км	1,0	1,4	1,0
Средняя глубина, м	2,9	2,3	3,3
Наибольшая глубина, м	20,0	6,0	8,0
Площадь зеркала озера, км^2	3,44	2,70	1,5
Объем озера, км^3	0,01013	0,00577	0,005

В настоящей работе приводятся первые данные биогеохимических исследований процесса сульфатредукции трех озер Кенозерского национального парка: Масельгского, Вильно и Саргозеро, расположенных в северо-западной части Каргопольского района Архангельской области, на границе с Карелией. Вблизи западной границы парка проходит водораздел Белого и Балтийского морей. Озера Масельгское и Саргозеро относятся к водосборному бассейну Балтийского моря, а озеро Вильно – к бассейну Белого моря. Морфометрические характеристики озер приведены в табл., а расположение станций отбора проб – на рис. 1.

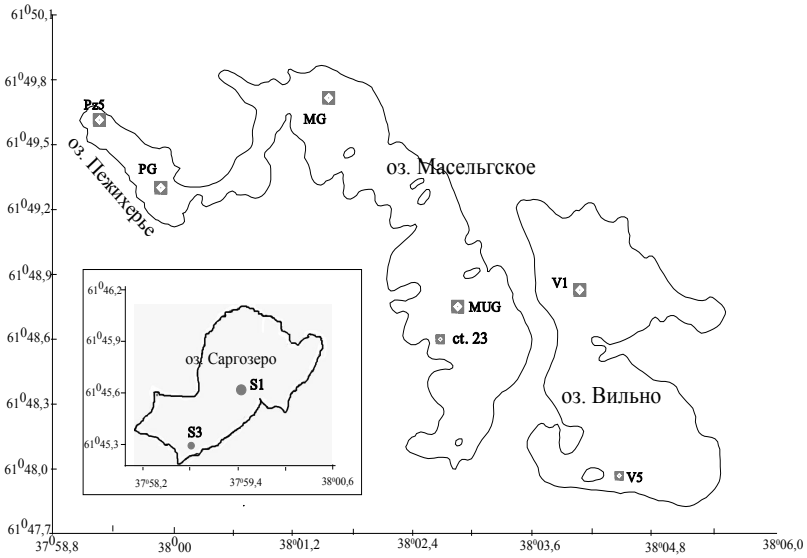


Рис. 1. Расположение станций отбора проб воды и донных осадков в озерах КНП в 2007–2011 гг.

Исследования проводились в марте и июле 2007–2011 гг. Отбор проб воды выполнялся батометром Никскина. Для определения содержания растворенного сероводорода и сульфатов использованы стандартные методики [РД, 2010; Руководство…, 1977]. Пробы донных отложений отобраны послойно с шагом преимущественно 5 см с использованием ударной прямоточной грунтовой трубки. В донных осадках методом систематического фазового анализа определены формы восстановленной серы – производные бактериального сероводорода: кислоторастворимые моносульфиды, элементная, пиритная и органическая сера [Волков, Жабина, 1980]; формы реакционноспособного железа [Соколов, 1980] и содержание органического углерода (методом сухого сожжения на C,H,N-анализаторе).

Воды всех трех исследованных озер относятся к маломинерализованным: Масельгское (45–98 мкСм/см), Вильно (51–71 мкСм/см) и Саргозеро (49–70 мкСм/см), гидрокарбонатного класса кальциевой группы. Средние величины pH озерной воды варьировали в пределах 6,3–7,5, причем минимальные значения были отмечены для придонных горизонтов. Воды глубоководных станций оз. Масельгского стратифицированы по температуре как в летнюю, так и в зимнюю межень. Здесь же в придонных горизонтах отмечено увеличение значений минерализации воды, наиболее ярко выраженное в зимний период, когда она возрастает по сравнению с поверхностными водами в 1,4–2,3 раза.

Результаты проведенных гидрохимических исследований показали, что концентрация сульфатов в озерной воде изменялась в пределах 3–10 мг/л, что типично для озер с низкой минерализацией вод. В целом не выявлено явных изменений в вертикальном распределении сульфатов в пределах водяного столба [Кокрятская и др., 2012].

Установлено присутствие в маломинерализованных водах озер микроколичеств растворенного сероводорода (5–15 мкг/л), максимальные концентрации которого приурочены к анаэробным водам глубоководных станций (рис. 2). Определены в аэробных водах исследованных озер продукты неполного окисления сероводорода – неорганические соединения восстановленной серы, наличие которых подтверждает, что образование сероводорода кинетически опережает его окисление. Выявленные особенности распределения сероводорода в водной толще позволяют предполагать наличие нескольких источников его поступления в водную среду, наиболее важными из которых является продуцирование сероводорода в ходе бактериальной сульфатредукции на частицах свежего лабильного органического вещества взвеси и поступление его из донных отложений.

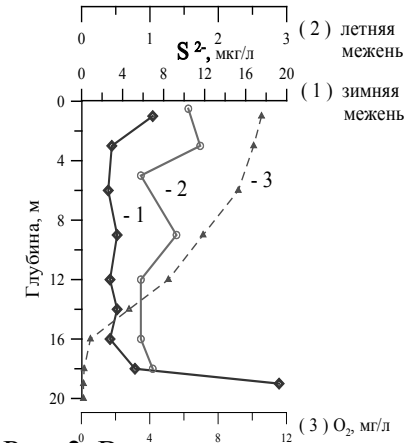


Рис. 2. Вертикальное распределение сульфидов в воде оз. Масельгского

Показано относительно равномерное распределение растворенного органического углерода в воде мелководных станций озер Масельгское и Вильно с тенденцией его накопления в придонных горизонтах. Концентрирование растворенного органического вещества в трофолитической области глубоководных станций оз. Масельгского, скорее всего, связано с жизнедеятельностью населяющих водную толщу организмов и динамикой водных масс.

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) составляет в среднем для всех исследованных илистых осадков 12,2 % (здесь и далее в расчете на а.с.н.), преимущественно (50 % всех данных) изменяясь в интервале 9,2–15,4 %. Доля органической составляющей в общем содержании углерода не опускалась ниже 80–90 %. В целом осадки исследованных озер являются практически бескарбонатными – среднее количество $CaCO_3$ составляет 11,9 % (3,79–17,0 %). Наиболее высокое содержание $C_{орг}$ – 28,9 % отмечено в верхних горизонтах осадков (0–15 см) глубоководной станции PG (оз. Масельгское), представлявших собой сильнообводненную гелеобразную субстанцию. Относительно невысокие значения величины отношения $C_{орг}/N_{орг}$ для исследованных осадков (преимущественно от 9 до 13) позволяют говорить о преобладающей роли в составе органических веществ автохтонного органического детрита. Можно отметить близость этого показателя практически для всех станций исследованных озер: 12,2 (9,2–14,0) для оз. Масельгского; 11,5 (9,2–12,9) для Саргозера и 12,1 (10,7–13,4) для оз. Вильно.

Относительно высокие скорости накопления донных отложений (ДО), обусловленные достаточно высокой продуктивностью озер [Широкова и др., 2008], способствуют быстрому захоронению органического вещества. Это находит выражение в том, что хотя для большинства осадков и проявляется тенденция к уменьшению содержания $C_{орг}$ при углублении в их толщу, на нижних горизонтах колонок количество органического вещества (ОВ) остается все еще очень высоким, сопоставимым по содержанию с поверхностью.

В общем содержании органического углерода около 40 % приходится на долю гуминовых веществ (ГВ) – их среднее содержание в ДО оз. Масельгского (по данным отбора июля 2008 г.) составляет 3,7 % (преимущественно от 1,1 до 4,5 %). В составе гуминовых веществ преобладают фульвовые кислоты, составляющие 67,0 % от ГВ. Можно отметить, что соотношение гуминовых и фульвовых кислот (ГК : ФК = 33 : 67) в пределах исследованной толщи отложений (50 см) оставалось в целом стабильным, хотя намечается тенденция к возрастанию доли ГК в общем содержании ГВ по мере углубления в толщу отложений – с 22 % на глубине 5 см до 36 % от ГВ на нижних горизонтах колонок. В этом, скорее всего, находит отражение изменение качественного состава ОВ, его гумификация в ходе минерализации.

Общее количество серы в донных отложениях, отобранных для исследований, изменялось в интервале от 0,02 до 5,20 %, притом что 50 % всех значений не выходит за границы интервала 0,17–0,66 %. В общем содержании серы в среднем не менее 70 % приходилось на долю восстановленных форм. Количество соединений восстановленной серы ($\sum S_{H2S}$) – производных бактериального сероводорода в донных осадках исследованных озер Кенозерского национального парка составляет в среднем 0,32 % в расчете на а.с.н. Наиболее высокие значения $\sum S_{H2S}$ характерны для верхних горизонтов осадков. Так, для глубоководных станций эта величина равна в среднем 0,74 % (изменяясь преимущественно в диапазоне 0,22–0,95 %); в поверхностных горизонтах ст. MG найдено максимальное для исследованных осадков количество восстановленной серы – 5,12 %. Практически для всех исследованных колонок проявляется тенденция к уменьшению содержания общей восстановленной серы по мере погружения в толщу отложений в среднем в 2–4 раза. По средним значениям накопления в осадках общей восстановленной серы за период исследований (с 2007 по 2009 г.) изученные озера Кенозерского национального парка образуют следующий ряд: Вильно (0,21 %) < Саргозеро (0,28 %) < Масельгское, мелководные участки (0,32 %) < Масельгское, глубоководные участки (0,38 %). Можно отметить, что установленные количества $\sum S_{H2S}$ (0,32 %) хотя и являются относительно невысокими, но они сопоставимы, например, с уровнем накопления восстановленной серы не только в пресноводных осадках озер: Байкал − 0,13 % [Лазо, 1980], Онтарио − 0,15 % [Глобальный…, 1983], Рыбинского водохранилища − 0,12 % и р. Северной Двины − 0,25 % [Кокрятская и др., 2003], но и Белого моря − 0,28 % (неопубликованные данные автора).

Выявлено, что основной формой восстановленной серы для осадков всех трех исследованных озер является органическая (в среднем 72 % от ΣS_{H2S}) (рис. 3). Для осадков оз. Масельгского установлена взаимосвязь между содержанием органической серы и накоплением ОВ ($C_{орг}$) с коэффициентом корреляции 0,69 (n = 162). Для Саргозера взаимосвязь между этими показателями слабая, а для оз. Вильно она и вовсе отсутствует. Второй по вкладу в общую восстановленную серу осадков (24,6 % от ΣS_{H2S}) формой являются сульфиды. Наиболее высокие количества кислоторастворимых сульфидов, образующихся при взаимодействии бактериального сероводорода с реакционноспособным железом осадков, приурочены к верхним горизонтам отложений. В распределении пирита в толще отложений общих закономерностей не выявлено, наиболее существенную роль на их распределение оказывают литологические особенности осадков. Как отмечалось выше, наиболее высокие

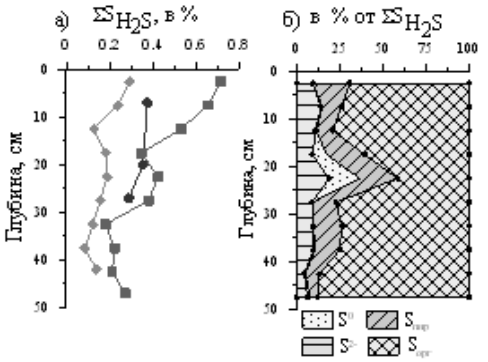


Рис. 3. Распределение общей восстановленной серы для донных отложений озер КНП (а) и соотношение форм в составе $\sum S_{H2S}$ (ст. MG) (б)

концентрации как общей восстановленной серы, так и ее сульфидных форм наблюдаются в верхних горизонтах отложений. Здесь же – в верхних горизонтах (рис. 4) – отмечена и наиболее высокая численность сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) и интенсивность сульфатредукции (ISR) [Кокрятская и др., 2012].

Объяснить высокую скорость анаэробного процесса в окисленных горизонтах отложений можно тем, что здесь в условиях аэробно-анаэробного диагенеза создаются наиболее благоприятные для этого условия. Известно, что сульфатредуцирующим бактериям для жизнедеятельности нужны уже готовые низкомолекулярные соединения, производимые организмами, обитающими в аэробных условиях. Анаэробные организмы, такие как сульфатредукторы, обитают в микронишах органического вещества, где имеются локальные анаэробные зоны. По мере углубления в осадок быстро развиваются восстановительные условия, и анаэробным организмам просто не хватает пищи, притом что количество органического вещества в осадках огромно.

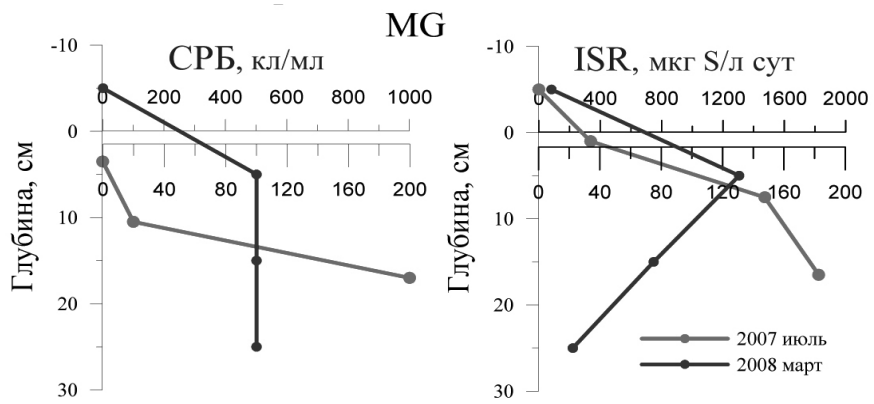


Рис. 4. Численность сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность сульфатредукции в донных осадках оз. Масельгского

Общее содержание реакционноспособного железа ($Fe_{реакц}$) в донных осадках за все время наблюдений (2007–2011 гг.) составило 3,28 % на а.с.н. при интервале преимущественных концентраций 1,35–3,69 %. Отмечена близость содержаний $Fe_{реакц}$ в осадках мелководных станций всех трех озер (мелководье оз. Масельгского – 1,84 % (1,00–2,22 %); оз. Вильно – 1,56 % (1,18–1,81 %); Саргозеро – 2,14 % (1,49–2,64 %)) и его концентрирование на глубоководных участках оз. Масельгского – 5,97 % (3,03–18,74 %). Сульфидные формы реакционноспособного железа (кислоторастворимые моносульфиды и пирит) составляли в среднем не более 3 % от $Fe_{реакц}$ при доминировании пиритного железа. Повышенные значения $Fe_{реакц}$ с преобладанием в его составе Fe(III) характерны для самых верхних горизонтов отложений и обусловлены как седиментацией малорастворимых соединений окисленной формы железа из водной толщи, так и концентрированием мигрировавшего из нижележащих горизонтов и окислившегося на поверхности (растворенным кислородом и/или Mn (IV)) восстановленного железа. По мере углубления в толщу отложений общее количество реакционноспособного железа во всех случаях заметно (не менее чем в 2 раза) уменьшалось вследствие как диагенетического «старения» реакционноспособных форм, так и их диагенетического перераспределения в пользу более восстановленных соединений, диффундирующих с иловой водой в верхние слои отложений.

Сопоставление данных по расходу органического вещества на восстановление в озерных осадках сульфатов и реакционноспособного железа с количеством остаточного $C_{орг}$ показывает, сколь огромным восстановительным потенциалом обладают осадки исследованных озер. Однако этот потенциал лишь незначительно реализуется в верхних горизонтах осадков, в зоне аэробно-анаэробного диагенеза, где наиболее интенсивны процессы восстановления сульфатов (максимальные количества общей восстановленной серы и ее сульфидных форм; наиболее высокая численность сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность сульфатредукции). Ниже, скорее всего, уже в строго анаэробных

условиях сульфатредукция затухает, поскольку сульфатредуцирующим бактериям не хватает низкомолекулярных соединений, продуцируемых аэробными организмами. Имеющееся в осадках лабильное ОВ расходуется преимущественно на восстановление соединений железа (и марганца), опережающее сульфатредукцию в процессах диагенеза.

Результаты выполненных исследований позволяют заключить, что как в водной толще исследованных озер, так и в донных отложениях, особенно в их верхних горизонтах, наряду с аэробной деструкцией достаточно интенсивно протекают процессы анаэробной минерализации органического вещества. Обнаружение СРБ в окисленных условиях свидетельствует о том, что роль анаэробной деградации ОВ недооценивается, а роль сульфатредукции в циклах серы и углерода остается объектом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-север № 11-05-98802 и Проекта УрО РАН № 12-У-5-1014.

Литература

Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 5–27.

Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека / Под ред. акад. Г.К. Скрябина. М.: Наука, 1983. 422 с.

Кокрятская Н.М., Волков И.И., Демидова Т.П., Мурзина Т.С. Соединения серы в донных осадках пресных водоемов (устье Северной Двины и Рыбинское водохранилище) // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 6. С. 647–659.

Кокрятская Н.М., Забелина С.А., Саввичев А.С. и др. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны северо-запада России (Архангельская область) // Водные ресурсы. 2012. Т. 39, № 1. С. 78–91.

Лазо Ф.И. Геохимия серы в донных отложениях озера Байкал // Геохимия. 1980. № 1. С. 109–115.

РД 52.24.450-2010. Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином. Росгидромет, 2010. 50 с.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 541 с.

Соколов В. С. Определение реакционноспособных форм железа и марганца в морских осадках // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 28–42.

Широкова Л.С. и др. Характеристика продукционно-деструкционных процессов малых озер Архангельской области // Современные проблемы науки и образования. 2008. № 5. С. 17–24.

СИСТЕМА ОПЕРАТИВНОГО МОНИТОРИНГА КАЧЕСТВА ВОДЫ НА ВОДНОМ ОБЪЕКТЕ

Е.В. Веницианов
Институт водных проблем РАН, Москва
e-mail: eugeny.venitsanov@gmail.com

Некоторые общие подходы к проектированию, созданию и функционированию систем мониторинга водных объектов (МВО) представлены в статье [Баренбойм и др., 2008]. Система оперативного (импактного) мониторинга решает практически важную задачу: идентифицировать аварийные сбросы загрязняющих веществ (ЗВ) в водный объект, т. е. определить, где и когда произошел сброс ЗВ, а также состав и мощность сброса – массу каждого из ЗВ в сбросе.

В данном сообщении рассматривается вопрос принципиальной возможности решения сформулированной задачи идентификации аварийных сбросов ЗВ.

Используем следующие упрощающие предположения:

- рассматривается участок реки протяженностью l, м;
- поток в реке полагается одномерным, а его скорость – постоянной (V, м/с);
- отсутствует деструкция загрязняющего компонента, а также взаимодействие компонентов между собой;
- источники загрязнения являются точечными, т. е. загрязняющие вещества поступают из сосредоточенных водовыпусков в определенном створе.

Какие возможности имеются для создания системы импактного мониторинга?

Прежде всего, следует отметить создание автоматических постов (АП) гидрохимического контроля. В качестве примера приведем характеристики системы, разработанной компанией «SEBA Hydrometri», Германия (совместная разработка с ФГУ ГЦВМ и АНО «Институт экологических технологий и систем управления «ЭСКОС»). Она состоит из Автоматического поста, включающего погруженный в воду контейнер для автоматического измерения 12 гидрологических и гидрохимических параметров воды, включая нефтяное загрязнение, и средства передачи всех данных по сотовой и спутниковой связи. Стоимость такой станции составляет 110 тыс. евро. По своим характеристикам АП работает в автономном режиме и обеспечивает возможность определения 12 параметров с периодичностью не менее 1 раза в минуту. С помощью получаемой информации имеется возможность решения сформулированной задачи.

Аварийный или криминальный сброс, как правило, имеет залповый характер, т. е. относительно небольшую протяженность по времени. Вследствие размывающего фактора в речном потоке происходит постепенный переход начальной формы сброса в форму кривой Гаусса. Максимум концентрации перемещается со скоростью речного потока V, а ширина «пика» возрастает пропорционально $\sqrt{t}$. Данные, фиксируемые АП, позволяют рассчитать время, которое требуется «пику», чтобы из источника загрязнения дойти до поста. Зная скорость реки (точнее, время добегания), можно оценить и положение потенциального источника. Если пренебречь деструкцией вещества, что допустимо для большинства ЗВ при относительно небольших временах добегания, то с некоторой погрешностью можно найти массу сброса, определив площадь «пика».

Идентификация относится к классу обратных задач, которые решаются методом регуляризации [Тихонов, Арсенин, 1986]. В нашем случае регуляризация заключается в представлении формы пика в виде кривой Гаусса.

В указанных предположениях распространение ЗВ описывается кривой Гаусса:

$$C(x,t) = \frac{M}{2S\sqrt{\pi D(t-t_0)}} \exp\left\{-\frac{[(x-x_0)-V(t-t_0)]^2}{4D(t-t_0)}\right\} \tag{1}$$

где $C(x, t)$ – концентрация ЗВ в створе x реки ($x = 0$ – входной створ), t – время, S – площадь сечения русла, V – скорость течения, D – коэффициент продольной дисперсии (имеет порядок произведения скорости течения на гидравлический радиус, примерно равный характерному размеру русла реки).

На участке реки имеется несколько источников загрязнения, положение которых известно. Эти источники (обычно предприятия) в стационарном режиме сбрасывают разрешенное количество ЗВ – загрязняющих веществ (нормативная ситуация), но по той или иной причине могут сбросить залпом сразу некоторое количество ЗВ – M_i, заранее неизвестное. Именно такие ситуации и являются объектом анализа.

Автоматизированные посты контроля с определенной чувствительностью и заданной периодичностью (интервалы измерения $\Delta t_и$) измеряют концентрации. Для простоты полагаем, что измеряется одно вещество. Это ограничение не принципиально: в сбросе может находиться и измеряться любое количество компонентов. Выше мы предположили отсутствие взаимодействия с другими компонентами.

Сброс загрязнения происходит в случайный, заранее неизвестный момент времени. Мощность сброса тоже не известна. Если бы измерялся сброс без учета фоновой концентрации и с любой точностью, то идентифицировать его было бы просто: это гауссова кривая, ее площадь равна мощности сброса, а положение пика позволяет при известной скорости потока в реке пересчетом найти положение точки сброса.

В чем трудности решения задачи идентификации источника сброса?

Во-первых, происходит дисперсия сброса, т. е. по мере продвижения «облака загрязнения» по течению профиль концентрации «размывается» и при достаточном удалении от источника концентрация может стать соизмеримой с фоновой концентрацией в реке, когда достоверно различить сброс не удается.

Во-вторых, происходит наложение фоновой концентрации с загрязнением, т. е. станция мониторинга (СМ) фиксирует более сложную кривую изменения концентрации загрязняющего вещества, чем по теоретической формуле (2). При этом теряется точность определения точки максимума концентрации и площади «пика».

Кроме того, сбросы могут налагаться один на другой.

Таким образом, СМ не всегда может идентифицировать источник с достаточной точностью. Более того, СМ может какие-то сбросы вообще «не заметить». Требуется введение понятий «достоверность системы мониторинга».

Достоверность (обеспеченность) системы мониторинга (СМ) определяется как вероятность идентификации сброса для проектируемой или существующей системы при заданной точности решения обратной задачи идентификации. Например, при заданной точности идентификации 0,1 обеспеченность, равная 0,95, означает, что в среднем не определяется с заданной точностью каждый двадцатый сброс.

Повысить обеспеченность можно путем увеличения числа АП. Теоретически идеально иметь столько станций, сколько источников, расположив станции непосредственно ниже сброса. Этому препятствуют две причины: во-первых, это дорого. Во-вторых, по условиям Методики по расчету НДС [Методика…, 2008] контрольным створом для оценки состава сточных вод в сбросе является створ, расположенный в 1 км ниже створа, где осуществляется водоотведение.

Более того, при достаточной чувствительности приборов контроля число СМ может быть значительно ниже, чем число источников сброса.

Компьютерное проектирование системы оперативного мониторинга. Используется игровой метод, как в системах массового обслуживания, – *метод Монте-Карло*.

Последовательность действий:

Для заданной конфигурации источников загрязнения варьируется число N_c станций (АП) и их размещение.

Разыгрываются ситуации со сбросами: сброс совершается в случайное время и имеет случайную мощность. Используется решение (1).

Для каждого сброса производится наложение фоновой концентрации на концентрацию в соответствии с решением (1), которая также подчиняется случайному закону.

Решается обратная задача идентификации сброса, которая может иметь или не иметь решения (при заданной точности измерения концентраций).

Рассчитывается точность идентификации, если обратная задача имеет решение. Для этого сравнивается решение обратной задачи с известными параметрами разыгрываемого сброса.

При большом числе испытаний определяется обеспеченность системы (сколько сбросов «не заметили»).

Затем число станций увеличивается на 1.

Правила установки станций:

Станцию размещают на расстоянии Δ_c ниже по течению от источника (Δ_c = 0,5–1,0 км). Если расстояние между двумя источниками меньше Δ_c, то станцию можно ставить ниже нижнего (из этих двух) источника на то же расстояние Δ_c.

Одна станция ставится обязательно ниже последнего источника, т. е. в координате $l + \Delta_c$. Следовательно, число станций не более числа источников сбросов. Может быть ситуация, когда установлена всего одна станция ниже последнего источника.

При поиске оптимального числа станций начинаем с $N_c = 1$ (это будет станция с координатой $l + \Delta_c$) и далее увеличиваем их число пошагово на 1.

Поскольку координаты потенциального размещения станций известны, то размещение станций делается без разыгрывания, но так, чтобы число источников, приходящихся на 1 станцию, было примерно одинаково.

Имитация сброса ЗВ. Сброс – случайное событие. Разыгрываются случайным образом (методом Монте-Карло):

номер источника (от 1 до $N_и$);

момент сброса t_s (задается характерный интервал времени между сбросами τ);

мощность (масса) сброса M_s (задается характерная мощность сбросов μ).

При этом заранее устанавливается общее количество сбросов $N_з$.

Форма сброса при продвижении по руслу дается уравнением (1), где задаются площадь сечения S (размерность м^2), коэффициент дисперсии D (м^2/с), скорость течения V (м/с), а также параметры работы станции $\tau_и$ – интервал времени между измерениями (с), δ – погрешность измерения (фон + приборная погрешность) имеет размерность концентрации г/м^3 = мг/л.

Селекция сброса. Для «осуществленного» сброса рассчитывается максимальная концентрация в «пике» по формуле (2):

$$C_{\max} = \frac{M}{2S\sqrt{\pi D(\Delta x_u / V)}} \tag{2}$$

где $\Delta x_и$ – расстояние от источника сброса (с координатой x_{i1}) до станции измерения j_1.

Если $C_{\max} < \delta$, то эта станция, а также все ниже расположенные этот сброс «не заметят». Они будут воспринимать сброс как случайные колебания концентрации в реке.

Если выполняется неравенство $C_{\max} < \delta$, то в таблице результатов испытания пишем «отказ». Сброс не может быть определен.

Расчет моментов измерений. Определяется время добегания от источника до станции наблюдения $\Delta t_и = \Delta x_и / V$. Измерения проводятся в моменты времени до момента добегания и после него с заданным интервалом $\tau_и$.

Учет «фона» и погрешности измерения. Если $C_{\max} > \delta$, то можно использовать процедуру идентификации сброса. Но предварительно производится добавление к теоретической концентрации по формуле (1) суммарной погрешности по формуле:

$$\widetilde{C}(x,t) = C(x,t) + 2r\delta \tag{3}$$

где $C(x,t)$ – концентрация по формуле (1), $\widetilde{C}$ – концентрация с учетом погрешностей, r – случайное число в интервале [0;1], δ – среднее значение фона и погрешности измерения (среднее второго слагаемого в (3) равно δ).

Определение параметров сброса по результатам измерений. Измеренные концентрации сброса с учетом случайного фона формируют «пик» загрязняющего вещества. Масса вещества, соответствующая одному измерению, равна:

$$\Delta m_i = \widetilde{C}_i \, S\tau_и V$$

где $\widetilde{C}_i$ – соответствует каждому моменту измерения.

Когда прерывается счет по одному из критериев останова, производится определение массы сброса по измерению (она равна сумме элементарных масс). Очевидно, она будет отличаться от той массы $M = m_i$, которая была введена для расчета сброса по формуле (1).

Это измеренное количество m_i заносится в таблицу измеренных значений. И далее сравнивается с заданной мощностью сброса.

Определение номера источника (или его координаты). Из измеренных значений определяется максимальная концентрация (с учетом добавленных погрешностей максимальная концентрация не обязательно совпадет с моментом t = 0). Расстояние до источника Δx находится из равенства:

$$\Delta x = V\Delta t_з$$

Время сброса находится по формуле: $tз = t_{\max} - \Delta t_и$. Данные сводят в итоговую табл.

Измеренные параметры сброса (решение обратной задачи)

№ сброса	Источник обнаружен (+) или нет (–)	Мощность сброса заданная Мз	Мощность сброса измеренная Ми	Координата источника заданная хз	Координата источника измеренная хи	Время сброса заданное tз	Время сброса измеренное tи	Оценка погрешн. по max(εi) (+ или –)

Эта таблица является исходной для оценки эффективности работы системы мониторинга.

Оценка эффективности работы системы мониторинга. Задается некоторая величина допустимой погрешности измерений ε. Например, ε = 0,10. В каждом испытании системы мониторинга (т. е. при заданном числе станций) с использованием таблицы находим в каждом сбросе погрешность определения. Такую проверку нужно делать только при обнаружении сброса (+). Надо дополнить таблицу тремя столбцами, в которые вносятся относительные погрешности идентификаций по формулам

$\varepsilon_м = |Ми – Мз|/ |Ми + Мз|$, $\varepsilon_x = |xи – xз|/|xи + xз|$, $\varepsilon_t = |tи – tз|/|tи + tз|$

Если максимальное значение из трех погрешностей превышает установленную точность, то итоговая оценка – «отказ». Проведя большое число испытаний, мы получаем оценку достоверности системы мониторинга как отношение общего числа отказов (сумма отказов по второму и последнему столбцу таблицы) к числу испытаний.

Пример испытания проектируемой системы оперативного мониторинга. Выбраны следующие значения параметров для испытаний:

l = 100 000 м (100 км); $N_и$ = 10; V = 0,5 м/с = 1,8 км/час, M = 1000 г, S = 1 м^2, D = 1 м^2/с

Источники были размещены равномерно по длине участка (через 10 км). Расстояние от источника сброса до станции ниже по течению от источника $\Delta_с$ = 1000 м = 1,0 км, характерный интервал времени для сбросов τ = 86 400 с = 24 час, интервал времени между измерениями $\tau_и$ = 100 с. Погрешность измерения (плюс «фон») δ = 0,1. Допустимая погрешность 0,1.

Число испытаний равнялось 100 в каждой серии. В каждой серии испытаний вычислялась обеспеченность системы (доля отказов). Число станций менялось от 1 до 10.

Результаты оценки обеспеченности при различном числе АП представлены на рис.

Зависимость обеспеченности от числа станций при различных погрешностях

При δ = 0,1 достаточно 5 станций мониторинга, при δ = 0,5 – 7 станций и при δ = 1 – 9 станций. Это и есть необходимое число станций при заданной погрешности идентификации. Заметим также, что при достаточно частых измерениях достаточно двух станций, чтобы достичь обеспеченность 0,9.

Таким образом, представленная модель позволяет методом компьютерного моделирования определять оптимальное число станций наблюдения для обеспечения требуемой вероятности идентификации источника сброса, а также момента сброса и его мощности.

Литература

Баренбойм Г.М., Веницианов Е.В., Данилов-Данильян В.И. Некоторые научно-технологические проблемы проектирования, создания и функционирования систем мониторинга водных объектов. I. Оценка современного состояния // Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 3–7.

Баренбойм Г.М., Веницианов Е.В., Данилов-Данильян В.И. Некоторые научно-технологические пробле-

мы проектирования, создания и функционирования систем мониторинга водных объектов. II. Основные направления решения проблем // Вода: химия и экология. 2008. № 2. С. 3–10.

Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей. МПР России, 2008.

Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. 3-е изд. М.: Наука, 1986. 286 с.

ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ НОРМАТИВОВ ДОПУСТИМОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИВНОСА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ В БАССЕЙНЕ РЕКИ НЕВЫ

Б.Г. Скакальский
Государственный гидрологический институт, Санкт-Петербург
e-mail: skakbor@gmail.com

В химическом составе вод как природных, так и загрязняемых водных объектов в особенности, большинство ингредиентов представлено органическими веществами. Превалирование органических веществ над минеральными (по суммарной массе растворенных веществ) следует рассматривать как характерный признак природной гидрохимической зональности, особенно четко прослеживаемый в поверхностных водах зоны избыточного увлажнения (водосборы тундры и севера лесной зоны) [Воронков, 1970; Скакальский, 1983].

Поскольку органические вещества оказывают большое влияние на характеристики качества вод, во многом определяя степень их пригодности для различных видов водопользования, они составляют преобладающую часть перечня нормируемых вредных веществ в объектах рыбохозяйственного и санитарно-гигиенического использования. Это является следствием большого разнообразия органических веществ в сточных водах предприятий многих отраслей промышленности.

Как известно, в химическом отношении органические вещества принято классифицировать по характеру углеродного скелета молекул (алифатические, алициклические, ароматические, гетероциклические) и по функциональным группам, определяющим химические свойства веществ определённого класса (карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, эфиры, амины, спирты и т.д.). Соответственно этому нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) устанавливаются для определенных классов органических веществ, и ими следует руководствоваться при расчете допустимых нагрузок на водные объекты соответственно их целевому использованию.

В природных условиях основная часть водорастворимых органических веществ, поступающих в речные и озерные гидросистемы, формируется в почвенном покрове на различных этапах почвообразовательного процесса. Вымываемые из почвенного покрова органические соединения, представленные преимущественно гумусовыми веществами, в гидрохимии принято оценивать по косвенным характеристикам: цветности и окисляемости (бихроматной и перманганатной), которые являются групповыми характеристиками состава вод [Лозовик и др., 2007]. Для них также определены предельно допустимые значения: цветность 15 град. Pt-Co шкалы, ХПК – 15 мгО/л.

Нормативы допустимого воздействия привноса (термин МУ РосНИИВХ) химических веществ на водные объекты ($НДВ_{хим}$) предназначены для установления безопасных уровней содержания загрязняющих веществ, а также других показателей, отражающих воздействие на водные объекты, с учетом природно-климатических особенностей данного региона и сложившейся в результате хозяйственной деятельности природно-техногенной обстановки. Предназначенные для регламентации видов воздействия на водные объекты нормативы допустимого воздействия определяются исходя из целевого назначения рассматриваемого водного объекта. Расчет $НДВ_{хим}$ выполняется методом материального баланса потоков растворенных веществ и водных масс [Методические указания…, 2007]. В зависимости от решаемой конкретной задачи гидрохимический фон может быть представлен различным образом [Методические основы…, 1987]:

- природный (естественный) фон, отражающий качество водных масс, условия формирования которых не нарушены деятельностью человека;
- региональный фон, характеризующий измененные деятельностью человека условия форми-

рования качества вод в пределах всего или части речного бассейна или отражающий воздействие множества неорганизованных источников загрязнения, находящихся выше расчетного створа;

▪ условный фон, отражающий влияние всех видов антропогенного воздействия, в том числе и организованных сбросов сточных вод, находящихся выше расчетного створа, но не учитываемых специально в рассматриваемой конкретно задаче.

Практически целесообразно в качестве значений, характеризующих природный гидрохимический фон, принимать минимальные величины концентраций химических веществ (значения показателей) по наблюдениям за достаточно длительный временной период. Для бассейна р. Нева нами были использованы ряды данных гидрохимического мониторинга в пунктах СЗ УГМС. Показатели природного гидрохимического фона р. Невы по органическим веществам приведены ниже:

	ХПК, мгО/л	ПО, мгО/л	$БПК_5$, $мгО_2$/л	НУВ, мг/л	Фенолы, мг/л	СПАВ, мг/л
р. Нева	10	7	1	0,01	0,001	0,015
притоки р. Невы	6,8–19,0	5–12	1–1,1	0,01–0,04	0,001	0,015

Учитывая целевые задачи, решаемые в рамках регулирования водохозяйственной и водоохранной деятельности, целесообразно оценивать гидрохимический фон р. Невы как измененный фон, отражающий деятельность человека.

Приведенные значения в целом достаточно объективно отражают природный гидрохимический фон, сложившийся в современных гидрометеорологических и хозяйственных условиях. Нормативы допустимого качества воды (НДК) для целей установления $НДВ_{хим}$ определяются с учетом регионального фона. За фоновую концентрацию вещества (региональный фон, $С_{сф}$) принимается статистически обоснованная верхняя доверительная граница средних значений концентраций этого вещества, рассчитанная с доверительной вероятностью P = 0,95 по результатам гидрохимических наблюдений для наиболее неблагоприятных гидрологических условий по формуле: [РД 52.24.622-2001]. Значение $С_{факт}$ (средняя концентрация в ряду наблюдений) используется при расчете $НДВ_{хим}$ для веществ двойного генезиса, к которым следует относить органические вещества, определяемые по цветности, окисляемости и $БПК_5$ [Лозовик и др., 2007; Носаль и др., 2010].

Результаты расчета $С_{сф}$ (табл. 1) указывают на региональную особенность качества вод притоков р. Невы – устойчивое превышение ПДК по таким показателям, как ХПК, цветность, $БПК_5$, а также на ряде водохозяйственных участков нефтепродуктов (НУВ). Такое же состояние характерно и для других веществ двойного генезиса (нитритный азот, медь, железо общее, цинк, марганец).

Таблица 1

Фоновые концентрации $С_{сф}$ для притоков р. Невы

Показатель	Мга	Тосна	Ижора	Славянка	Охта
ХПК, мгО/л	62,5	58,5	35,0	32,9	34,7
$БПК_5$, $мгО_2$/л	2,69	2,44	4,63	5,28	4,21
Нефтепродукты, мг/л	0,04	0,04	0,04	0,05	0,11
Фенолы, мг/л	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
СПАВ, мг/л	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03

Среднегодовые значения регионального фона по ХПК и $БПК_5$ для большинства водохозяйственных участков преимущественно укладываются в интервале 3–4,5 ПДК и 1,4–2,6 ПДК соответственно, что обусловлено природными условиями с преимущественно высоким содержанием органических веществ в почво-грунтах. В то же время региональный фон по ксенобиотикам органического происхождения (нефтепродукты, СПАВ, фенолы) оказывается ниже уровня соответствующих ПДК.

Сезонные значения фоновых концентраций органических веществ, необходимые для расчета $НДВ_{хим}$ по гидрологическим сезонам, также подтверждают указанную закономерность (табл. 2).

Таблица 2

Сезонные фоновые концентрации $C_{сф}$, определенные для притоков р. Невы

Показатель	Мга			Тосна			Ижора		
	Зима	Весна	Лето – осень	Зима	Весна	Лето – осень	Зима	Весна	Лето – осень
ХПК, мгО/л	60,7	53,8	65,2	48,3	61,5	64,8	32,1	38,4	35,3
$БПК_5$, мгO_2/л	3,35	2,42	2,22	1,88	2,87	2,34	5,80	5,02	3,49
НУВ, мг/л	0,048	0,044	0,037	0,032	0,077	0,028	0,034	0,060	0,042
Фенолы, мг/л	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001
СПАВ, мг/л	0,026	0,040	0,017	0,014	0,014	0,017	0,050	0,017	0,020

При комплексном использовании водного объекта и отсутствии установленных приоритетов для расчета НДВ рекомендовано принятие наиболее жестких норм качества воды для имеющихся на водном объекте видов водопользования. Поскольку р. Нева и ее притоки отнесены к рыбохозяйственным водоемам высшей и 1-й категорий, предпочтение следует отдавать рыбохозяйственным ПДК. Однако для рассматриваемых групповых показателей содержания ОВ значения рыбохозяйственных ПДК не определены и в расчетах использованы ПДК санитарно-гигиенические.

Установление нормативов НДК ($C_н$) химических веществ производится на основе параметров естественного регионального фона. Под региональным фоном понимается значение показателей качества воды, сформировавшееся под влиянием природных факторов, характерных для конкретного региона, не являющееся вредным для сложившихся экологических систем. Наличие экологического благополучия в водном объекте определяется на основе гидробиологических показателей. При этом для расчета регионального фона используются гидрохимические данные только по створам, расположенным на участках с подтвержденным экологическим благополучием [Методические указания…, 2007; Носаль и др., 2010].

$$C_{сф} < ПДК$$

Норматив допустимой концентрации ($C_н$) с учетом региональных особенностей определяется по формуле, аналогичной установлению фоновых концентраций в соответствии с действующими методическими документами по проведению расчетов фоновых концентраций химических веществ в водотоках [РД 52.24.622-2001]. Для веществ двойного генезиса при условии $C_{сф} \geq ПДК$ значение норматива допустимой концентрации принимается равным региональному фону ($C_н = C_{сф}$; если $C_{сф} < ПДК$, то $C_н = ПДК$).

Значения нормативов $C_н$, определенных для р. Невы, составляют по ХПК 1,7–2,5 ПДК и по $БПК_5$ 1,2–1,9 ПДК. Еще более выражено превышение для притоков р. Невы: по ХПК от 2,2 до 4,1, по $БПК_5$ от 1,4 до 2,8 соответствующих значений ПДК. Характерно, что для нефтепродуктов, фенолов и АПАВ рассчитанные значения нормативов качества воды вообще не превышали ПДК.

Таким образом, выполненный анализ загрязненности поверхностных вод в бассейне р. Невы по ОВ, определяемым в рамках гидрохимического мониторинга по групповым показателям, свидетельствует о недостаточной эффективности использования общефедеральных нормативов качества вод и о необходимости установления и применения характеристик регионального фона. Определенные на этой основе значения НДВ, в которых учтены нормативы допустимых концентраций (НДК, $C_н$), следует считать важным инструментом управления водопользованием и улучшения состояния водной среды.

Литература

Воронков П.П. Гидрохимия местного стока Европейской территории СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 187 с.

Лозовик П.А., Морозов А К., Зобков М.Б. и др. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 2. С. 225–237.

Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод (под ред. А.В. Караушева). Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 288 с.

Методические указания по разработке нормативов допустимого воздействия на водные объекты. МПР РФ, 2007.

Носаль А.П., Шубарина А.С., Логинова Т.В., Тараненко Т.Г. К вопросу сбора и анализа исходной информации разработке нормативов допустимого воздействия (на примере бассейна Вятки в пределах Кировской области) // Водное хозяйство. 2010. № 5. С. 41–68.

РД 52.24.622-2001. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. Ростов-на-Дону, 2001. 34 с.

Скакальский Б.Г. Гидрохимическая зональность вод местного стока на Европейской территории СССР // Проблемы современной гидрологии. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. С. 120–130.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПО СОДЕРЖАНИЮ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

М.Б. Зобков
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: duet@onego.ru

Процесс обработки исходных данных химического состава воды, в частности информации о содержании биогенных элементов и органических веществ, является достаточно трудоемким и длительным. В данной работе предлагается ряд подходов и алгоритмов, а также вариант их программной реализации в автоматизированной системе обработки гидрохимической информации, значительно ускоряющих этот процесс. Рассмотрены математические методы геохимической классификации водных объектов по содержанию гумусовых веществ, биогенных элементов, а также по щелочности и pH, как показателей, в значительной степени связанных с трофическим статусом водного объекта. Кроме того, рассмотрен расчетный метод оценки доли автохтонного вещества, а также определения брутто-формулы ОВ.

При классификации водных объектов по щелочности, гумусности и уровню трофии использованы методы нечеткого шкалирования с применением лингвистических переменных. Значения лингвистических переменных во всех случаях задаются с помощью функциональных зависимостей.

Суть подхода заключается в использовании двух условно не связанных показателей для каждого классификационного раздела, расположенных в двумерном Евклидовом пространстве. Поскольку в природных водах оба показателя являются на самом деле зависимыми, что и было положено автором в основу геохимической классификации [Лозовик, 200a], то связь между ними можно задать определенной функцией. При этом выделяемые автором границы классов делят кривую этой функциональной зависимости на конечное число отрезков, равное числу выделяемых классов. Далее задача построения автоматизированной классификационной схемы сводится к приведению этой кривой к линейному виду и нахождению реперных точек, равноудаленных от границы между соседними классами. Положения реперных точек при автоматизации процесса классификации удобно задавать функциональными зависимостями от номера класса, что значительно упрощает программирование этого процесса при использовании всего одного оператора FOR-TO-DO и сводит к минимуму число возможных ошибок как при создании программы, так и при ее выполнении.

Классификация водных объектов по щелочности основывается на эмпирической зависимости pH воды от ее щелочности, которая имеет четко выраженный экспоненциальный характер. Эта зависимость была приведена к линейному виду, и ранжирование классов проводилось на координатной плоскости lg(Alk)-pH. В результате были получены уравнения для расчета реперных точек:

$$pH = 3{,}7 + 0{,}6 \cdot n, \quad n = Alk_{class} : 2..7$$

$$Alk = 2 \cdot 10^{-6} e^{2.34 \cdot (3{,}7 + 0.6 \cdot n)}, \quad n = Alk_{class} : 2..7$$

Автоматизированная классификация проводится путем построения семи векторов, началом которых является точка, отображающая классифицируемый объект в координатах lg(Alk)-pH, а окончанием – поочередно каждая из реперных точек каждого класса. Далее находится кратчайший из этих

векторов и переменной присваивается номер соответствующего класса. Этот алгоритм весьма прост и состоит из одного условного оператора и оператора цикла с перебором классов от 2 до 7.

В результате, с учетом теоретически обоснованного разбиения шкалы pH с шагом 0,6 [Лозовик и др., 2006а], выделено 7 классов вод по уровню щелочности.

При классификации водных объектов по гумусности использовался как показатель гумусности, $Hum = \sqrt{ЦВ \cdot ПО}$, так и содержание общего железа. Согласно исследованиям поверхностных вод Карелии, установлено, что большее содержание железа соответствует большей гумусности вод. При классификации водных объектов по гумусности присвоение соответствующего класса осуществляется путем определения кратчайшего из векторов, направленных из точки, отображающей классифицируемый объект в координатах Hum-$Fe_{общ}$ до каждой из реперных точек. Координаты реперных точек вычисляются с помощью следующих зависимостей:

$$Hum_n = 540.63 \cdot e^{-0,824 \cdot n}, \quad n = Hum_{Class} : 2..6$$

$$Fe_n = \frac{540.63 \cdot e^{-0,824 \cdot n}}{54,98}, \quad n = Hum_{Class} : 2..6$$

В результате выделяется пять классов вод.

Классификация водных объектов по уровню трофии производится с использованием шкалирования концентрации общего фосфора и классов гумусности. Как и в предыдущих случаях, классы водных объектов определяются посредством построения координатной плоскости по классифицируемым параметрам. В данном случае координатная ось класса гумусности является дискретной, а пятый и шестой классы гумусности рассматриваются как один в связи с незначительной разницей в трофии олиго- и ультраолигогумусных объектов. Поэтому на координатной оси класса гумусности имеется только четыре дискретных значения, в то время как ось общего фосфора является непрерывной.

Получены следующие формулы для шкалирования лингвистической переменной «трофность»:

$$Hum_{Class} = 5,6 \quad P_n^{общ} = 765,7 \cdot e^{-0.959 \cdot n}, \quad n = Troph_{Class} : 1..6$$

$$Hum_{Class} = 4 \quad P_n^{общ} = 999,8 \cdot e^{-0.938 \cdot n}, \quad n = Troph_{Class} : 1..6$$

$$Hum_{Class} = 3 \quad P_n^{общ} = 1236,7 \cdot e^{-0.925 \cdot n}, \quad n = Troph_{Class} : 1..6$$

$$Hum_{Class} = 2 P_n^{общ} = 1473,6 \cdot e^{-0.916 \cdot n}, \quad n = Troph_{Class} : 1..6$$

В результате пространство переменных $P_{общ}$ – класс гумусности разбивается на 6 интервалов, соответствующих следующим значениям лингвистической переменной «трофность» в порядке увеличения номера класса и по мере уменьшения содержания фосфора общего: гипертрофные (1), высокоэвтрофные (2), эвтрофные (3), мезотрофные (4), олиготрофные (5), ультраолиготрофные (6). В случае с кислыми водами, вне зависимости от их класса гумусности и содержания общего фосфора, они классифицируются как дистрофные, если класс щелочности равен 1, либо ацидотрофные, если класс щелочности равен 2 или 3. При этом индекс класса трофности указывается с отрицательным знаком: для дистрофных вод –1 и –2 для ацидотрофных. Поскольку ось класса гумусности является дискретной, в данном случае для автоматизированной классификации удобно использовать оператор «CASE-OF», предусматривающий выполнение определенных функций и процедур для каждого индивидуального значения показателя (в данном случае класса гумусности) или их группы (5 и 6 классы гумусности).

Специфические условия формирования химического состава некоторых водных объектов, а также антропогенное загрязнение воды влечет за собой изменения в химическом составе воды. Поскольку многие показатели химического состава тесно связаны между собой, имеется возможность выявления такого влияния по изменению баланса отдельных веществ внутри их репрезентативных групп. К одной из этих групп можно отнести главные ионы (HCO_3^-, $A^-_{орг,}$ SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, включая NH_4^+ и NO_3^-, как компоненты ионного состава) и использовать их эквивалентную долю для

оценки степени аномальности ионного состава воды [Зобков, 2012а]. В другую группу можно выделить различные формы N ($N_{орг}$, NO_3^-, NH_4^+, NO_2^-), характеризующие круговорот азота в водной среде. В контексте этой работы будет рассмотрена вторая группа показателей.

Концентрации азотсодержащих веществ в незагрязненных поверхностных водах Карелии достаточно стабильны, что может быть представлено следующим неравенством [Лозовик, Бородулина, 2009]:

$$\begin{array}{lllll} N\text{–}NO_2^- << & N\text{–}NH_4^+ < & N\text{–}NO_3^- \le & N_{орг} & \\ <0{,}005 & <0{,}05 & 0{,}05\text{–}0{,}3 & 0{,}2\text{–}0{,}7 \text{ мгN/л.} & (1) \end{array}$$

Основываясь на этом принципе сбалансированного соотношения форм азота в поверхностных водах, можно выполнить поиск аномалий в соотношении форм азота. Для этого на основании неравенства (1) получены следующие пределы колебаний содержания различных форм азота от общего:

$$\begin{array}{lllll} N\text{–}NO_2^- << & N\text{–}NH_4^+ < & N\text{–}NO_3^- \le & N_{орг} & \\ 0{,}4\text{–}1{,}6\ \% & 4\text{–}16\ \% & 6\text{–}54\ \% & 36\text{–}87\ \% . & (2) \end{array}$$

В качестве исходной для формирования функции желательности была выбрана функция гиперболического тангенса. При этом коэффициенты для NO_2^-, NH_4^+ и NO_3^- принимаются такими, чтобы максимальные доли каждой из форм соответствовали значению 0,5 функции желательности. Для $N_{орг}$ нормируется нижний интервал его изменения. Коэффициенты при числе π отвечают за чувствительность функции в районе точки перегиба. Они выбирались так, чтобы область изменения абсциссы, при изменении ординаты от 1 до 0, соответствовала интервалу изменения процентного содержания форм азота от второго до третьего квартиля для всей выборки данных (833 объекта). При этом были получены следующие уравнения для функций желательности:

$$\begin{aligned} &N-NO_2^- : \mu_{A\text{-}NO_2^-}(x) = \tfrac{1}{2}\left(\mathrm{th}(160\pi(x-0{,}016))+1\right) \\ &N-NH_4^+ : \mu_{A\text{-}NH_4^+}(x) = \tfrac{1}{2}\left(\mathrm{th}(16\pi(x-0{,}16))+1\right) \\ &N-NO_3^{2-} : \mu_{A\text{-}NO_3^{2-}}(x) = \tfrac{1}{2}\left(\mathrm{th}(12\pi(x-0{,}54))+1\right) \\ &N-N_{орг} : \mu_{A\text{-}N_{орг}}(x) = \tfrac{1}{2}\left(\mathrm{th}(16\pi(-x+0{,}36))+1\right) \end{aligned} \qquad (3)$$

Такой подход, учитывающий не абсолютное значение показателя, а его долю по отношению к общей концентрации элементов подобного типа, четче отражает отклонение химического состава воды от среднерегионального фона.

Отдельные показатели аномалии, вычисляемые непосредственно по формулам (3), использовались для детального анализа состояния водного объекта. Для общей характеристики использовался интегральный индекс аномальности I воды:

$$I = 1 - \sqrt[m]{(1-\mu_1)(1-\mu_2)...(1-\mu_m)}\,, \qquad (4)$$

где μ_1 –μ_m – значения функций желательности для каждого показателя. Формула (4) построена так, что при μ_k=1 (k=1..m) интегральный индекс принимает значение 1, а при μ_k =0 или μ_k <<1 они не вносят существенного вклада в этот индекс. Данная формула позволяет вычислять интегральный индекс аномальности состава воды, имеющий тот же смысл, что и частные значения функции желательности. Если I = 1, то наблюдается высокая степень аномалии химического состава, если I = 0, то аномалии отсутствуют.

Достоинство предложенного метода заключается в простоте его алгоритмизации и возможности применения при автоматизированной оценке состояния водных объектов [Zobkov, 2009].

Важным показателем качества воды является не только общая концентрация ОВ, но и его генезис. Однако до настоящего момента практически отсутствовали достаточно простые методы определения этих составляющих ОВ природных вод.

Учитывая различную степень окисления автохтонного и аллохтонного ОВ дихроматом (ХПК) и перманганатом (ПО) калия, а также их различную светопоглощающую способность (ЦВ), можно составить систему из трех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$\begin{cases} a \cdot \rho_{авт} + b \cdot \rho_{алл} = ХПК / ПО \\ m \cdot \rho_{авт} + n \cdot \rho_{алл} = ХПК / ЦВ \\ \rho_{авт} + \rho_{алл} = 1 \end{cases}$$

где a = (ХПК/ПО)$_{авт}$, b = (ХПК/ПО)$_{алл}$, m = (ХПК/ЦВ)$_{авт}$, n = (ХПК/ЦВ)$_{алл}$.

Для поиска решений, соотносящихся с натурными данными, был использован метод итераций на массиве гидрохимических данных по водным объектам Республики Карелия.

В результате этих вычислений было получено уравнение, позволяющее выполнить расчет содержания автохтонного ОВ в природной воде по косвенных характеристикам:

$\rho_{авт}$ = 0,62(ХПК/Hum) – 0,35, которое и применяется в АИС.

На основании предложенных методологических подходов в конечном итоге была разработана автоматизированная информационная система «Обработка гидрохимической информации и оценка состояния водных объектов» (АИС «ОГХИ») [Зобков, 2010], которая состоит из программы управления, написанной на языке программирования Delphi, и базы данных в формате Paradox, разбитой на несколько взаимосвязанных таблиц. Схема организации базы данных и информационных потоков в информационной системе показана на рис. Кроме описанных ранее показателей качества воды, АИС позволят проводить расчет суммы ионов, теоретической электропроводности, формулы Курлова, проводить классификацию по Алекину, вычислять процент насыщения воды кислородом. Кроме того, в систему включены методы определения элементного состава ОВ и соотношения форм биогенных элементов [Лозовик, 2006б], а также оценки природного качества воды и степени ее загрязнения по различным методикам [Зобков, 2012а].

С помощью АИС проведена обработка массива гидрохимических данных для Карельского гидрографического района (более 800 водных объектов), была проведена классификация и построены тематические электронные карты щелочности, гумусности, трофности и их статистические распределения по соответствующим классам.

В результате выполненного анализа установлено, что на территории Республики Карелия наиболее распространенным классом щелочности являются слабощелочностные слабокислые воды, причем максимум распределения водных объектов по классам щелочности совпадает для водоемов и водотоков. По гумусности наиболее представительным среди водоемов является класс мезогумусных вод, в то время как для водотоков – мезополигумусных. По трофности широко представлены классы мезотрофных вод в водотоках и олиготрофных – в водоемах.

Наряду с водными объектами всего региона, с помощью предложенных методов автоматизированной обработки более детально были рассмотрены водоемы и водотоки Заонежского полуострова, мало подверженные антропогенному влиянию, система р. Кенти, находящаяся под влиянием техногенных вод Костомукшского ГОКа, и Онежское озеро как водный объект, испытывающий многофакторное антропогенное воздействие. Анализ показал высокую степень соответствия между результатами, полученными с помощью автоматизированной информационной системы, и экспертными заключениями, обоснованными предшествующими исследователями: П.А. Лозовиком (1998, 2001, 2003, 2005), Н.С. Харкевич (1975, 1984), А.В. Сабылиной (1989, 2010), А.К. Морозовым (1998) и др. По материалам исследований проведен анализ пространственного распределения химических показателей и качества воды.

Отдельно необходимо отметить, что анализ аномалий в распределении форм азота позволил выявить закономерности, не отмечавшиеся ранее, которые связаны с природными процессами, а не с антропогенными факторами. Так, в двух озерах (Падмозеро и Турастомозеро) происходило накопление ионов аммония в придонных слоях при насыщении воды кислородом менее 65 %, что было обусловлено дефицитом O_2 и наиболее ярко проявлялось в оз. Турастомозеро при насыщении воды менее 10 %. Для некоторых водных объектов с помощью разработанной ГИС удалось выявить связь между химическим составом воды и геоморфологическим строением водосборной территории.

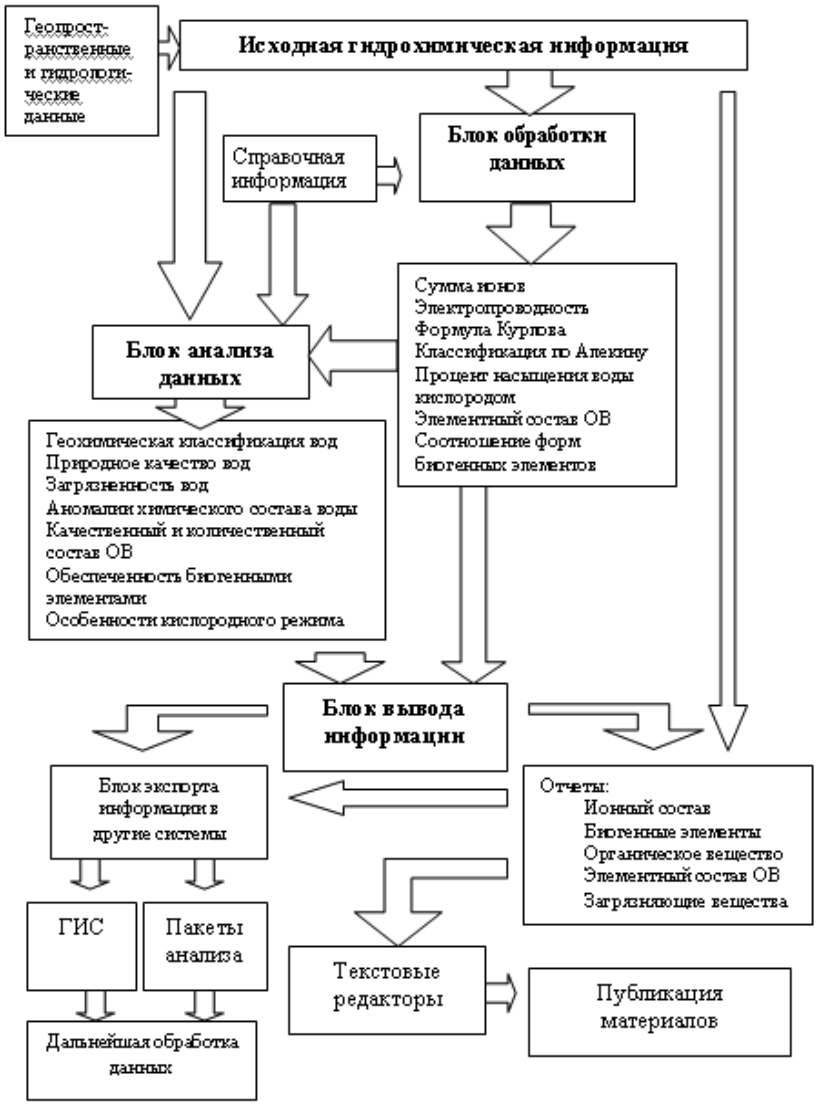


Схема информационных потоков в системе обработки
и анализа гидрохимической информации

Литература

А.с. 2010612351 РФ на программу для ЭВМ Автоматизированная информационная система «Обработка гидрохимической информации и оценка состояния водных объектов (АИС «ОГХИ»)» от 31.04.2010 / Зобков М.Б. // Бюл. RU ОБПБТ, 2010. № 2 (71). С. 563.

Зобков М.Б. Методы обработки геоинформационных данных состояния водных объектов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2012а. 22 с.

Зобков М.Б. Применение функций желательности для анализа качества воды // Водные ресурсы. 2012б. Т. 39, № 1. С. 63–70.

Лозовик П.А. Гидрогеохимические критерии состояния поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивости к антропогенному воздействию: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 2006а. 60 с.

Лозовик П.А. Расчетно-аналитический метод оценки содержания и элементного состава органического вещества природных вод // Журнал аналитической химии. 2006б. Т. 61, № 6. С. 592–597.

Лозовик П.А., Шкиперова О.Ф., Зобков М.Б., Платонов А.В. Геохимические особенности поверхностных вод Карелии и их классификация по химическим показателям // Тр. Карельского НЦ РАН. Вып. 9. Петрозаводск, 2006. С. 130–143.

Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б. и др. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 2. С. 225–237.

Zobkov M.B. Automatic water objects classification and natural water quality assessment // Proceedings of the 7th International Scientific and Practical Conference «Enviroment. Tecnology. Resources». Latvia, Rezekne, 2009. P. 56–63.

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ ЛАБИЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА ПРИМЕРЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Н.Е. Кулакова
Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
e-mail: kulakovanata@mail.ru

Оценка загрязнения водной среды представляет собой достаточно сложную задачу. В этом направлении имеется много методических подходов, но, на наш взгляд, более информативными являются системы, учитывающие приоритетные химические показатели, отражающие состав сбрасываемых сточных вод [Лозовик, Кулакова, 2009, 2012]. Так, для сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности с сульфатной варкой целлюлозы консервативными показателями являются Na^+ и SO_4^{2-}, хозяйственно-бытовых – Na^+ и Cl^-, горно-обогатительных комбинатов по переработке железистых кварцитов – K^+, SO_4^{2-} [Кулакова, 2010, 2011]. В случае консервативных показателей можно рассчитать кратность разбавления сточных вод и таким образом оценить загрязнения водной среды.

Более сложно выполнить такую оценку при наличии в сточных водах лабильных веществ в отсутствие приоритетных консервативных. Примером таких вод являются сточные воды целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК) с сульфитной варкой целлюлозы. В этих водах среди лабильных веществ преобладают лигносульфонаты (ЛСФ) [Сапотницкий, 1981; Trufanova et al., 2010], и по ним можно судить о загрязнении воды и донных отложений отходами ЦБК. ЛСФ являются достаточно устойчивыми соединениями с низкой скоростью трансформации, и их можно использовать в качестве химического показателя при расчете кратности разбавления сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов с сульфитной варкой целлюлозы, но при этом необходимо учитывать их биохимическую трансформацию в воде [Лозовик, Кулакова, 2012]. Поэтому цель работ заключалась в разработке методики оценки загрязнения водной среды лабильными веществами на примере лигносульфонатов. В качестве объекта исследования была выбрана Кондопожская губа, в которую с 1929 г. поступают сточные воды Кондопожского ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы.

Кондопожская губа является одним из крупнейших (площадь 225 км^2, объем 4,68 км^3, средняя глубина 21 м, максимальная 75 м) заливов Онежского озера. Химический состав воды губы формируется [Пирожкова, 1986] в результате поступления озерных вод Онежского озера, поверхностных вод р. Суны, атмосферных осадков, выпадающих на поверхность губы, и сточных вод Кондопожского промцентра. С момента запуска комбината постепенно увеличивались объемы сточных вод (с 2,6 в 1948 г. до 56,7 млн м^3 в 2010 г.) и менялся их качественный состав. На предприятии последовательно проводились мероприятия, направленные на снижение содержания органического вещества в сточных водах. Так, в 1979 г. введен в эксплуатацию глубинный рассеивающий выпуск, а в 1983 г. – станция биологической очистки промышленных сточных вод (СБО). Резкое возрастание выноса общего фосфора (3–6 раз) и азота (15–20 раз) со сточными водами в губу отмечено с момента запуска СБО, на которой соединения фосфора и азота используются в качестве биогенной добавки. По данным [Государственный доклад…, 2010] в 2009 г. со сточными водами комбината в Кондопожскую губу поступило: 2,4 т нефтепродуктов, 1,7 тыс. т взвешенных веществ, 5,7 тыс. т сульфатов, 20,9 т фосфора, 86,7 т азота общего, 0,45 т фенолов, 4,2 т АПАВ, 16,1 т железа общего, 6 т метанола, 5,6 т формальдегида, 3,3 т ЛСФ. Несмотря на ввод в действие на Кондопожском ЦБК рассеивающего глубинного выпуска промстоков и их биологической очистки на СБО, отмечается высокий уровень загрязнения губы, охватывающий всю ее акваторию.

Оценку устойчивости ЛСФ в водной среде проводили методом лабораторного моделирования и по натурным данным – изменению их концентрации в Кондопожской губе с использованием кинетической модели трансформации лабильных веществ в озерных системах [Лозовик и др., 2011].

По результатам лабораторных опытов были рассчитаны средние значения констант: k = 0,66 год$^{-1}$ (9 °C) и k = 1,72 год$^{-1}$ (19 °C). Из этих значений установлено, что температурный коэффициент константы скорости равен 2,6, что согласуется с правилом Вант-Гоффа. Период полупревращения ЛСФ в воде составил: $\tau_{1/2}$= 1,1 года при 9 °C и $\tau_{1/2}$= 0,4 года при 19 °C.

Для оценки скорости разложения ЛСФ в природной воде по натурным данным использовали уравнение: $k = \frac{R}{\tau(1 - \mathrm{R}\,\mathrm{e}^{-1/\tau})}$ (1), где R – удерживающая способность (0,31), τ – период водообмена губы с озером (0,99). Константа скорости трансформации лигносульфонатов, рассчитанная по уравнению (1), составляет: k = 0,35 год$^{-1}$. С учетом того, что расчет выполнен для зимнего периода, когда средняя температура воды в губе около 2 ºС, мы пересчитали это значение на температуру 9 ºС, используя температурный коэффициент: $k_{282} = 0{,}35 \times 2{,}6^{\frac{9-2}{10}} = 0{,}68$ год$^{-1}$.

Полученное значение практически совпадает с опытным для 9 ºС (0,66 год$^{-1}$). Константа скорости трансформации ЛСФ позволила рассчитать и кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК в губе по формуле: $K_{разб} = \frac{C_{ст} e^{-kt}}{C_{губ}}$ (2), в нашем случае t = 1 год. Для зимнего периода k = 0,35 (Т = 2 ºС), весеннего, осеннего (Т = 9 ºС) – 0,68 и летнего (Т = 15 ºС) – 1,21 год$^{-1}$.

Сезонные исследования загрязнения Кондопожской губы Онежского озера сточными водами Кондопожского ЦБК выполнены в летний (июль 2008 г.), осенний (сентябрь 2008 г.) и зимний (март 2009 г.) периоды. Пробы отбирались в трех районах губы (рис.), находящихся на различном расстоянии от выпуска сточных вод: вершине (ст. К1, 0,8 км от выпуска сточных вод), центре (ст. К2 – 15 км) и на выходе из губы (ст. К3 – 27 км). Отбор проб на химический анализы осуществлялся на различных горизонтах (0,5; 5,0; 10,0 и далее через 10 м до дна).

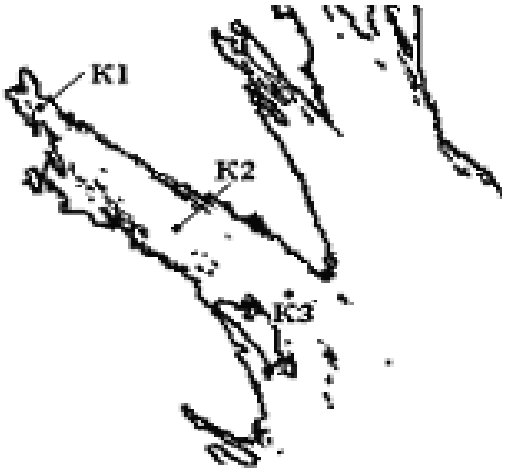


Схема станций отбора проб в Кондопожской губе Онежского озера (К1 – 800 м, К2 – 15 км, К3 – 27 км от выпуска сточных вод)

В пробах воды определялось содержание кислорода [РД 52.24.419-2005], ЛСФ, $P_{общ}$ [РД 52.24.387-2006] и несульфатной серы. Анализы проводились в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН, имеющей аккредитацию Госстандарта России. Лигносульфонаты анализировались методом дифференциальной УФ-спектроскопии [Лозовик, Кафлюк, 2005]. Несульфатная сера определялась по разности содержания сульфатов [Кулакова и др., 2010] до и после окисления воды пероксидом водорода при УФ-облучении. Последнее проводили в течение 3-х часов в фотолизной камере ФК-12М. По содержанию ЛСФ оценивалась кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК в заливе.

В зависимости от сезона характер загрязнения Кондопожской губы сточными водами ЦБК различен. В подледный период влияние вод р. Суны наиболее существенно сказывается на качестве воды в вершинной части залива [Сабылина, 1998]. Для зимней межени характерно распространение загрязненных водных масс в виде факела ниже средних, но выше придонных слоев водной толщи, что особенно четко прослеживается в центральной части губы на глубине 20–30 м [Сабылина, Рыжаков, 2007] и подтверждается многими химическими показателями. Вода с этого горизонта отличается наибольшим содержанием фосфора общего и лигносульфонатов и минимальным насыщением кислородом. В вершинной части наибольшая концентрация ЛСФ и фосфора общего отмечена у дна.

В центральной части содержание лигносульфонатов и $P_{общ}$ на поверхности составляло 1,7 мг/л и 17 мкг/л, а в придонном горизонте – 12,6 мг/л и 42 мкг/л соответственно. Максимальная концентрация этих компонентов отмечена на 30-метровой изобате: ЛСФ – 18,3 мг/л и $P_{общ}$ – 47 мкг/л. Во внешнем районе губы распределение лигносульфонатов довольно однородно по вертикали (<1 мг/л), а содержание фосфора постепенно увеличивается ко дну и в придонном горизонте составляет 15 против

9 мкг/л на поверхности. Во внешней части губы концентрация ЛСФ очень низкая, на уровне чувствительности метода определения. Подобная картина наблюдается и подтверждается прямыми измерениями и в других районах Онежского озера. Насыщение воды кислородом на всех трех обследованных станциях уменьшается ко дну, и минимальное отмечено в центральной части губы (59 %). Данные наблюдений 2009 г. согласуются с результатами, полученными в 1997 г. [Lozovik et al., 2000].

В период открытого водоема качество воды в губе зависит от гидрометеорологических условий [Сабылина, Рыжаков, 2007]. Течения, возникающие под действием ветра, либо усиливают вынос сточных вод в открытое озеро, либо «запирают» их. Летом 2008 г. в момент отбора проб наблюдалось северо-западное направление ветра, которое способствовало выносу загрязненных водных масс в открытое озеро, и в губе наблюдались сравнительно невысокие концентрации лигносульфонатов (в вершине концентрация ЛСФ достигала 7,9 мг/л, центре – 1,6, внешнем районе – 0,1 мг/л).

Период осенней гомотермии отличается тем, что распределение всех компонентов химического состава однородно по глубине [Сабылина, Рыжаков, 2007] и качество вод в целом существенно не меняется по сравнению с летним периодом. Содержание ЛСФ, согласно результатам гидрохимической съемки в сентябре 2008 г., в среднем составило: в вершине – 14,2 мг/л, центре – 1,9, внешнем районе – 0,5 мг/л.

Наряду с ЛСФ летом и осенью 2008 г. было исследовано содержание несульфатной серы и обнаружено увеличение ее количества в зависимости от степени загрязнения губы ЛСФ. Так, летом содержание $S_{несульф}$ достигало в среднем 11 % от общего содержания серы – во внешнем и центральном районах и 30 % – в вершине губы и сохранилось на том же уровне в осенний период.

Используя данные, полученные в результате гидрохимических наблюдений летом и осенью 2008 г., а также зимой 2009 г., рассчитали кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК по содержанию лигносульфонатов в воде губы с учетом и без учета их трансформации (табл.).

Из табл. видно, что кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК в губе без учета трансформации ЛСФ больше, чем с ее учетом, зимой в 1,4, осенью – в 2, а летом – в 3 раза. Сезонные различия кратности разбавления связаны с тем, что при повышении температуры увеличивается скорость трансформации ЛСФ. Наибольшее разбавление (с учетом трансформации) отмечено во внешней части губы – более чем 100-кратное, наименьшее – в ее вершине – 5–6-кратное летом и осенью и 17-кратное зимой. В этом случае наблюдается, что в вершине $К_{разб}$ зимой выше, чем летом, что связано с влиянием в зимний период стокового течения р. Суны, которое вытесняет загрязненные воды в центр губы.

Среднее содержание лигносульфонатов и кратность разбавления сточных вод с учетом и без учета их трансформации в Кондопожской губе Онежского озера в различные сезоны года

Расстояние от места выпуска сточных вод, км	Концентрация ЛСФ, мг/л			$К_{разб}$					
				Без учета трансформации			С учетом трансформации		
	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В
0,8	6,2	7,9	14,2	24	19	11	17	6	5
15	7,6	1,6	1,9	20	94	79	14	28	40
27	0,3	0,1	0,5	450	1500	300	315	450	153
Среднее	5,3	1,8	2,7	28	83	56	20	25	28

Примечание. А – март 2009 г., Б – июль 2008 г., В – сентябрь 2008 г.

В центральной части разбавление составляет 14-кратное в зимний период, летом возрастает до 28-кратного, а осенью – до 40-кратного. Здесь сезонные различия связаны с температурными условиями и с большим водообменом губы с озером в период открытого водоема. По этой причине средневзвешенная концентрация ЛСФ в воде Кондопожской губы наибольшая в период зимней межени,

когда основное влияние на разбавление загрязненной воды оказывают воды р. Суны. По средневзвешенной концентрации ЛСФ в губе разбавление сточных вод зимой в среднем составляет 28-кратное без учета трансформации и 20-кратное с ее учетом. В период открытого водоема загрязненность губы сточными водами зависит от гидрометеорологических условий, а именно от направления ветра. В нашем случае и летом, и осенью при отборе проб наблюдалось северо-западное направление ветра, способствовавшее выносу загрязненных водных масс в озеро, поэтому содержание ЛСФ достаточно низкое, а кратности разбавления высокие: летом – 83, осенью – 56 без учета трансформации и 25–28 с учетом их трансформации.

Таким образом, методика, учитывающая биотрансформацию лабильных веществ, позволяет более достоверно оценить загрязнение водных объектов. Сопоставление данных биотестирования сточных вод [Сабылина, Дубровина, 1998] с их кратностью разбавления по ЛСФ с учетом биотрансформации свидетельствует о том, что воды вершинной части во все сезоны года и центрального района в зимний период могут оказывать токсическое действие на водные организмы.

Литература

Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2009 году. Петрозаводск, 2010. 296 с.

Кулакова Н.Е. Разбавление техногенных вод Костомукшского ГОКа в системе р. Кенти // Водная среда: обучение для устойчивого развития. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2010. С. 123–126.

Кулакова Н.Е. Оценка загрязнения водных объектов района Костомукши по кратности разбавления техногенных вод // Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана. Петрозаводск, 2011. С. 64–67.

Кулакова Н.Е., Лебедева А.В., Лозовик П.А. Спектрофотометрическое определение сульфатов в атмосферных осадках // Водная среда: обучение для устойчивого развития. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2010. С. 133–137.

Лозовик П.А., Кафлюк А.Е. Применение метода дифференциальной УФ-спектроскопии для определения лигниновых веществ в загрязненных водах // ЖАХ. 2005. Т. 60, № 9. С. 938–943.

Лозовик П.А., Кулакова Н.Е. Оценка загрязнения водных объектов с использованием различных методических подходов на примере системы р. Кенти // Материалы научно-практической конференции «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Ч. 2. Азов, 8–10 июня 2009 г. Ростов-на-Дону, 2009. С. 75–78.

Лозовик П.А., Кулакова Н.Е. Исследование процессов переноса и трансформации лигносульфонатов в воде Онежского озера // Водные ресурсы. 2012. № 3. (в печати)

Лозовик П.А., Кулакова Н.Е. Перспектива использования различных методических подходов оценки загрязнения водных объектов в зоне действия предприятий горнодобывающей промышленности // Водные ресурсы. 2012. (в печати)

Лозовик П.А., Рыжаков А.В., Сабылина А.В. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах // Тр. Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 21–28.

Пирожкова Г.П. Источники формирования химического состава воды Кондопожской губы Онежского озера // Лимнология Кондопожской губы Онежского озера. Петрозаводск, 1986. С. 47–63.

РД 52.24.419-2005 Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. 23 с.

РД 52.24.387-2006 Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. 27 с.

Сабылина А.В. Онежское озеро. Химический состав воды // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1998. С. 40–51.

Сабылина А.В., Дубровина Л.В. Онежское озеро. Общая характеристика // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1998. С. 37–40.

Сабылина А.В., Рыжаков А.В. Онежское озеро и его притоки. Химический состав воды озера // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. С. 29–40.

Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. М.: Лесная промышленность, 1981. 224 с.

Lozovik P., Kulikova T., Filatov N. et al. The present state of Lake Onego, Lake Ladoga and the Vygozero reservoir and their monitoring // Prosseding of the third International Lake Ladoga Symposium 1999. Joensuu, 2000. P. 250–257.

Trufanova M.V., Parfenova L.N., Yarygina O.N. Surfactant propeties of lignosulfonates // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. Vol. 83, N 6. P. 1096–1098.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АЗОВСКОГО И ЧЕРНОГО МОРЕЙ

Л.Ф. Павленко, А.А. Ларин, И.Г. Корпакова
Азовский НИИ рыбного хозяйства Федерального агентства по рыболовству, Ростов-на-Дону

В течение нескольких десятилетий проблема оценки уровня нефтяного загрязнения водных экосистем, несмотря на многочисленные работы, не только не решена, а, напротив, постоянно усложняется по мере получения новых сведений о трансформации нефтяных компонентов после поступления их в водную среду. Кроме того, в последние годы, когда уровень нефтяного загрязнения почти повсеместно снизился, все более остро становится проблема дифференциации нефтяных углеводородов и углеводородов, входящих в липидные фракции водных организмов, так называемых биогенных или естественных углеводородов.

Трансформация поступивших в водные объекты нефти или нефтепродуктов происходит под влиянием сложных, постоянно меняющихся физико-химических, биохимических и других процессов, приводящих к радикальному изменению их первоначального состава. Изменение состава отдельных нефтяных компонентов, обладающих существенно различающимися свойствами, которые положены в основу их количественного определения, обусловливает значительный разброс данных по уровню нефтяного загрязнения водных объектов, получаемых в аккредитованных аналитических центрах различными, как правило, метрологически аттестованными методиками.

В настоящее время показатель «нефтепродукты» ограничен определением только углеводородной фракции. В понятие «нефтепродукты» не входят наиболее устойчивые к процессам деградации высокомолекулярные соединения – смолы и асфальтены. Однако наши многолетние исследования показали, что смолистые вещества с течением времени аккумулируются и их доля может возрастать в водной среде до 30 %, а в донных отложениях, например, портовых акваторий – до 90 %. Следует также иметь в виду, что при разработке предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в воде рыбохозяйственных водоемов учитывалось влияние всей смеси нефтяных компонентов, а не только углеводородной фракции. Кроме того, в последние годы в общем объеме добываемой нефти возрастает доля тяжелых нефтей с повышенным содержанием смолистых веществ, что повышает вероятность загрязнения водных объектов этими веществами, негативное действие которых носит долговременный характер и может привести к мутагенным и канцерогенным изменениям в жизненно важных органах гидробионтов.

Для определения количества предварительно выделенных различными хроматографическими способами углеводородов (УВ) наибольшее развитие получили методики, основанные на измерении интенсивности люминесценции и поглощения в инфракрасной области спектра [Фомин, 1995; Руководство…, 1977; ISO 9377-2:2000; Руководство…, 2009]. Люминесценцию углеводородной фракции обеспечивают более стойкие к процессам деградации полициклические ароматические УВ, поглощение в инфракрасной области спектра – алифатические УВ, которые деградируют в первую очередь. Поэтому отношение интенсивности люминесценции и интенсивности поглощения в ИК-области спектра может быть использовано в качестве характеристики степени трансформации нефтяного загрязнения.

Для исследования трансформации состава углеводородной фракции нефтяного загрязнения использованы соотношения оптических характеристик углеводородов, выделенных из воды и донных отложений различных районов Азовского и Черного морей в различные сезоны 2011 г. Изменение соотношения полициклических ароматических и парафиновых углеводородов определяли по отношению интенсивности люминесценции (I) к интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра (E) углеводородов, отделенных от смолистых веществ методом тонкослойной хроматографии.

Значения отношений I/E, показывающих степень накопления более стойких к процессам деградации ПАУ, для донных отложений были на порядки выше, чем для водной среды. Средние значения отношений I/E, рассчитанные для воды различных районов Азовского моря, находились в пределах 0,56–1,35, для донных отложений – 20,5–32,1. Отношения I/E, рассчитанные для водной среды Черного моря, изменялись в пределах 0,46–0,81, для донных отложений – 41,3–174.

Полученные данные по соотношению оптических характеристик углеводородов, выделенных из воды и донных отложений исследованных районов Азовского и Черного морей, свидетельствуют о том, что в результате процессов трансформации происходят существенные изменения между содержанием полициклических ароматических и парафиновых углеводородов. Поэтому результаты определения УВ люминесцентным и ИК-методом расходятся иногда в десятки раз.

Наиболее универсальным методом определения углеводородов является метод, в основе которого лежит определение количества углерода в углеводородной фракции. Этот метод практически не зависит от источника загрязнения и трансформации состава углеводородов, так как в различных образцах нефти и нефтепродуктах содержание углерода находится в узких пределах 83–87 %, а количество углерода в углеводородной фракции колеблется в еще более узких пределах (±1 %), составляя в среднем 90 % от массы углеводородов [Кленкин и др., 2007; А.с. № 1024830].

Эта методика была разработана в Гидрохимическом институте в 1980 г. и принята Комиссией по унификации методов анализа природных и сточных вод стран-членов СЭВ в качестве арбитражного метода. Определение углерода в углеводородах, выделенных методом колоночной хроматографии, проводится методом сжигания и регистрации образовавшейся диоксида углерода с помощью ИК-анализатора. Однако несмотря на несомненные достоинства метода – независимость от состава нефтепродуктов и очень высокую чувствительность (1 мкг/в пробе), он не получил широкого распространения из-за отсутствия надежного аппаратурного обеспечения.

В то же время эта методика, как и наиболее распространенная методика, основанная на использовании измерения поглощения в ИК-области спектра, не решает другой важной проблемы, связанной с присутствием в водных объектах биогенных углеводородов. В настоящее время независимо от используемого метода определения углеводородов вклад биогенных углеводородов не учитывается. В то же время по приближенной оценке только за счет фотосинтеза в Мировом океане ежегодно продуцируется 10–12 млн т углеводородов. В высокопродуктивных водоемах содержание биогенных углеводородов часто превышает предельно допустимую норму (ПДК), установленную для нефтепродуктов, и может привести к имитации нефтяного загрязнения исследуемого объекта.

В литературе накоплен обширный материал, характеризующий содержание УВ естественного происхождения в современных и ископаемых морских осадках, водных организмах и воде морей и океанов [Немировская, 1997; Пересыпкин и др., 2004]. Однако проблема учета биогенных углеводородов в большинстве публикаций сводится, как правило, к поиску критериев их преобладания над антропогенными (нефтяными) углеводородами.

Известны единичные работы по количественной оценке содержания биогенных углеводородов в водных объектах. Одна из этих работ основана на использовании отношения количества углеводородов и общего органического вещества, определенных на заведомо незагрязненном участке исследуемого водного объекта [Бикбулатов и др., 2003]. Вторая работа основана на измерении соотношения площадей и высот пиков на спектрах люминесценции смолистых веществ и хлорофилла [Никаноров, Страдомская, 2009]. Оба этих подхода, к сожалению, не всегда могут решить задачу даже полуколичественной дифференциации нефтяных и биогенных углеводородов. Во-первых, в настоящее время невозможно найти участки водных объектов, не подверженных антропогенному воздействию, так как большое количество компонентов нефтяного загрязнения поступает с атмосферными осадками. Следует отметить, что в атмосферных осадках присутствуют не только углеводороды всех классов, но и смолистые вещества [Кленкин и др., 2007]. Использование же соотношения между количеством смолистых веществ и хлорофилла может привести к ошибочным результатам, поскольку относительные доли смолистых веществ и углеводородов, количество которых оценивается, изменяются в очень широком интервале. Например, в водной среде Азовского и Черного морей на долю смолистых веществ может приходиться от 0 до 30 % от суммарного содержания нефтяных компонентов [Кленкин и др., 2007].

Для дифференциации нефтяных и биогенных углеводородов нами предлагается использовать данные о содержании хлорофилла, попадающего в исследуемую пробу воды. Существенная разница в положении максимумов люминесценции смолистых веществ и хлорофилла позволяет без дополнительного их разделения определять количество хлорофилла, присутствующего в исследуемых пробах

воды. Для оценки содержания биогенных УВ в исследуемых пробах используются известные способы расчета биомассы фитопланктона по количеству хлорофилла, а также имеющиеся в литературе и собственные данные по содержанию углеводородов в липидных фракциях фитопланктона.

Многолетние исследования по оценке нефтяного загрязнения водной среды и донных отложений Азовского и Черного морей показали, что в водной толще чаще присутствуют уже глубоко трансформированные углеводороды, о чем свидетельствует «горб» неразделенных нафтено-ароматических углеводородов (рис. 1).

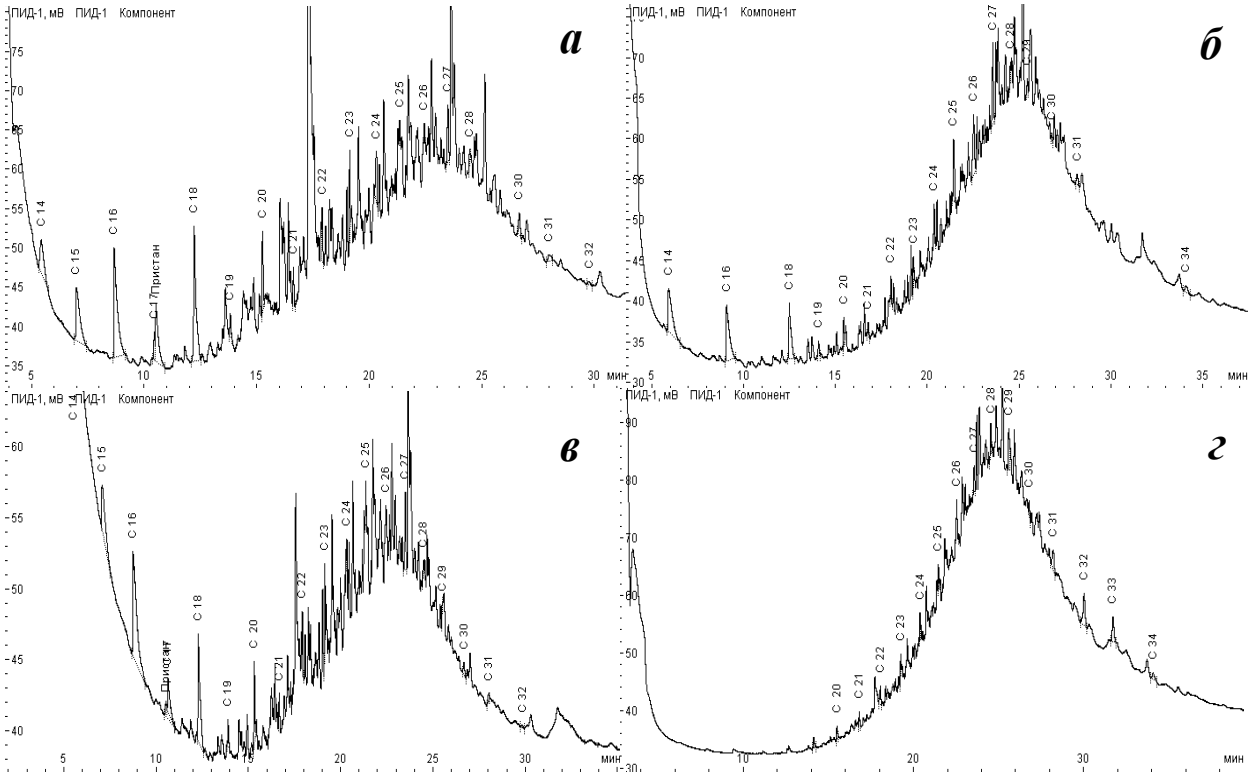


Рис. 1. Типичные хроматограммы углеводородов, выделенных из различных горизонтов водной толщи Черного моря:

а – 0,5 м, б – 10 м, в – термоклин, г – 100 м

В последние годы в водной толще Азовского и Черного морей довольно часто в составе парафиновых углеводородов фиксируется преобладание углеводородов с четным числом углеродных атомов, что не характерно для нефтяных углеводородов и для углеводородов, входящих в состав фитопланктона (рис. 2). По литературным данным четные н-алканы могут быть продуктами бактериальной трансформации органического вещества, а отношение нечетных и четных гомологов в низкомолекулярной области $<C_{22}$ может служить индикатором интенсивности трансформации УВ микроорганизмами [Пиковский, 1993].

Возвращаясь к вопросу об адекватности результатов определения углеводородов в природных водах наиболее распространенными методиками, основанными на измерении интенсивности люминесценции или поглощения в инфракрасной области, следует отметить, что ни один из этих методов не отражает реальный уровень нефтяного загрязнения открытых водных объектов. Люминесцентный метод из-за существенного разброса градуировочных графиков, построенных для различных нефтепродуктов, может как занижать, так и завышать результаты. Инфракрасный метод, как правило, завышает результаты, особенно для водоемов с высокой продуктивностью.

Результаты многолетних наблюдений позволили сделать вывод о целесообразности использования для определения массовых концентраций нефтяных углеводородов метода, основанного на измерении поглощения в ультрафиолетовой области спектра в диапазоне длин волн 200–290 нм, где имеют

интенсивные полосы поглощения наиболее стойкие к процессам деградации нафтено-ароматические соединения. При этом можно проводить измерение интенсивности поглощения при отдельных длинах волн и затем, их суммируя, получать интегральную интенсивность поглощения.

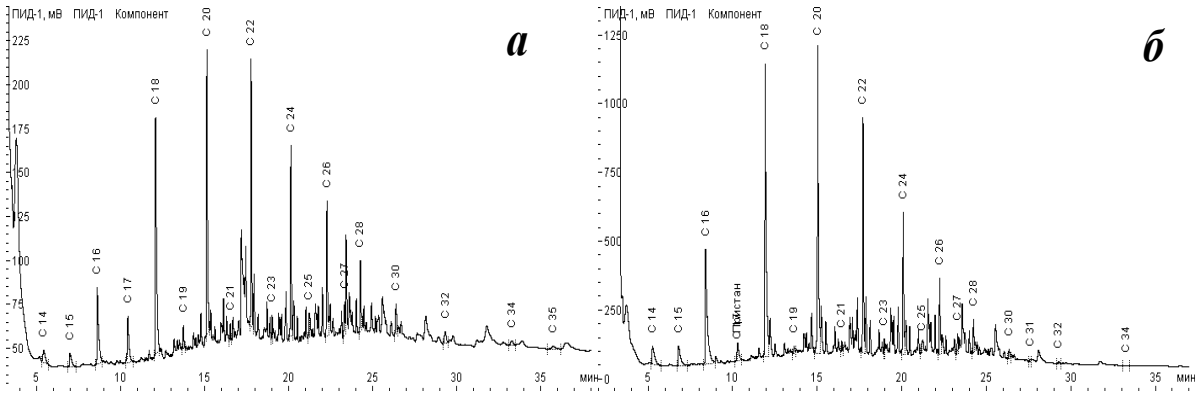


Рис. 2. Хроматограммы углеводородов, выделенных из водной толщи Азовского (а) и Черного (б) морей, лето 2011 г.

Преимуществом УФ-метода по сравнению с люминесцентным методом является значительно меньший разброс градуировочных графиков легких и тяжелых нефтепродуктов. По нашим данным, он составляет ±22 %, в то время как для люминесцентного метода этот разброс может достигать 100 %. К достоинству ИК-метода относится минимальный (±12 %) разброс градуировочных графиков, что значительно уменьшает ошибки за счет различного состава источников нефтяного загрязнения. ИК-метод позволяет получать более адекватные результаты в случае отсутствия значительных количеств биогенных углеводородов, в то время как при использовании УФ-метода практически исключается влияние биогенных углеводородов.

Литература

А.с. № 1024830. Способ определения нефтепродуктов в природных водах / Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф., Сойер В.Г.; заявл. 08.10.81 № 3342691; опубл. 23.06.83. – Бюл. № 23.

Бикбулатов Э.С., Ершов Ю.В., Бикбулатова Е.М., Степанова И.Э. Методологические и методические проблемы оценки нефтяного загрязнения в природных водах // Эколого-географические проблемы природопользования нефтегазовых регионов: Теория, методы, практика / Отв. ред. Ф.Н. Рянский, С.Н. Соколов. Нижневартовск, 2003. С. 108–121.

Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73, № 2. С. 31–35.

Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар, 2007. 324 с.

Немировская И.А. Углеводороды воды, взвеси и донных осадков Охотского моря (распределение, формы миграции, генезис) // Комплексные исследования экосистемы Охотского моря. М.: ВНИРО, 1997. С. 172–179.

Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Роль биогенных углеводородов в оценке нефтяного загрязнения пресноводных объектов // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 1. С. 61–67.

Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А., Александров А.В. Исследование состава органического вещества донных отложений Норвежского моря // Океанология. 2004. Т. 44, № 6. С. 854–869.

Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 208 с.

Руководство по методам химического анализа морских вод / Под ред. С.Г. Орадовского Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 208 с.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1044 с.

Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Протектор, 1995. 624 с.

ISO 9377-2:2000 «Water quality – Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography», NEQ.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ В ВОДОЕМАХ РАЗНОГО ТРОФИЧЕСКОГО ТИПА

А.П. Остапеня[1], Ю.К. Верес[2], Л.В. Никитина[1], Т.В. Жукова[2]
[1] НИЛ гидроэкологии, Биологический факультет,
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
e-mail: lakes@tut.by
[2] УНЦ «Нарочанская биологическая станция им. Г.Г. Винберга»
Белорусский государственный университет, к.п. Нарочь, Беларусь
e-mail: zhukova@tut.by

В водоемах растворенное органическое вещество (РОВ) играет важную роль во многих экосистемных процессах [Williamson et al., 1999]. В частности, РОВ обеспечивает функционирование бактериального звена, которому принадлежит ведущая роль в процессах биологического самоочищения и формирования качества вод. Воздействие солнечной радиации и в наибольшей степени ее ультрафиолетового (УФ) спектра на органическое вещество приводит к серьезным изменениям количественных и качественных характеристик РОВ. Однако вопрос о том, каковы последствия этих изменений, до настоящего времени изучен недостаточно. Имеющиеся представления по этой проблеме весьма противоречивы [Benner, Ziegler, 1999].

Для выяснения влияния УФ радиации на органическое вещество водоемов была выполнена серия экспериментов, в которых пробы нативной (нефильтрованной) воды из озер разного типа экспонировали при естественном (на солнечном свету) и искусственном (ртутная лампа) облучении. В опытах с искусственным облучением использовали ртутно-кварцевый облучатель с лампой ПРК-2. Пробу воды объемом 5 л помещали в стеклянный кристаллизатор, установленный под лампой на расстоянии 40 см. Толщина слоя воды в кристаллизаторе составляла 6 см. Пробы облучались в течение 4 часов. Доза УФ за это время составляла примерно 40 кДж.

При оценке влияния солнечной радиации пробы воды объемом 1,5–2,0 л помещали в полиэтиленовые пакеты с застежкой типа «молния». Предварительно было установлено, что полиэтилен, из которого изготовлены эти пакеты, хорошо пропускает свет как в видимом, так и в УФ диапазонах. Пробы экспонировали в трех вариантах: непосредственно на солнечном свету, под стеклом и в темноте.

В первом варианте на пробу оказывали суммарное воздействие УФ-В, УФ-А и фотосинтетически активная радиация (ФАР). Во втором – значительная часть УФ диапазона срезалась, и проба подвергалась в основном воздействию УФ-А и ФАР. В третьем – исключалось влияние солнечной радиации. В каждом варианте опыт проводили в трех повторностях. Экспозиция составляла 20–21 сутки, суммарная доза в разных опытах изменялась в пределах 47–60 кДж. Перед началом и в конце экспозиции во всех вариантах опытов определяли спектральные характеристики нативной воды и воды, профильтрованной через ядерные мембраны или фильтры из стекловолокна GF/F, улавливающие частицы размером свыше 0,4 мкм.

Еще в начале 60-х гг. прошлого столетия в ряде работ было обращено внимание на выраженную статистически значимую корреляцию между поглощением света в ультрафиолетовой области и концентрацией РОВ в природных и сточных водах. Это давало принципиальную возможность использовать поглощение света с длиной волны меньше 300 нм для количественного определения содержания РОВ в воде [Armstrong, Boalch, 1961; Hanya, Ogura, 1964; Ogura, 1965a, b; Ogura, Hanya, 1966, 1968].

Исследования связи между содержанием РОВ и коэффициентами светопоглощения были выполнены и на разнотипных озерах Национального парка «Нарочанский». Для этого в 2008 г. был проведен ряд экспериментов по установлению корреляции между исследуемыми параметрами в озерах Нарочь, Мястро и Баторино, а также проанализированы архивные данные НИЛ гидроэкологии по ряду озер на территории парка. Для определения РОВ использовали метод мокрого сжигания в модификации А.П. Остапени [1965], а оптическую плотность проб определяли на спектрофотометре Cary 50 (Varian). Анализ полученных результатов показал, что, по крайней мере, в диапазоне концентраций РОВ от 3 до 20 мг/л в расчете на углерод, в который укладывается большин-

ство озер Белорусского Поозерья, хорошо прослеживается линейная зависимость между концентрацией РОВ и α_{280}. Для озер Нарочанской группы зависимость между содержанием РОВ и α_{280} описывается уравнением (1), для других озер Национального парка – уравнением (2), а общая для всех исследованных озер – уравнением (3):

$$POB = 0{,}293 * \alpha_{280} + 2{,}900 \quad R^2 = 0{,}92 \tag{1}$$

$$POB = 0{,}293 * \alpha_{280} + 2{,}753 \quad R^2 = 0{,}86 \tag{2}$$

$$POB = 0{,}285 * \alpha_{280} + 2{,}800 \quad R^2 = 0{,}86 \tag{3}$$

где *РОВ* – концентрация растворенного органического вещества, мг/л в расчете на С; α_{280} – коэффициент светопоглощения при длине волны 280 нм.

Полученная зависимость позволяет с достаточной для многих практических целей точностью определять содержание растворенного органического вещества в озерах, используя УФ-спектроскопию.

В коротковолновом диапазоне величины оптической плотности и, соответственно, коэффициенты светопоглощения заметно возрастают с уменьшением длины волны. Зависимость α от длины волны для отдельных участков спектра может быть описана экспоненциальным уравнением:

$$\alpha_{\lambda} = \alpha_{\lambda_1} * e^{S(\lambda - \lambda_1)}, \tag{4}$$

где α_{λ} и $\alpha_{\lambda 1}$ – коэффициенты светопоглощения при соответствующих (λ и λ_1) длинах волн; $S_{(\lambda-\lambda 1)}$ – коэффициент экспоненциального наклона, характеризующий крутизну спектров светопоглощения УФ радиации.

Коэффициент S отражает качественный состав растворенного органического вещества. Этот показатель может быть использован для оценки соотношений фульво- и гуминовых кислот, молекулярного веса, соотношения органического вещества аллохтонного и автохтонного происхождения [Moran et al., 2000; Twardowski et al., 2004; Helms et al., 2008]. В исследованиях РОВ наибольшую корреляцию показывает S, рассчитанный в двух диапазонах длин волн: от 275 до 290 нм и от 350 до 400 нм [Helms et al., 2008]. Таким образом, два оптических показателя были использованы в наших исследованиях для характеристики РОВ: коэффициент α_{280} как количественный показатель РОВ и коэффициенты экспоненциального наклона $S_{275–295}$ и $S_{350–400}$, а также их соотношения как качественный показатель РОВ.

В результате выполненных исследований показано, что экспозиция проб на естественном и искусственном свету приводит к заметным изменениям гидрооптических свойств воды. Коэффициенты светопоглощения снижались, что может свидетельствовать о снижении количества РОВ в результате взаимодействия УФ с органическим веществом.

При облучении искусственным источником света и солнечной радиацией изменились коэффициенты экспоненциального наклона спектров S, которые зависят от химического состава РОВ (табл. 1, 2). Изменение коэффициентов α_{λ} и S указывают на тот факт, что в результате УФ облучения происходит не только снижение концентрации органического вещества, но и его качественная трансформация.

Как правило, у проб, облучавшихся полным спектром солнечного излучения, процессы фотодеградации РОВ были глубже, что отражают более низкие коэффициенты светопоглощения в этих вариантах опытов.

Особенностью проб, экспонировавшихся в темноте, является резкое возрастание коэффициентов светопоглощения в коротковолновой части спектра. Во всех озерах при λ 220 нм нарушается плавная экспоненциальная зависимость α от длины волны и наблюдается резкое возрастание α. Очевидно, что в пробах, экспонировавшихся в темноте, органическое вещество подвергалось только бактериальной деструкции. Процессы фотодеструкции и фотосинтеза были исключены. При этом в воде накапливались специфические продукты бактериальной трансформации и минерализации органического вещества, активно поглощающие УФ излучение в диапазоне от 220 нм и ниже. В литературных источниках нам не удалось найти описание этого феномена и выяснить, какие специфические вещества образуются в результате темновой деструкции РОВ, хотя гидроэкологическая значимость этого явления очевидна. По всей вероятности, процессы трансформации РОВ в эвфотной и дисфотной зонах существенно различаются.

Таблица 1

Коэффициент светопоглощения α_{280}, м$^{-1}$ и коэффициенты экспоненциального наклона (S) до и после облучения искусственным источником света

Озеро	Вариант опыта	Коэффициент светопоглощения α_{280}, м$^{-1}$	Коэффициенты экспоненциального наклона (S)		
			$S_{275–295}$, (1)	$S_{350–400}$, (2)	(1)/(2)
Нарочь	До облучения	9,5	0,027	0,021	1,29
	После облученная	6,2	0,021	0,026	0,81
Мястро	До облучения	23,7	0,023	0,020	1,15
	После облученная	19,4	0,018	0,021	0,86
Баторино	До облучения	35,1	0,020	0,020	1,00
	После облученная	29,4	0,017	0,020	0,85
Б. Швакшты	До облучения	54,0	0,018	0,020	0,90
	После облученная	45,5	0,017	0,020	0,85

Таблица 2

Коэффициент светопоглощения α_{280}, м$^{-1}$ и коэффициенты экспоненциального наклона (S) при экспозиции проб на солнечном свету

Озеро	Вариант опыта	Коэффициент светопоглощения α_{280}, м$^{-1}$	Коэффициент экспоненциального наклона (S)		
			$S_{275–295}$, (1)	$S_{350–400}$, (2)	(1)/(2)
Нарочь	Контроль	9,5	0,027	0,021	1,29
	$УФ_{(А+Б)}$ + ФАР	8,1	0,033	0,014	2,36
	$УФ_{(А)}$ + ФАР	8,5	0,031	0,021	1,48
	В темноте	9,5	0,028	0,021	1,33
Мястро	Контроль	23,7	0,023	0,020	1,15
	$УФ_{(А+Б)}$ + ФАР	16,9	0,028	0,018	1,56
	$УФ_{(А)}$ + ФАР	19,9	0,026	0,020	1,3
	В темноте	24,3	0,023	0,020	1,15
Баторино	Контроль	35,1	0,020	0,020	1,00
	$УФ_{(А+Б)}$ + ФАР	24,6	0,026	0,014	1,86
	$УФ_{(А)}$ + ФАР	25,9	0,025	0,019	1,32
	В темноте	33,6	0,021	0,019	1,11
Б. Швакшты	Контроль	54,0	0,018	0,020	0,90
	$УФ_{(А+Б)}$ + ФАР	32,3	0,026	0,017	1,53
	$УФ_{(А)}$ + ФАР	35,3	0,019	0,034	0,56
	В темноте	52,6	0,019	0,023	0,83

Анализ изменения отношения коэффициентов $S_{275–295}(1)/S_{350–400}(2)$ в спектрах поглощения при экспонировании фильтрованной воды под УФ лампой и на солнечном свету показал, что воздействие искусственной и солнечной УФ радиации на РОВ не одинаково. Облучение ртутно-кварцевой лампой приводило к снижению отношения S1/S2, тогда как в пробах, экспонировавшихся на солнечном свету, это отношение заметно возрастало. Аналогичные результаты приводятся и в других работах [Moran et al., 2000; Yunlin et al., 2009]. Противоположно направленные изменения отношения S позволяют предположить, что этот показатель весьма чувствителен к спектральному диапазону УФ излучения, который существенно различается при облучении ртутной лампой и солнечной радиацией.

Отношение коэффициентов экспоненциального наклона $S_{275–295}(1)/S_{350–400}(2)$, отражающее качественные характеристики РОВ, в результате воздействия солнечной радиации также изменялось. Особенно сильные изменения наблюдались в вариантах опытов с полным спектром солнечной радиации. Исключение УФ-В снижало отношение коэффициентов экспоненциального наклона, а в пробах, экспонировавшихся в темноте, они практически не отличались от контроля (см. табл. 2).

Следует подчеркнуть, что для исследованных озер хорошо прослеживается зависимость этого коэффициента от трофического типа водоема. С увеличением трофности отношение коэффициентов экспоненциального наклона снижалось.

Результаты проведенных исследований на Нарочанских озерах свидетельствуют о достаточно высокой эффективности использования оптических показателей воды для характеристики РОВ и прослеживания его трансформации в ходе воздействия искусственной и естественной солнечной радиации. Показано, что УФ-излучение приводит к значительным изменениям в гидрооптических свойствах воды озер, а следовательно, и в количественных и качественных характеристиках РОВ. В водоемах разного трофического типа интенсивность изменений различалась.

Литература

Остапеня А.П. Полнота окисления органического вещества водных беспозвоночных методом бихроматного окисления // Докл. АН БССР. 1965. Т. 9, № 4. С. 273–276.

Armstrong F.A.J., Boalch G.T. The ultra-violet absorption of sea water // J. Mar. Biol. Assoc. U.K, 1961. Vol. 41. P. 591–597.

Benner R., Ziegler S. Do photochemical transformations of dissolved organic matter produce biorefractory as well as bioreactive substrates? // Proceedings of the 8-th International Symposium on Microbial Ecology. Bell CR, Brylinsky M., Johnson-Green P. (eds.). Atlantic Canada Society for Microbial Ecology, Halifax, Canada, 1999. [Electronic source available at http: //socrates.acadiau.ca/isme/Symposium07/benner.PDF].

Hanya T., Ogura N. Application of ultraviolet spectroscopy to the examination of dissolved organic substances in water // Advances in organic biochemistry. 1964. 447 p.

Helms J. R., Stubbins A., Ritchie J. D. et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter // Limnology and Oceanography. 2008. Vol. 53. P. 955–969.

Moran M. A., Sheldon W. M., Zepp R. G. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter // Limnology and Oceanography. 2000. Vol. 45. P. 1254–1264.

Ogura N. Ultraviolet absorption spectr of natural water // J. Chem. Sot. Jap., Pur Chem. Sect. 1965a. Vol. 86. P. 1281–1285.

Ogura N. Relation between ultraviolet asorbance of natural water and some water qualities // J. Chem. Sot. Jap., Pure Chem Sect. 1965b. Vol. 86. P. 1286–1288.

Ogura N., Hanya T. Nature of ultraviolet absorption of sea water // Nature (Lond.). 1966. Vol. 212. 758 p.

Ogura N., Hanya T. Ultraviolet absorbance as an index of the pollution of seawater // J. Water Pollut. Control Fed. 1968. Vol. 40. P. 464–467.

Twardowski M. S., Boss E., Sullivan J. M., Donaghay P. L. Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter // Marine Chemistry. 2004. Vol. 89. P. 69–88.

Williamson C. E., Morris D.P., Pace M.L., Olson O.G. Dissolved organic carbon and nutrients as regulators of lake ecosystems: resurrection of a more integrated paradigm // Limnology and Oceanography. 1999. Vol. 44 (3, p. 2). P. 795–803.

Yunlin Z., Mingliang L., Bogiang Q., Sheng F. Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation // Hydrobiologia. 2009. Vol. 627 (1). P. 159–168.

ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ ВОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОФИЛЛА НА РАЗНЫХ ГЛУБИНАХ ВОДОЕМА (НА ПРИМЕРЕ ОЗЕРА-СТАРИЦЫ ЛАПА)

И.А. Суторихин[1], В.И. Букатый[1], О.Б. Акулова[2], А.В. Котовщиков[1]

[1] Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул

e-mail: sia@iwep.asu.ru, v.bukaty@mail.ru, kotovschik@iwep.asu.ru

[2] Алтайский государственный университет, Барнаул

e-mail: Akulova8282@mail.ru

В настоящее время в исследовании водных экосистем применяется спектрофотометрический метод определения прозрачности воды. В научной литературе представлены экспериментальные данные по взаимосвязи между прозрачностью воды и содержанием хлорофилла для морей и внутренних вод [Шифрин, 1983; Кронберг, 1988; Сидько и др., 1989; Бульон, 1994; Мусатов, 2001; Апонасенко, 2002; Апонасенко и др., 2007]. В ИВЭП СО РАН в последние годы создавалась экспериментальная

база и разрабатывались методики по определению спектральной прозрачности и связи с содержанием хлорофилла в фитопланктоне и его дисперсной структурой во внутренних водоемах Алтайского края [Суторихин и др., 2010].

В гидрооптике часто *под прозрачностью* понимают глубину видимости погруженного в воду белого диска (диска Секки) до полного исчезновения его изображения. Отметим, что в научной литературе в большинстве случаев приводятся данные о величине прозрачности, измеренной именно этим методом. Но необходимо учитывать, что глубина видимости диска Секки характерна и показательна для оценки трофности лишь в периоды высокой прозрачности вод [Бульон, 1987; Минеева, 2004]. Погрешность данного метода изменяется в различных экспериментах в пределах 8−20 %. *Под трофностью* понимается характеристика водоема по его биологической продуктивности. В случае интенсивного поступления в водоем полидисперсных частиц взвеси (так называемых гидрозолей), содержащей, главным образом, минеральные взвешенные частицы, определение прозрачности воды может давать ошибочное представление об уровне развития фитопланктона, степень развития которого, в свою очередь, характеризует величину прозрачности в озерах.

Вышеизложенное послужило основанием для наших исследований, основной целью которых является проведение сезонных измерений спектральной прозрачности воды (на примере озера-старицы Лапа) на различных глубинах и нахождение эмпирической зависимости прозрачности от концентрации хлорофилла. Подобные исследования представляются актуальными, так как между концентрацией хлорофилла «а», являющегося основным пигментом фитопланктона, и его биомассой существует прямая зависимость [Винберг, 1960; Сиренко и др., 1982; Пырина, 1993]. Поэтому, исследуя взаимосвязь между прозрачностью и содержанием хлорофилла, изучая сезонный ход подобной зависимости применительно к внутренним водоемам определенного типа, можно на основании оперативных данных о прозрачности с большой достоверностью определить трофический статус и биопродуктивность конкретных водных экосистем.

Материалом для данной работы послужили количественные пробы фитопланктона в осенне-зимний период 2011–2012 гг. на различных глубинах озера-старицы Лапа, принадлежащего к придаточной системе правобережной поймы р. Оби и расположенного в окрестностях г. Барнаула. Озеро является непроточным и сообщается с рекой только в период весеннего половодья. Планктон концентрировали фильтрацией воды из объема 100–700 мл через мембранные фильтры «Владипор» МФАС-ОС-3 с диаметром пор 0,8 мкм. Концентрацию хлорофилла в ацетоновых экстрактах определяли стандартным спектрофотометрическим методом на длине волны 664 нм согласно [ГОСТ 17.1.4.02-90] и методическим рекомендациям. Погрешность определения хлорофилла составила не более 10 %.

Измерения спектральной прозрачности воды выполнялись в лабораторных условиях на спектрофотометре СФ-46 с погрешностью, равной 0,5 %. Водные пробы, взятые на различной глубине (максимальная глубина озера 9 м), помещались в кварцевые кюветы толщиной 12 мм. Спектральная прозрачность измерялась в диапазоне 400–1000 нм с шагом через 30 нм. Далее рассчитывалась важная гидрооптическая характеристика – *показатель ослабления* света ε по формуле

$$\varepsilon=1/\ell\cdot\ln(100/I), \qquad (1)$$

где ℓ − рабочая длина кюветы, равная 12 мм, I – относительная интенсивность света (%), прошедшего через воду. Известно [Шифрин, 1983], что показатель ослабления света в воде природных водоемов можно разделить на четыре компонента: 1) показатель ослабления в чистой воде; 2) показатель поглощения растворенными органическими и неорганическими веществами; 3) показатель ослабления малыми, главным образом, минеральными частицами; 4) показатель ослабления крупными биологическими частицами (водоросли фитопланктона, детрит и пр.).

В связи с тем что ослабление света в толще воды в водоеме обусловлено, в основном, поглощением и рассеянием на взвешенных частицах, для оценки оптических характеристик необходимо определить микрофизические параметры гидрозолей. Известно, что в стоячих и слабопроточных водоемах, к которым принадлежит изучаемый нами объект, основную часть взвешенного вещества составляют клетки микроскопических водорослей (фитопланктона), обитающих в толще воды. Нами проводились измерения размеров гидрозолей с помощью

светового микроскопа Nicon Eclipse 80i., а также определение их счетной (числовой) концентрации с использованием камеры Нажотта объемом 0,05 мл. По данным измерений, размеры частиц в пробах находились в пределах 1−13 мкм по диаметру в осенний период и 1−6 мкм в зимний период. При этом среднеарифметический диаметр частиц составил 2,17 мкм (осенью) и 1,08 мкм (зимой). Среднее значение счетной концентрации, измеренной с помощью камеры Нажотта, для зимнего периода составило ~ $5 \cdot 10^7$ см$^{-3}$. На рис. 1−2 представлены результаты наших расчетов по формуле (1) спектрального показателя ослабления света на различных глубинах озера по данным измерений спектральной прозрачности, проведенных 13.10.2011 и 15.02.2012, которые показали, что максимальные значения показателя ослабления в диапазоне длин волн 400−900 нм имеют место в пробе воды, отобранной с более глубокого слоя (7,5 м).

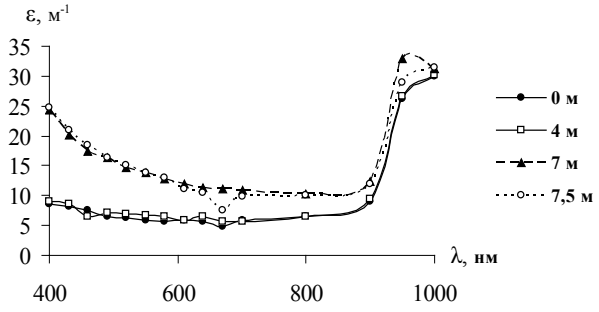


Рис. 1. Зависимость показателя ослабления от длины волны λ на различных глубинах водоема в осенний период 2011 г.

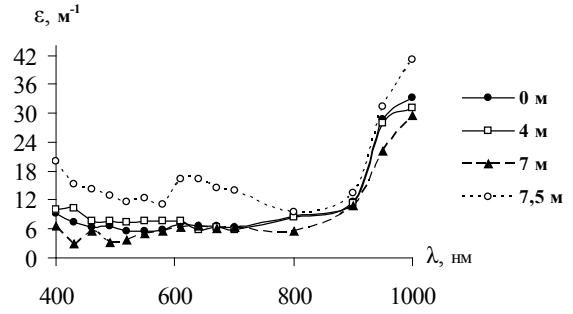


Рис. 2. Зависимость показателя ослабления от длины волны λ на различных глубинах водоема в зимний период 2012 г.

Из сравнения рис. 1, 2 видно, что показатель ослабления в зимний период существенно меньше, чем в осенний период, в диапазоне длин волн 400−900 нм, что обусловлено, на наш взгляд, уменьшением размеров частиц водорослей фитопланктона и изменением их счетной концентрации.

Для оценки рассеивающих и поглощающих свойств частиц фитопланктона проводились измерения прозрачности воды как до фильтрации, так и после фильтрации пробы. На рис. 3 представлена соответствующая зависимость показателя ослабления в пробах воды в зимний период 2012 г.

Разность между показателями ослабления до фильтрации и после фильтрации, характеризующая именно ослабление на частицах с размерами свыше 0,8 мкм, представлена на рис. 4.

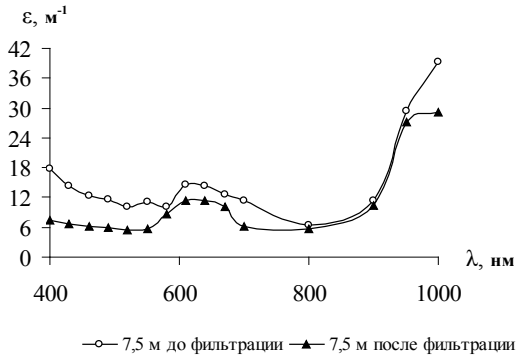


Рис. 3. Зависимость показателя ослабления от длины волны λ на глубине водоема 7,5 м в зимний период 2012 г.

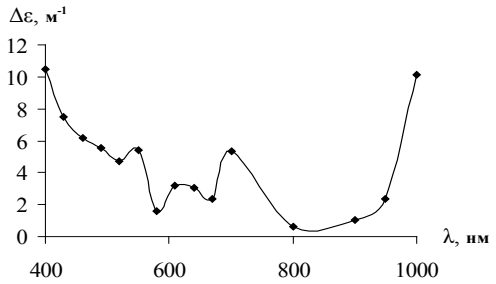


Рис. 4. Спектральная зависимость разности показателей ослабления Δε до и после фильтрации пробы воды

Указанная на рис. 4 спектральная зависимость Δε представляет собой фактически показатель ослабления для крупных частиц. Для сравнения с экспериментальными результатами, показанными на данном рисунке, сделаем оценку показателя ослабления Δε в соответствии с формулами, приведенными в работе [Шифрин, 1983].

Тогда можно записать

$$\Delta\varepsilon = N\cdot\pi\cdot \overline{D}^{2}\cdot K(\rho) / 4, \qquad (2)$$

где N − концентрация крупных частиц, $\overline{D}$ − их среднеарифметический диаметр, K(ρ) − безразмерный поперечник ослабления света, равный сумме безразмерных поперечников поглощения и рассеяния, ρ − дифракционный параметр Ми, $\rho = \pi\cdot \overline{D} / \lambda$, $\lambda = \lambda_0 / n$, λ_0 − длина волны в вакууме, n − показатель преломления воды. Подставляя значения $N = 5\cdot10^{7}$ см$^{-3}$, $\overline{D}$ = 1,08 мкм, K(ρ) = 0,35 для длины волны λ = 400 нм и ρ = 11, n = 1,33 из формулы (2), находим Δε = 16 м$^{-1}$. Таким образом, различие между экспериментальным значением ε и расчетным составило около 30 %, что можно считать удовлетворительным.

Результаты определения концентрации хлорофилла «а» стандартным экстрактным методом, представленные на рис. 5, показали, что вертикальное распределение содержания пигмента осенью имеет стратифицированный характер с максимумом на глубине 6–7 м, который более чем в два раза превышал значения в вышележащих слоях. При этом содержание разрушенного хлорофилла (феопигментов) в придонном слое достигало 80 %, а в верхнем слое составило в среднем 34 %. Вертикальные различия показателя, наблюдаемые зимой, не существенны, что обусловлено крайне низкими его значениями.

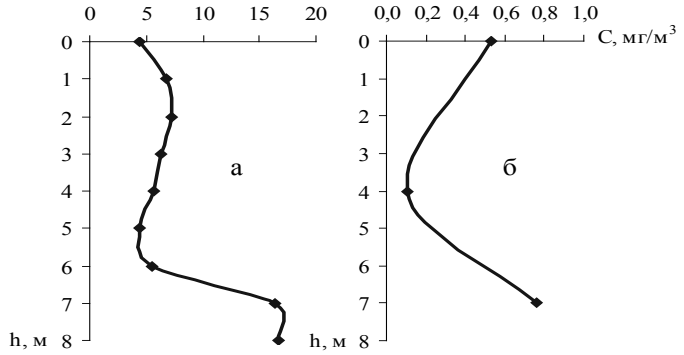


Рис. 5. Вертикальное распределение содержания хлорофилла «а» 13.10.2011 г. (а) и 15.02.2012 г. (б)

На основании результатов измерений, проведенных в период с 13.09.2011 г. по 13.10.2011 г., спектральной прозрачности и соответствующих данных по концентрации хлорофилла на рис. 6 приведена их обобщенная зависимость. Взаимосвязь прозрачности от концентрации хлорофилла «а» показывает, что при увеличении концентрации хлорофилла в водоеме прозрачность уменьшается.

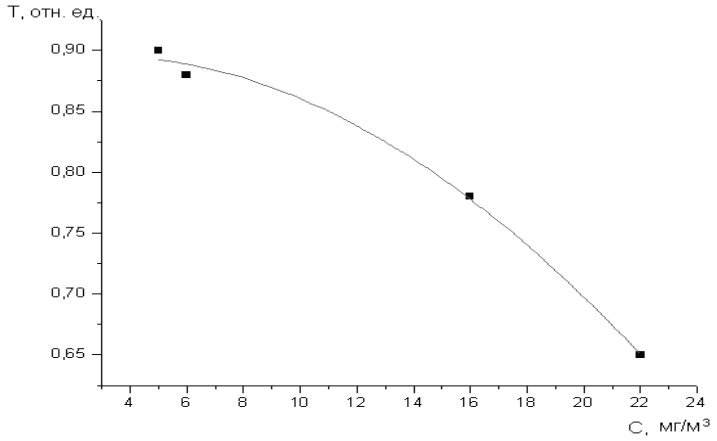


Рис. 6. Зависимость прозрачности на длине волны 430 нм от концентрации хлорофилла «а»

На рис. 6 показана аппроксимационная кривая, представляющая собой гауссовую функцию вида

$$T = T_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(C-C_c)^2}{\omega^2}}, \qquad (3)$$

где $T_0 = -1{,}18$; $C_c = 3{,}16$; $\omega = 75{,}39$; A = 196,16. В формуле (3) величина T − прозрачность воды, выраженная в относительных единицах.

Представляет интерес сравнить полученные нами результаты с данными других исследований прозрачности водоемов по диску Секки. В работах, например [Бульон, 1994; Мусатов, 2001], посвященных изучению экспериментальной зависимости оптической прозрачности $T_б$ (в метрах) по диску Секки от концентрации C (в мг/м^3) для различных водных экосистем, используется эмпирическая зависимость вида

$$T_б = \alpha C^{-b}, \qquad (4)$$

где α и b − постоянные параметры, различные для отдельных групп водоема.

Чтобы сравнить наши результаты измерений спектральной прозрачности, воспользуемся уравнением, связывающим прозрачность по диску Секки с показателем ослабления, полученным по формуле (1). Данное уравнение имеет вид [Шифрин, 1983]

$$T_б = d/\varepsilon,$$

где d − параметр, который для водоемов в большинстве случаев принимается равным 8. При α = 6,46 и b = 1,0 наши результаты можно описать функцией вида (4).

Результаты измерений спектральной прозрачности воды и концентрации хлорофилла в фитопланктоне озера-старицы Лапа показали обратную зависимость величины прозрачности на длине волны 430 нм от концентрации основного фотосинтетического пигмента. Коэффициент корреляции при этом равен – 0,98 и достоверен при p = 0,07.

Показано существенное влияние дисперсных частиц водорослей фитопланктона на показатель ослабления света в водных пробах.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН 131 «Математическое и геоинформационное моделирование в задачах мониторинга окружающей среды и поддержки принятия решений на основе данных стационарного, мобильного и дистанционного наблюдения».

Литература

Апонасенко А.Д. Количественная закономерность функциональной организации водных экосистем: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб., 2002. 47 с.

Апонасенко А.Д., Щур Л.А., Лопатин В.Н. Связь содержания хлорофилла с биомассой и дисперсной структурой фитопланктона // ДАН. 2007. Т. 412, № 5. С. 710−712.

Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических экосистемах. СПб., 1994. 222 с.

Бульон В.В. Первичная продукция планктона и классификация озер. Продукционно-гидробиологические исследования водных экосистем. Л., 1987. С. 47−51.

Винберг Г.Г. Первичная продукция водоемов. Минск, 1960. 329 с.

ГОСТ 17.1.4.02-90. Государственный контроль качества воды. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла «а». М.: Изд-во стандартов, 2003. С. 587–600.

Кронберг П. Дистанционное изучение земли. М., 1988. 350 с.

Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоемов / Под ред. И.Л. Пыриной. СПб., 1993.159 с.

Минеева Н.М. Растительные пигменты в воде волжских водохранилищ. М., 2004.156 с.

Мусатов А.П. Оценка параметров экосистем внутренних водоемов. М., 2001. 192 с.

Сидько Ф.Я., Апонасенко А.Д., Васильев В.А. Экспрессный спектрофотометрический метод определения концентрации хлорофилла фитопланктона // Гидробиологический журнал. 1989. Т. 25, № 5. С. 66–71.

Сиренко Л.А., Курейшевич А.В. Определение содержания хлорофилла в планктоне пресных вод. Киев, 1982. 52 с.

Суторихин И.А., Бортников В.Ю., Анисимов А.П., Котовщиков А.В. Измерение прозрачности и концентрации хлорофилла в поверхностных водах // Материалы Третьей всерос. науч. конф. с междунар. уч. «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов». Барнаул, 2010. С. 253−256.

Шифрин К.С. Введение в оптику океана. Л., 1983. 279 с.

ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Л.М. Предеина
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
e-mail: ghi7@aaanet.ru

Одним из ведущих факторов, лимитирующих развитие планктонных водорослей, является содержание неорганического фосфора в воде. Однако известно достаточное количество фактов, когда водоросли интенсивно развивались при низких концентрациях фосфатов и не испытывали дефицита в фосфоре. Интенсивный рост водорослей в этих случаях обеспечивался повышенной скоростью круговорота фосфора в водных экосистемах.

Круговорот веществ в водных объектах обеспечивается, главным образом, биохимическими процессами, которые протекают с участием биологических катализаторов – ферментов. Ключевую роль в круговороте фосфора в водных экосистемах играет щелочная фосфатаза (КФ 3.1.3.1), участвующая в гидролизе фосфорорганических соединений, таких как фосфомоноэфиры спиртов, фосфаты фенолов, ацилфосфаты, диарилфосфаты, фосфоамид, неорганический пирофосфат и др. [Агатова и др., 1985; Берстон, 1964].

В водных экосистемах различают внутриклеточную и внеклеточную щелочную фосфатазу (ЩФ), которая секретируется живыми организмами за пределы клеточной мембраны. Внеклеточная ШФ может прикрепляться к внешней стороне клеточной мембраны, клеточной стенке живых и мертвых клеток, частичек детрита (сестон-связанные ферменты) или полностью отрываться от клетки, растворяясь в воде (растворенные ферменты). Экологическая роль внеклеточных ферментов заключается в обеспечении микроорганизмов и фитопланктона неорганическими формами фосфора в результате гидролиза фосфорорганических соединений.

Активность щелочной фосфатазы (АЩФ) в водной среде зависит от многих факторов, в числе которых pH, температура воды, концентрация фосфорорганических соединений, наличие и активаторов и ингибиторов фермента, а также содержание загрязняющих веществ, оказывающих влияние на физиологическое состояние организмов, синтезирующих и секретирующих фермент в водную среду.

К числу приоритетных загрязняющих веществ в пресноводных экосистемах относятся тяжелые металлы, многие из которых в зависимости от концентраций могут служить активаторами или ингибиторами ЩФ, а также могут воздействовать на функциональное состояние продуцентов этого фермента.

Материал и методы исследования. В данной работе представлены данные о влиянии трех наиболее токсичных для водных организмов металлов – меди, ртути и кадмия. Исследования проводили в мезокосмах, которые представляли собой участки водного объекта, отгороженные от водной толщи полиэтиленовой пленкой, которая закреплялась на дне. Таким образом, мезокосмы сообщались с водным объектом лишь через донные отложения. Металлы вносили в мезокосмы в виде растворимых солей $CuSO_4$, $HgCl_2$ и $Cd(NO_3)_2$. Для каждого эксперимента устанавливали контрольный мезокосм. Эксперимент по изучению влияния меди и ртути проводили в июле – августе 2001 г. в р. Мертвый Донец, влияние кадмия изучали в небольшом неглубоком хорошо прогреваемом пруду вблизи г. Ростова-на-Дону в июле – августе 2008 г.

Эксперименты проводили в течение 25 дней, периодически отбирая пробы воды во всех мезокосмах и в водном объекте на определение металлов атомно-абсорбционным методом [РД 52.24.377-1995, РД 52.24.479-1995] и активности внеклеточной сестон-связанной ЩФ. Определяли растворенную и валовую формы тяжелых металлов. Для определения АЩФ пробы воды объемом 1 л фильтро-

вали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм. Осевший на фильтре сестон смывали 10 мл фильтрата. Активность фермента определяли во взвеси сестона при pH 10,0 и температуре 30 °С с использованием в качестве субстрата 1-нафтилфосфата [РД 52.24.517-2008]. Рассчитывали абсолютную АЩФ в мкмоль/(л·ч) 1-нафтола и относительную, как отношение абсолютной АЩФ в опытном мезокосме к контрольному в процентах – % к контролю.

Результаты исследований. В обоих экспериментах на протяжении всего периода наблюдений в контрольных мезокосмах и в водных объектах АЩФ изменялась в более узком диапазоне значений, чем в опытных мезокосмах (табл.). В реке и в пруду активность фермента была несколько ниже, чем в контрольных мезокосмах. По-видимому, сама процедура изолирования экосистем от основной водной массы приводит к некоторому повышению АЩФ. Однако различия между АЩФ в контрольных мезокосмах и в водных объектах по критерию Стьюдента были недостоверны. Изменения активности ферментов в мезокосмах с добавками солей металлов сравнивали с контрольным мезокосмом.

Диапазоны изменений АЩФ в водных объектах и в мезокосмах в экспериментах по изучению влияния соединений меди, ртути и кадмия на ферментативную активность

Период наблюдений	Водный объект/ мезокосм	Внесенная соль металла	Концентрация, мкг/л	Условия эксперимента	Активность щелочной фосфатазы, мкмоль/(л·ч) 1-нафтола		
					диапазон изменений	среднее арифметическое	медиана
18.07.–12.08. 2001 г.	Р. Мертвый Донец	–	–	–	0,31–0,88	0,50	0,43
	Контрольный мезокосм	–	–	–	0,39–0,82	0,57	0,48
	Мезокосм с добавкой	Cu^{2+}	150,0	однократное внесение	0,20–2,78	1,04	0,73
	Мезокосм с добавкой	Cu^{2+}	50,0	многократное внесение	0,32–1,09	0,55	0,43
	Мезокосм с добавкой	Hg^{2+}	20,0	однократное внесение	0,23–1,18	0,48	0,30
17.07.–11.08. 2008 г.	Пруд	–	–	–	0,93–3,22	1,72	1,40
	Контрольный мезокосм	–	–	–	1,20–4,27	2,49	2,23
	Мезокосм с добавкой	Cd^{2+}	250,0	однократное внесение	0,29–3,23	1,36	1,09
	Мезокосм с добавкой	Cd^{2+}	500,0	однократное внесение	0,38–2,44	1,12	0,94
	Мезокосм с добавкой	Cd^{2+}	1000,0	однократное внесение	0,32–1,94	0,90	0,70
	Мезокосм с добавкой	Cd^{2+}	250,0	многократное внесение	0,46–2,98	0,99	0,69

Влияние меди и ртути на АЩФ изучалось в мезотрофной р. Мертвый Донец. Наиболее сильные изменения активности ферментов наблюдались в мезокосме с однократным внесением ионов меди из расчета 150 мкг/л. Однако направленность отклонений активности ферментов от контроля в течение эксперимента менялась. В пробах воды, отобранных сразу же после внесения меди, АЩФ уменьшилась по сравнению с контрольным мезокосмом на 73 %, а уже через трое суток наблюдалось значительное, более 200 %, повышение активности фермента, несмотря на то что валовые значения концентрации меди в течение всего этого времени изменялись крайне незначительно – от 100 до 60 мкг/л (рис. 1, 2). На 8-е сутки эксперимента концентрация меди снизилась до 15 мкг/л, АЩФ, напротив, достигла максимума – превышение активности фермента по сравнению с контрольным мезокосмом составило более 500 %. Далее фосфатазная активность постепенно уменьшалась, приближаясь к значениям в контрольном мезокосме.

Характер изменений АЩФ в мезокосме с меньшей концентрацией меди в целом соответствовал таковому для концентрации 150 мкг/л. Однако, за исключением снижения активности фермента на 32 % в начале эксперимента и повышения на 137 % на 8-е сутки эксперимента, когда концентрация меди уменьшилась с 25 до 6 мкг/л, АЩФ отличалась от контроля незначительно.

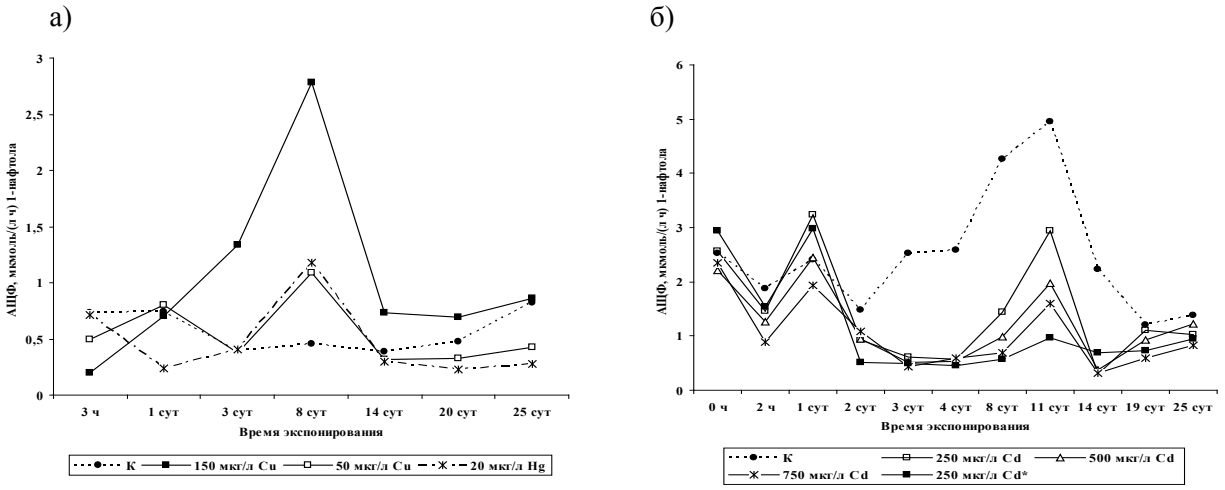


Рис. 1. Динамика АЩФ в экспериментах с добавками в мезокосмы соединений меди, ртути (а) и кадмия (б)

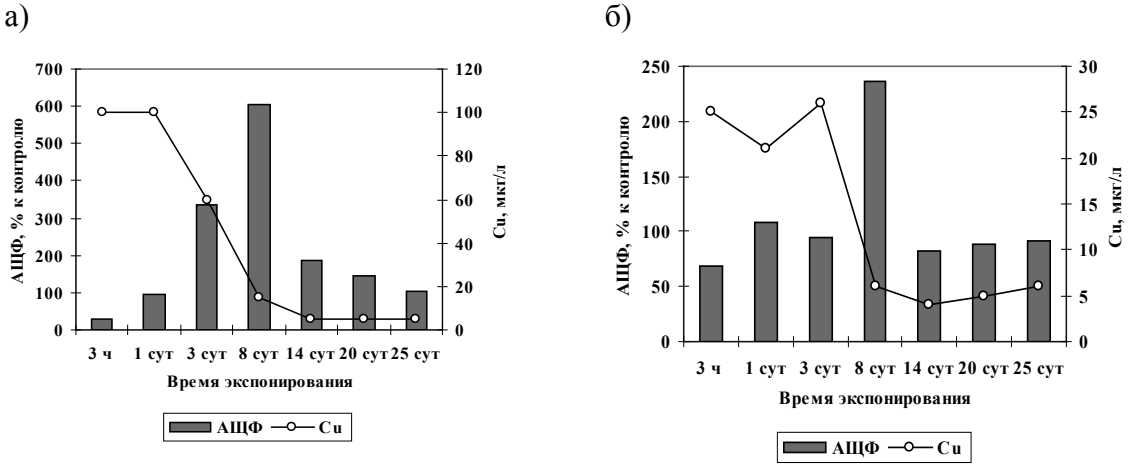


Рис. 2. Влияние меди на АЩФ (% к контролю) в мезокосмах:

а – 150 мкг/л Cu, однократное внесение; б – 50 мкг/л Cu, многократное внесение

В отличие от меди, однократное внесение ртути в мезокосм приводило к снижению АЩФ на 70 % через 1 сутки после внесения металла, а также в конце эксперимента (рис. 3). Однако, как и в случае воздействия обеих концентраций меди, через 8 суток отмечалось значительное, на 156 %, повышение активности фермента.

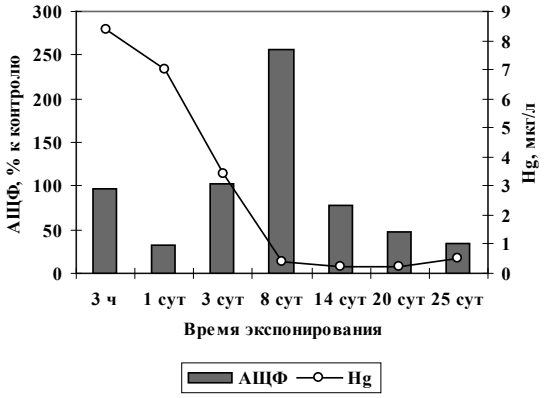


Рис. 3. Влияние ртути на АЩФ в мезокосмах при однократном внесении 20 мкг/л Hg

Изучение влияния кадмия на АЩФ сестона проводилось в пруду, в котором содержание биогенных элементов и показатели развития фитопланктона соответствовали евтрофному состоянию водной экосистемы. В этой связи были выбраны достаточно высокие начальные концентрации кадмия для внесения в мезокосмы – 250, 500 и 1000 мкг/л. Концентрация кадмия 250 мкг/л вносилась в один мезокосм однократно, в другой – многократно для поддержания высокой относительно одинаковой концентрации металла в течение всего эксперимента. В отличие от меди и ртути в данных экспериментах не выявлено стимулирующего эффекта кадмия на АЩФ. Небольшое увеличение активности фермента, на 35 и 24 %, отмечено лишь в двух мезокосмах через 1 сутки после внесения 250 мкг/л Cd (рис. 1, рис. 4).

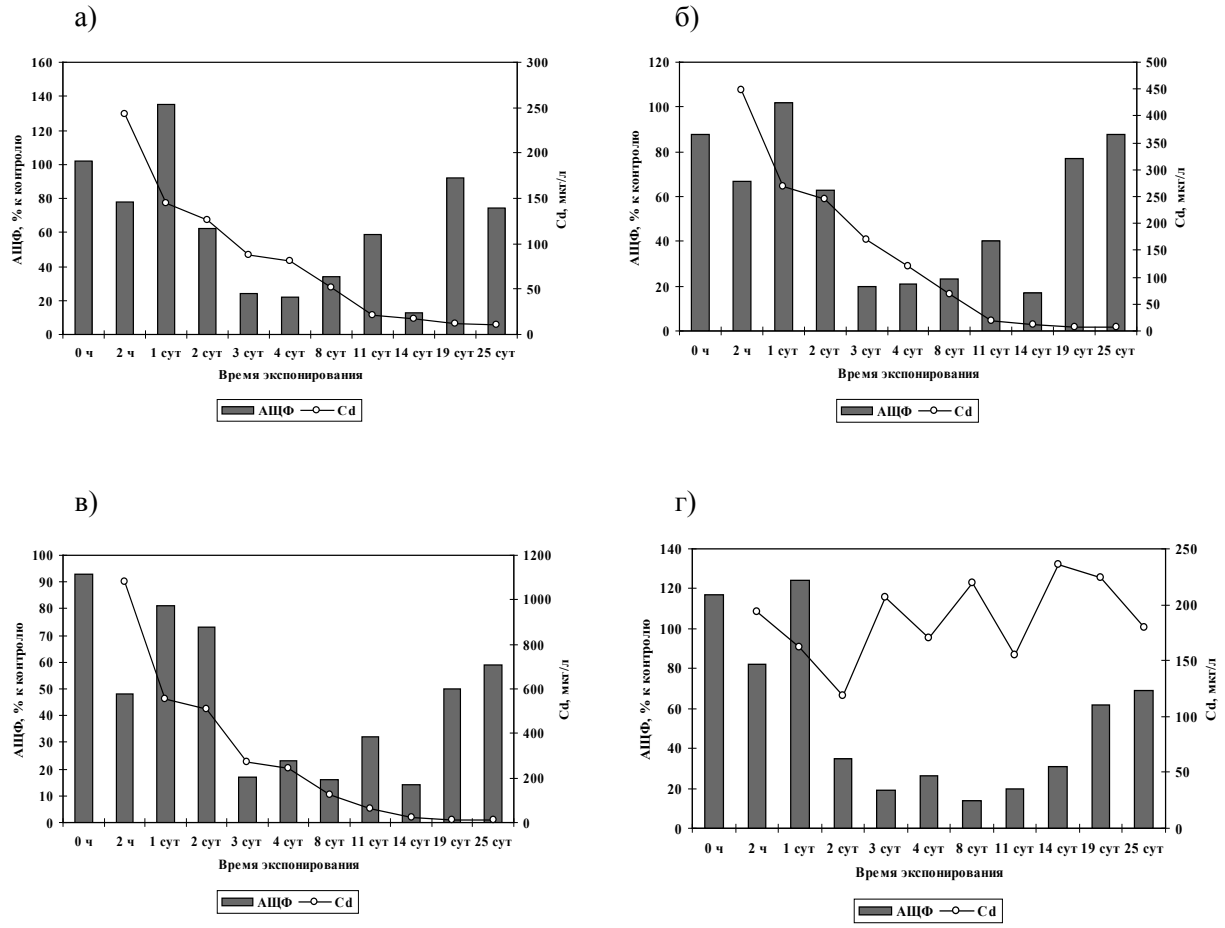


Рис. 4. Влияние кадмия на АЩФ (% к контролю) в мезокосмах:

а – 250 мкг/л Cd, однократное внесение; б – 500 мкг/л Cd, однократное внесение;
в – 1000 мкг/л Cd, однократное внесение; г – 250 мкг/л Cd, многократное внесение

В другие периоды в этих мезокосмах и во всех остальных мезокосмах наблюдалось существенное уменьшение АЩФ по сравнению с контролем. Наиболее сильный угнетающий эффект во всех опытных мезокосмах отмечен в период от 3-х до 14 суток после первоначального внесения металла. Активность фермента в этот период наблюдений была снижена на 70–85 %. В дальнейшем, на 19 и 25 сутки наблюдений, в двух мезокосмах, в которые вносились однократно 250 и 500 мкг/л кадмия, активность фермента постепенно восстанавливалась до уровня в контрольном мезокосме. Повышение уровня АЩФ в этих мезокосмах происходило одновременно со снижением валового содержания кадмия до 8–12 мкг/л. Здесь следует отметить, что растворенная форма металла на протяжении всего эксперимента составляла от 35 до 90 % валового содержания металла в воде во всех опытных мезокосмах. В мезокосмах с добавкой 1000 мкг/л и многократной добавкой 250 мкг/л Cd АЩФ была в конце

эксперимента достоверно снижена по сравнению с контролем; валовое содержания кадмия в воде в этот период составляло от 10 до 220 мкг/л.

Таким образом, тяжелые металлы в зависимости от их токсичности, концентрации и времени присутствия в водных экосистемах могут приводить как к снижению, так и к повышению АЩФ и соответственно к уменьшению или увеличению скорости ферментативного гидролиза фосфорорганических соединений. Влияние однократного повышения концентрации тяжелых металлов на АЩФ может сохраняться в течение длительного времени, несмотря на уменьшение концентраций металлов до фонового уровня. Влияние тяжелых металлов на АЩФ, как показано в исследованиях, проведенных в лабораторных условиях [Предеина и др., 2008], существенно зависит от трофности вод. Результаты этих исследований показали, что в олиготрофных условиях при внесении меди в аквариум в концентрации 5 мкг/л через трое суток АЩФ была меньше, чем в контроле, на 42 %, внесение меди в концентрации 25 мкг/л приводило к значительному, прогрессирующему во времени снижению АЩФ. В мезотрофных условиях такие концентрации металла практически не оказывали влияния на активность фермента.

Литература

Агатова О.И., Сапожников В.В., Винтовкин В.Р. Влияние активности фосфатазы сестона на скорость минерализации фосфора и его оборачиваемость в продукционно-деструкционном цикле // Океанология. 1985. Т. 25, № 1. С. 66–73.

Берстон М. Гистохимия ферментов. М.: Мир, 1964. 464 с.

Предеина Л.М. Влияние добавок меди и цинка на активность щелочной фосфатазы и эстераз сестона в экспериментах на природных водах // Изв. ВУЗов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2008. № 6. С. 101–107.

РД 52.24.377-1995. Массовые концентрации алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб.

РД 52.24.479-1995. Массовая концентрация ртути в воде. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции.

РД 52.24.517-2008. Показатели активности щелочной фосфатазы и эстераз сестона в поверхностных водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом.

ПОТРЕБЛЕНИЕ ПОСТУПАЮЩЕГО ИЗ ОЗЕРА ЗООПЛАНКТОНА РЕЧНЫМИ ДОННЫМИ СООБЩЕСТВАМИ

И.А. Барышев[1], В.И. Кухарев[2], А.Н. Круглова[1]

[1] Институт биологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

e-mail: baryshev@bio.krc.karelia.ru

[2] Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

Реки и озера на территории Фенноскандии образуют протяженные системы с чередующимися водоемами и водотоками. В них интенсивно взаимодействуют лимнофильные и реофильные сообщества, озерный сестон поступает в реки и речной – в озера. Вместе с тем основные концепции функционирования водных экосистем сформулированы либо для рек, либо для озер, и их применение на озерно-речных системах связано с теми или иными сложностями. В частности, концепция речного континуума не дает ответа на вопрос – как влияет проточное озеро на закономерное изменение речных сообществ от истока к устью. Известно, что в реку, в истоке ее из озера, с сестоном поступает большое количество планктона и в потоке происходит его элиминация [Chandler, 1937; Дубовская и др., 2004; Круглова, Барышев, 2010]. Однако детальных данных о путях трансформации этого органического вещества нет. Было показано, что в истоках из озер сносимый зоопланктон потребляют сообщества реофильных донных беспозвоночных, формирующие специфические донные сообщества с большой долей пассивных фильтраторов [Sheldon, Oswood, 1977; Hoffsten, 1999; Барышев, Кухарев, 2011]. До настоящего времени нет достоверных данных о том, насколько полно зообентос может усваивать поступающий в водоток зоопланктон. Цель данной работы – исследовать особенности дон-

ных сообществ в зоне поступления озерного органического вещества, выявить, какая часть из поступающего в реку зоопланктона может быть усвоена организмами сообществ донных животных.

Материал и методика. Количественные пробы зообентоса и зоопланктона собраны в 2007 – 2010 гг. на озерно-речной системе бассейна р. Лижмы на участке между проточными озерами Кедрозеро и Тарасмозеро. Реофильные донные сообщества, формирующиеся здесь, существенно отличаются по структуре от озерных, в связи с чем границы данного участка прослеживаются весьма четко. Длина его составляет 760 м, ширина от 20 до 40 м, площадь – 22040 м^2. Для сбора материала выбраны станция в литоральной зоне озера (ст. 1), на начальном этапе перехода озера в реку (ст. 2), в истоке из озера (ст. 3) и ряд станций на различном удалении от озера (ст. 4–7). Контрольные пробы были отобраны на участках реки выше озер по течению (ст. 8, 9). Схема расположения станций опубликована нами ранее [Барышев, Кухарев, 2011]. Характеристика собранного материала приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика собранного материала

Дата	Станции	Число проб зообентоса	Число проб зоопланктона	Расход воды, м^3/с	Температура воды, ºС
06.08.2007	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	14	6	5	21
01.04.2010	3, 5, 7	9	3	4	0,1
11.08.2010	3, 5, 7	9	3	5	24,3
16.11.2010	3, 5, 7	9	3	6	2,4
23.07.2009	8	3	–	<1	13,4
02.08.2007	9	1	2	<1	17,4

Пробы зообентоса (0,04 м^2) и зоопланктона (200 л) отбирали по опубликованной методике [Комулайнен и др., 1989]. Всего собрано 45 проб зообентоса и 17 – зоопланктона. Для оценки скорости элиминации зоопланктона в водотоке нами рассчитано расстояние, на котором происходит двукратное сокращение биомассы, – расстояние 50 % элиминации [Круглова, Барышев, 2010].

Траты зообентоса на обмен рассчитаны как сумма индивидуальных трат организмов в процессе дыхания. Скорость потребления кислорода выявлена на основе коэффициентов для отдельных групп гидробионтов из литературных источников [Кухарев, 1992; Голубков, 2000]. Расчет произведен с учетом средних масс организмов для температуры 20 ºС, и переводом значений к фактической температуре коэффициент Q_{10} принят для веснянок 1,72, для других амфибиотических насекомых 2,2, для прочих гидробионтов 2,25 [Винберг, 1983; Голубков, 2000]. С целью получения сравнимых данных при расчетах продукции зообентоса и элиминации зоопланктона полученные значения выражали в энергетических единицах. Калорийность организмов зообентоса принята в соответствии с литературными данными [Алимов, 1989; Кухарев, Полякова, 1990; Голубков, 2000]. Калорийность сырого вещества зоопланктонных организмов принята 2,5 кДж/г [Методические рекомендации по сбору и обработке…, 1982]. Расчеты продукций популяций произведены по коэффициентам удельной продукции с учетом фактической температуры [Заика, 1983; Голубков, 2000]. Продукция сообществ рассчитана как сумма продукций популяций за вычетом рационов хищников внутри сообщества. Спектры питания беспозвоночных и доли зоопланктона в рационах на различном удалении от озера принимали на основе данных, полученных ранее на этом участке реки в результате специального исследования [Комулайнен, Хренников, 1996; Комулайнен, 2006]. Потребленный хищниками зоопланктон мы не вычитали из продукции донных сообществ, поскольку озерный сестон учитывали как вещество, поступающее из-за пределов речной экосистемы. Рацион хищников рассчитан на основе трат на обмен с учетом усвояемости пищи, которая принята 0,8 [Алимов, 1989]. Поток энергии рассчитан как сумма трат на обмен и продукции.

Результаты. В составе зообентоса исследованных участков выявлено 56 видов беспозвоночных. Существенных изменений видового состава в течение года не выявлено, список видов по результатам анализа материалов за лето 2007 г. опубликован нами ранее [Барышев, Кухарев, 2011]. Преобладающие экологические группы зообентоса сменяются по мере удаления от озера. На контроль-

ных участках (ст. 8, 9), преобладают собиратели, соскребатели и размельчители. В литоральной зоне озера (ст. 1; скорость течения менее 0,04 м/с) доминируют собиратели и соскребатели. На участке перехода озера в реку (ст. 2) появляются организмы-фильтраторы, способные улавливать сносимый планктон, – при скорости потока 0,05–0,15 м/с это личинки ручейников *Neureclipsis bimaculata*, строящие ловчие сети из секрета слюнных желез. Дальнейшее увеличение скорости потока (ст. 3, 4; 0,5–0,7 м/с) приводит к доминированию сетеплетущих личинок ручейников (*Hydropsyche pellucidula, Hydropsyche siltalai*) и мошек (*Wilhelmia equina*). Ниже по течению (ст. 5, 6, 7; 0,3–0,6 м/с) наблюдается постепенное уменьшение доли потребителей планктона и возрастание доли собирателей и соскебателей. Проведенное в рамках данной работы исследование сезонной динамики структуры донных сообществ не выявило существенных изменений в течение года. Динамика структуры зообентоса по станциям в целом соответствовала выявленной нами ранее в летний период [Барышев, Кухарев, 2011].

Численность и биомасса зообентоса по участкам варьировали в существенных пределах – от 1,1 до 128,3 г/м^2 и от 2,4 до 322,1 г/м^2. Максимальное развитие зообентоса выявлено на истоке из озера – ст. 3. Именно здесь в течение всего года наблюдается максимальное скопление пассивных фильтраторов, доля которых по биомассе составляет 88–94 % от зообентоса. Численность и биомасса зообентоса, траты на обмен, продукция и поток энергии здесь многократно превышают таковые на контрольных участках (ст. 8, 9). Ниже по течению биомасса постепенно возвращается к контрольным значениям. Собранные нами данные не выявили достоверных изменений численности и биомассы зообентоса в течение года. С целью определить, какая часть от энергии, поступающей в водоток с зоопланктоном, потребляется организмами зообентоса, мы пересчитали продукционные характеристики зообентоса на весь исследуемый участок (табл. 2).

Таблица 2

Суммарные значения продукционных характеристик зообентоса

Параметр	Дата			
	06.08.2007	01.04.2010	11.08.2010	16.11.2010
Траты на обмен, Дж/сут	$8{,}1 \times 10^7$	$7{,}4 \times 10^7$	$35{,}5 \times 10^7$	$5{,}8 \times 10^7$
Продукция популяций, Дж/сут	$9{,}4 \times 10^7$	$7{,}0 \times 10^7$	$39{,}3 \times 10^7$	$6{,}4 \times 10^7$
Продукция зообентоса, Дж/сут	$5{,}5 \times 10^7$	$2{,}2 \times 10^7$	$26{,}5 \times 10^7$	$3{,}0 \times 10^7$
Поток энергии, Дж/сут	$13{,}5 \times 10^7$	$9{,}6 \times 10^7$	$62{,}0 \times 10^7$	$8{,}8 \times 10^7$
Поступление энергии, Дж/сут (элиминация зоопланктона)	$104{,}0 \times 10^7$	$9{,}7 \times 10^7$	$53{,}5 \times 10^7$	$11{,}5 \times 10^7$
Потребление зоопланктона зообентосом, Дж/сут	$5{,}4 \times 10^7$	$8{,}7 \times 10^7$	$45{,}3 \times 10^7$	$7{,}3 \times 10^7$
Эффективность потребления зоопланктона зообентосом (доля зоопланктона, усвоенная зообентосом)	0,05	0,90	0,85	0,63

Известно, что функциональные характеристики, связанные с обменом веществ, у пойкилотермных организмов зависят от температуры воды. На исследуемом участке траты на обмен, продукция популяций, продукция сообщества, поток энергии и потребление планктона зообентосом в теплое время года, а особенно жарким летом 2010 г., оказались выше, чем в более холодные периоды. Поступление энергии в водоток зависит от количества планктона в воде и летом больше, чем зимой, что связано, вероятно, с сезонной динамикой численности планктона в озере. Эффективность потребления (доля усвоенного зоопланктона из поступившего) варьировала от 0,05 до 0,90. При этом в 3-х наблюдениях из 4-х потребление составило более половины, что указывает на высокую эффективность потребления поступающего органического вещества в течение года.

В соответствии с концепцией речного континуума, зависимость структуры зообентоса в истоке реки из озера от поступающего извне вещества сближает эти донные сообщества с сообществами равнинных рек. Близость состава и трофической структуры этих донных сообществ была показана нами ранее [Барышев, Кухарев, 2011]. Таким образом, в условиях геологически молодых ландшафтов Фенноскандии, где реки имеют горный и предгорный характер, сообщества, характерные для равнинных рек, могут формироваться на участках ниже проточных озер.

Заключение. Таким образом, в озерно-речных системах поступающее в реку органическое вещество, в частности зоопланктон, формирует стабильный источник пищи и делает возможным существование специфического донного сообщества, основу которого составляют пассивные фильтраторы – сетеплетущие личинки ручейников и личинки мошек. Биомасса и функциональные характеристики данного сообщества существенно выше, чем на порогах рек вне влияния озер, по структуре оно близко к сообществам равнинных рек. Доля от поступающего в реку органического вещества, которая усваивается зообентосом, в течение года многократно варьирует в зависимости от количества зоопланктона и интенсивности обмена зообентоса, при этом большую часть года она остается на высоком уровне. По мере удаления от озера влияние сестона на зообентос снижается, донные сообщества постепенно утрачивают черты, характерные для истока.

Литература

Алимов А.Ф. Введение в продукционную гидробиологию. Л.: Наука, 1989. 152 с.

Барышев И.А., Кухарев В.И. Влияние проточного озера на структуру зообентоса в реке с быстрым течением (на примере р. Лижма, бассейн Онежского озера) // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2011. № 6 (119). С. 16–19.

Голубков С.М. Функциональная экология личинок амфибиотических насекомых. СПб.: Зоологический институт РАН, 2000. 294 с.

Дубовская О.П., Гладышев М.И., Махутова О.Н. Сток лимнического зоопланктона через высоконапорную плотину и его судьба в реке с быстрым течением (на примере плотины Красноярской ГЭС на р. Енисей) // Журн. общ. биологии. 2004. Т. 65, № 1. С. 81–93.

Заика В.Е. Сравнительная продуктивность гидробионтов. Киев: Наукова думка, 1983. 208 с.

Комулайнен С.Ф. Питание беспозвоночных перифитона в небольшой реке // Экология. 2006. Т. 37, № 5. С. 372–378.

Комулайнен С.Ф., Хренников В.В. Питание беспозвоночных эпилиптона в небольшой реке // Проблемы лососевых на Европейском Севере. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1993. С. 89–105.

Комулайнен С.Ф., Круглова А.Н., Хренников В.В., Широков В.А. Методические рекомендации по изучению гидробиологического режима малых рек. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1989. 41 с.

Круглова А.Н., Барышев И.А. Элиминация лимнического зоопланктона в порожистой реке (на примере оз. Кедрозеро и р. Лижма, бас. Онежского озера) // Гидробиологический журнал. 2010. Т. 46, № 6. С. 15–23.

Кухарев В.И. Функционирование сообществ животных макрозообентоса малых рек Карелии в условиях загрязнения // Водные ресурсы Карелии и экология. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1992. С. 98–110.

Кухарев В.И., Полякова Т.Н. О приближенной оценке продукции зообентоса водоемов Карелии при экологических исследованиях // Притоки Онежского озера. Петрозаводск: Карельский НЦ АН СССР, 1990. С. 127–141.

Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция / Ред. Г.Г. Винберг, Г.М. Лаврентьева. Л.: ГосНИОРХ, ЗИН АН СССР, 1982. 33 с.

Chandler David C. Fate of typical lake plankton in streams // Ecological monographs. 1937. Vol. 7, N 4. P. 447–479.

Hoffsten P. Distribution of filter-feeding caddisflies (Trichoptera) and plankton drift in a Swedish lake-outlet stream // Aquatic Ecology. 1999. Vol. 33, N. 4. P. 377–386.

Sheldon A.L., Oswood M.W. Blackfly (Diptera, Simuliidae) abundance in a lake outlet: test of a predictive model // Hydrobilogia. 1997. Vol. 56, N 2. P. 133–120.

СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СООБЩЕСТВА ПЕРИФИТОННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ОБРАСТАНИЯХ ТРОСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО

И.В. Рыбакова, Н.А. Лаптева

Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок

e-mail: ryba@ibiw.yaroslavl.ru

В результате последнего картирования растительного покрова Рыбинского водохранилища было установлено, что 186,2 км^2 его мелководий занято сообществами макрофитов, сырая надземная масса растений составляет 905 тыс. т, абсолютно-сухая масса – 136 тыс. т, запас органического вещества (ОВ) – 123 тыс. т. [Папченков, 2001].

На зарастающих высшими водными растениями (ВВР) мелководьях создаются благоприятные условия для развития в воде и илах различных физиологотрофических групп бактерий [Кудрявцев, 1978; Рыбакова, 2002]. Большое скопление бактериопланктона в зоне зарослей макрофитов обусловлено высокой численностью бактериального перифитона на стеблях и листьях водных растений. Формирование сообществ микроорганизмов происходит еще на молодых растениях и продолжается на отмирающих [Rogers et al., 1982]. Бактериальное население обрастаний активно участвует в разложении ОВ, прижизненно и посмертно выделяемого высшими водными растениями [Якушин, 1996]. В результате совокупного воздействия на воду самих растений и населяющих их перифитон организмов в зоне зарослей создается своеобразный гидрохимический режим. Деятельность перифитонного сообщества бактерий, связанная с процессами самоочищения и продуктивности водоемов, остается мало изученной.

Цель работы – изучение динамики структуры и функционирования сообщества бактерий в обрастаниях тростника обыкновенного. Тростник является наиболее распространенным видом ВВР из группы воздушно-водных растений. Наблюдения проводили с мая по октябрь. Анализировали интегральную пробу с 5–10 растений. Смывы делали в природную, безбактериальную, стерильную воду – 200 мл. Общую численность (ОЧБ) и биомассу ($Б_{общ.}$) бактерий учитывали методом эпифлуоресцентной микроскопии с использованием флуорохрома DAPI на ядерных фильтрах с диаметром пор 0,17 мкм (Porter et al., 1980). Суточную потенциальную деструкцию (Д) ОВ определяли кислородным методом, бактериальную продукцию бактериоперифитона (БП) и фотосинтез (Ф) альгообрастаний анализировали радиоуглеродным методом по потреблению $NaHC^{14}O_3$ [Дубинина и др., 1989], для этого 1 мл смыва помещали в стерильную природную воду. Численность физиологических групп бактерий определяли на элективных средах [Романенко и др., 1974]. Микроорганизмы, разрушающие клетчатку, определяли в накопительных культурах комплексом молекулярно-генетических методов [Рыбакова и др., 2009].

Глубина воды на станциях – в пределах 0,5–1 м с прозрачностью до дна. Температура воды колебалась от 13 до 31 °С, содержание кислорода 5,6–9,2 мг/л.

За время наблюдений (2000–2007 гг.) ОЧБ и $Б_{общ.}$ в обрастаниях тростника изменялась в пределах 127–6057 млн кл./г сырой массы при средней 1713 млн кл./г и 4,2–644 мкг/г при средней 162 мкг/г, соответственно. Максимальные значения регистрировали в период активной вегетации растений и при их массовом разложении. В течение сезона отмечали подъемы и спады ОЧБ и Б бактерий. Наблюдали значительные межгодовые и сезонные различия, которые были обусловлены уровнем воды прибрежной зоны водоема.

В период наблюдений 2006–2007 гг. наиболее быстрое увеличение ОЧБ происходило в весенний период (май – июнь) на вегетирующих растениях – до 2 млн кл./мл, на прошлогодних растениях – в 1,5 раза меньше. Биомасса бактерий в это время изменялась незначительно – в пределах 120–126 мкг/г, максимальные ее величины отмечали летом – 298 мкг/г (средняя 197 мкг/л). Биомасса бактерий в обрастаниях погруженной части тростника превышала таковую бактериопланктона в столбе воды 1 $м^3$ в 1,4 раза.

Формирование биомассы перифитонных бактерий существенно зависело от формы бактерий и размеров их клеток, численность которых имела сезонные изменения. Так, в обрастаниях вегетирующего растения существенный вклад в биомассу вносили крупные палочковидные клетки. В результате в течение сезона их биомасса составила 56 % от общей, при средней численности 461 млн кл./мл. На вегетирующем растении присутствовали нитчатые формы бактерий, численность которых менялась от 7,4 до 36,1 млн кл./г при биомассе 5,7– 33,7 мкг/г, что соответствовало в среднем 10,5 % от $Б_{общ.}$. Большую долю в общей численности бактерий составляли мелкие эллипсоидные клетки и кокки – в среднем 75 %, однако в общей биомассе они занимали только 34 %.

На прошлогодних растениях численность крупных палочковидных клеток колебалась в пределах 224–404 млн кл./г, нитчатых форм – 12–25 млн кл./г. Биомасса первых варьировала от 73 до 94 мкг/г, вторых – от 7,0 до 25,0 мкг/г, что составило в сумме 81 % от $Б_{общ}$.

Количество мелких клеток с приближением осени постепенно снижалось, и их доля в общей биомассе составила 56 % – летом и 32 % – осенью, в то время как на долю крупных палочковидных

клеток в общей биомассе приходилось 35 % летом, 57 % осенью. Возрастала осенью и доля бактериальных нитей в общей биомассе с 9,0 до 10 %.

Численность некоторых физиологотрофических групп бактерий определяли в период интенсивной вегетации растений, а также в стадии начального и массового их разложения. Так, в перифитоне тростника количество сапрофитных бактерий изменялось в пределах 2,8–44,9 млн кл./г, при средней 20 млн кл./мл. Максимальную их численность учитывали осенью. Доля их в ОЧБ составила 5,3 % и была значительно выше, чем на других обследованных растениях. Из них только 29 % были способны образовывать фермент каталазу, образующуюся в процессе метаболизма клеток. В обрастаниях тростника были выявлены в значительных количествах бактерии, окисляющие углеводороды. Их пределы колебаний в разные годы в зависимости от сезона составляли от 18 тыс. кл./г до 2469 тыс. кл./г, что в среднем составляет только 0,13 % от ОЧБ. Максимальная их численность характерна для июля – августа, а также при высокой температуре для сентября. По численности этой группы бактерий в обрастаниях тростник занимает промежуточное место среди ВВР. Численность бактерий, разрушающих клетчатку (КБ) в обрастаниях, за период исследований варьировала от 0,3 тыс. кл./г до 2887 тыс. кл./г, при средней 348 тыс. кл./г. В обрастаниях вегетирующих растений в мае – июне число КБ было незначительным, до 13 тыс. кл./г, на прошлогодних растениях – в 10 раз выше. Высокие количества КБ, от 1356 до 2887 тыс. кл./г, регистрировали в конце июня, что могло быть связано с отмиранием диатомовых водорослей. В дальнейшем их число снижалось в пределах 190–290 тыс. кл./г, составив в октябре только 18 тыс. кл./г. Их доля в ОЧБ перифитона колебалась в пределах 0,001–0,105 %. В накопительных культурах данной группы организмов генетическое разнообразие было невелико и представлено с высоким процентом гомологии доминирующими генотипами целлюлозоразрушающих бактерий рода Cellvibrio и некультивируемых бацилл (Рыбакова и др., 2009). Активность этих бактерий была наиболее высокой в августе – 6,83 мкгO_2/(млн кл.·сутки) и к осени уменьшалась до 2,3 мкгO_2/(млн кл.·сутки), при средней 4,27 мкгO_2/(млн кл.·сутки). Численность амилолитических бактерий колебалась в пределах 10–27 млн кл./г, при средней 19 млн кл./г. Число денитрифицирующих микроорганизмов было невелико и составило 3–53 тыс. кл./г с максимумом в сентябре. В конце августа регистрировали в обрастаниях развитие нитрифицирующих бактерий 1 фазы с численностью 230 тыс. кл./г.

Наблюдения с помощью электронного микроскопа позволили характеризовать различные формы бактериальных клеток. Были обнаружены в обрастаниях редкие виды бактерий. Из них наиболее часто встречали бактерии, которые могли представлять ряд родов почкующихся, простекатных, нитчатых бактерий, в том числе разных спирилл, и нокардиоподобных.

Бактериальную продукцию обрастаний на вегетирующих растениях в 2006–2007 гг. учитывали в пределах 0,013–0,117 мгС/(г·сутки), при средней 0,038 мгС/(г·сутки) (табл.). Максимальная продукция по времени совпадала с высокой численностью бактерий в обрастаниях. На прошлогодних растениях БП была несколько ниже, что, очевидно, связано с тем, что мобильное ОВ значительно выделялось в осенний период распада растений.

Потенциальная суточная деструкция ОВ в перифитоне тростника протекала со скоростью 2,7–20,9 мгС/(г·сутки), при средней 7,8 мгС/(г·сутки). С понижением температуры деструкция этим методом не улавливалась. Скорость деструкции

Скорость фотосинтеза (Ф, мгС/(г·сутки)), бактериалная продукция (БП, мгС/(г·сутки)) и деструкция органического вещества (Д, мгС/(г·сутки)) обрастаний тростника Волжского плеса Рыбинского водохранилища

Время	БП	Ф	Д	БП/Ф	Ф/Д
2006 г.					
3 июля	0,117	0,059	20,92	1,98	0,003
19 июля	0,054	0,179	3,30	0,30	0,05
2 августа	0,057	0,057	11,02	1,00	0,01
15 августа	0,039	0,023	2,72	1,65	0,01
5 сентября	0,022	0,019	2,74	1,16	0,01
21 сентября	0,029	0,012	7,13	2,42	0,002
3 октября	0,015	0,043	не идет	0,35	–
2007 г.					
29 мая	0,022 0,014	0,309 0,483	19,60 10,32	0,07 0,03	0,02 0,05
14 июня	0,018 0,015	0,158 0,298	8,20 8,70	0,11 0,05	0,02 0,03
28 июня	0,013	0,571	2,65	0,02	0,22
Средние значения	0,039 0,015	0,143 0,391	7,83 9,51	0,91 0,04	0,02 0,04

Примечание. Над чертой – в перифитоне вегетирующих, под чертой – прошлогодних растений.

ОВ в обрастаниях прошлогодних растениях была ниже, чем на вегетирующих, и снижалась к лету. Суточная первичная продукция ОВ в обрастаниях колебалась в пределах 0,01–0,57 мгС/(г·сутки). Более интенсивно образование ОВ происходило в мае – июне, в среднем – 0,35 мгС/(г·сутки) (средняя за сезон – 0,14 мгС/(г·сутки)). Развитие водорослей на поверхности тростника имело два пика, более кратковременный весенний и продолжительный летний. За период исследований отношение Ф/Д варьировало от 0,002 до 0,22 при средней 0,02 и максимальным было в конце июня. Низкая величина отношения первичной продукции перифитона к деструкции ОВ свидетельствует о том, что альгоперифитон не может обеспечить энергетические потребности сообщества бактериоперифитона, т. е. интенсивные деструкционные процессы в обрастаниях идут за счет разрушения самого растения-субстрата и прижизненных выделений макрофита.

Заключение. Таким образом, для сообщества бактерий, ассоциированных с тростником, характерна высокая общая численность и их биомасса, морфологическое разнообразие бактериальных клеток. Только в Волжском плесе Рыбинского водохранилища тростник занимает площадь 679 га, образуя массу 25,1 тыс. т [Папченков, 2001]. Расчеты показали, что бактериальная масса обрастаний может составлять 1,113 т, т. е. 0,01 % от сырой массы тростника. Обилие бактерий с разными физиологическими функциями свидетельствует об их активном участии в круговороте ОВ и минеральных соединений. Результаты, полученные нами, вполне согласуются с данными других авторов. Кроме того, нами выявлены микроорганизмы, конкретная роль которых мало или совсем не изучена. В обрастаниях тростника отмечена высокая скорость бактериальной деструкции. Вероятно, основным источником лабильного органического вещества для бактерий, ассоциированных с тростником, является первичная продукция самих макрофитов, их прижизненные и посмертные выделения.

Литература

Кудрявцев В.М. Численность бактерий в зарослях и обрастаниях высших водных растений // Гидробиол. журн. 1978. Т. 14, № 6. С. 14–20.

Кузнецов С. И., Дубинина Г. А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 288 с.

Папченков В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль: ЦМП МУБиНТ, 2001. 214 с.

Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л.: Наука, 1974. 194 с.

Рыбакова И. В. Бактериальное сообщество перифитона макрофитов Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод. 2002. № 4. С. 99–101.

Рыбакова И. В., Белькова Н. Л., Лаптева Н. А., Суханова Е. В. Адаптация молекулярно-генетических методов для изучения таксономического разнообразия микробных сообществ, ассоциированных с макрофитами // Биология внутренних вод. 2009. № 1. С. 102–110.

Якушин В. М. Роль перифитона высших водных растений в деструкции органического вещества // Гидробиол. журн. 1996. Т. 32, № 2. С. 41–47.

Porter R. G., Feig Y. S. The use of DAPI for identification and counting of aquatic microflora // Limnol. Oceanogr. 1980. Vol. 25, N 5. P. 943–948.

Rogers K. H., Breen C. M. Decomposition of Potamogeton crispus L.: the effect of drying on the pattern of mass and nutrient loss // Aquatic Botany. 1982. 12. P. 1–12.

ОЦЕНКА КСЕНОБИОТИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ: ПРОБЛЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

М.А. Чиганова, Г.М. Баренбойм

Институт водных проблем РАН, Москва

e-mail: gbarenboim@gmail.com

Конец XX в. – начало XXI в. характеризуются интенсивным ростом массива различных химических соединений (ХС). По данным Chemical Abstracts Service (CAS) – службы, осуществляющей международную регистрацию веществ, к 25 марта 2012 г. было зарегистрировано более 65,5 млн ХС (в 1990 г. – всего 10 млн ХС) [www.cas.org]. Причем количество органических соединений (ОС) превышает 27–30 млн [ru.wikipedia.org, Навигация в мире органических загрязнений, 2010].

По разным данным, на практике используется от 0,5 млн ХС [www.bestreferat.ru] до 5 млн [www.epa.gov], причем их перечень непрерывно изменяется. Все ХС потенциально обладают биоло-

гической активностью (БА) нескольких видов, совокупность которых образует спектр БА. Проявление БА зависит от различных факторов, в том числе от мишени воздействия ХС, дозы и др. [Баренбойм, Маленков, 1986]. ОС представляют подавляющую часть ксенобиотиков. Анализ перечней ХС, проявивших мутагенную активность хотя бы на одной из известных тест-систем, показывает, что именно среди ОС находится основная часть мутагенов [Баренбойм, Маленков, 1986; Дурнев, Середенин, 1998; Гераськин и др., 2010] и канцерогенов, учитывая хорошо известную связь между мутагенностью и канцерогенностью. Теоретически ксенобиотический профиль водного объекта – это совокупность видов БА всех находящихся в воде примесных ХС, практически – профиль определяется только для обнаруженных ХС, а в нашем случае только для обнаруженных ОС. Количество ОС, которые выступают как потенциальные загрязнители воды, намного больше, чем веществ, для которых известны нормативные значения ПДК (для вод разного назначения во всех отечественных нормативных документах не превышает 3000).

Для решения задач охраны водных объектов и обеспечения экологической безопасности природных вод, особенно источников питьевого водоснабжения, необходимо осуществить поиск и идентификацию ХС, определить или прогнозировать БА и опасность этих ХС, связанную с превышением концентрационных и дозных порогов безопасности применительно к конкретным видам БА, а также предложить рекомендации по снижению экологических рисков. В этой статье представлено частичное решение этой задачи для ОС.

Разработка методических аспектов определения биологической активности. Возможны различные направления поиска органических ксенобиотиков в воде, а именно поиск: 1) конкретных веществ; 2) по химическим классам; 3) по классам функциональных назначений веществ; 4) по профилю загрязнителя (предприятия); 5) особо опасных веществ; 6) по тотальному скринингу; 7) по другим принципам. Различные типы поиска частично перекрываются.

Первый этап работ по идентификации ОС и определения их БА начинается с выбора анализируемого водного объекта, определения целей и задач его изучения, сбора имеющейся информации о нем, включая сведения о загрязнениях и их возможных источниках. Существенным фактором, влияющим на достижение конечной цели исследований, является определение типа поиска и конкретного перечня искомых ОС или их химических классов, что может сильно повлиять на выбор методов подготовки и анализа проб [Баренбойм и др., 2011]. В аналогичных задачах, решение которых представлено в литературе [см., например, Fatta et al., 2007], доминируют технологии пробоподготовки и последующего анализа, привязанные к определенным веществам или к их определенным химическим классам. Библиотека из описаний около 200 таких технологий для различных ОС была составлена авторами данной работы.

При определении большого числа веществ, в том числе априорно неизвестных, приходится прибегать к скрининговым методикам подготовки и анализа, что соответственно уменьшает специфичность анализа проб и тем самым, как правило, снижает порог чувствительности метода. В связи с этим была разработана методика определения ксенобиотиков в пробах воды и донных отложений, условно названная универсальной и подразумевающая две ветви пробоподготовки, которые, в принципе, разделяют неполярные и полярные соединения. Наиболее часто при анализе ОС используются хроматография, хромато-масс-спектрометрия и (или) методы оптической спектроскопии [см., например, Другов и др., 2010].

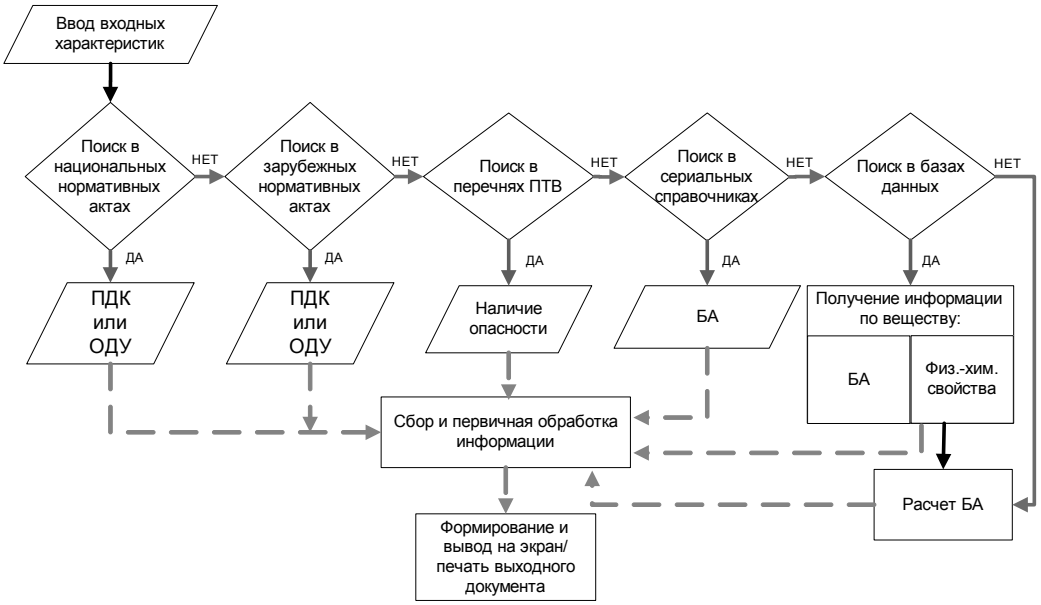
Второй этап – прогноз БА обнаруженных ОС, который осуществляется в рамках созданной авторами поисковой и расчетной информационной системы (ПРИС). Основу первой части ПРИС составляют: а) нормативные документы России и других стран, содержащие значения предельно или ориентировочно допустимых концентраций для различных веществ; б) списки особо опасных веществ; в) сериальные справочники по отдельным токсическим веществам; г) регистры или базы данных, формируемые международными и национальными организациями и др.

Вторая часть ПРИС представлена расчетной технологией определения БА на основе анализа взаимосвязей «структура – активность» (оценки на основе дескрипторного анализа и обучающей выборки и/или физико-химических свойств и/или квантово-химических расчетов и др.). В данной

ПРИС использован метод оценки на основе обучающей выборки, реализованный в компьютерной программе PASS для конструирования новых лекарств [Filimonov, Poroikov, 2008].

Современная версия компьютерной программы PASS 11.1 прогнозирует более 4000 видов БА со средней точностью свыше 95 % (скользящий контроль с исключением по одному). Обучающая выборка программы содержит информацию о более чем 250000 лекарственных препаратов и биологически активных соединений. Программа классифицирует БА по: а) токсичности; б) макроэффектам (фармакологические эффекты); в) биохимическим механизмам действия; г) химическим превращениям в терминах метаболизма; д) эффектам влияния на генную экспрессию; е) эффектам влияния на белки-транспортеры.

Алгоритм работы ПРИС представлен на рис.



Алгоритм работы поисковой и расчетной информационной системы оценки БА.

Сокращения: БА – биологическая активность, ОДУ – ориентировочно допустимый уровень, ПДК – предельно допустимая концентрация, ПТВ – приоритетно токсичные вещества

Отдельной задачей является выделение из массива обнаруженных ОС лекарственных веществ, включая различные компоненты лекарств (активную субстанцию и вспомогательные вещества) и их метаболиты. Это связано с тем, что в настоящее время все большую обеспокоенность вызывает загрязнение природных вод суши лекарственными препаратами, которые все чаще обнаруживаются в поверхностных водах и даже в питьевой воде. Большинство сообщений о загрязнениях лекарствами посвящено таким группам препаратов, как антибиотики, половые гормоны, нестероидные противовоспалительные средства, а также антиэпилептические и антидепрессантные средства [Santos et al., 2010]. Эти группы веществ способны при следовых концентрациях оказывать негативное влияние на гидробиоту и человека, так как являются чрезвычайно активными биологическими соединениями с интенсивными терапевтическими эффектами. При этом прогнозируется и дальнейший рост лекарственного загрязнения [Чиганова, 2011]. Для выявления принадлежности обнаруженных ОС к лекарственным соединениям используются другие базы данных, например, такие как синонимов и метаболитов, а также свободный поиск в Интернете, что более подробно описано в [Баренбойм и др., 2010].

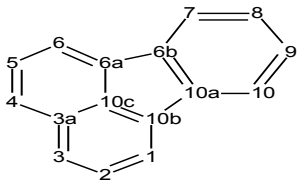
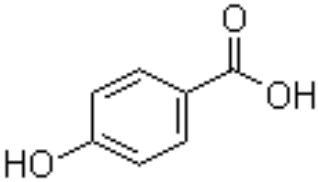
Третий этап – определение границ безопасных доз или концентраций. Если для ОС отсутствуют ПДК или ОДУ, то, возможно, их величины или значения допустимых доз будут получены при информационном поиске, или расчетным образом с использованием обучающей выборки, содержащей сведения о концентрациях и дозах проявления эффектов воздействия анализируемого ХС [Lagunin et al., 2011], или по эмпирическим формулам [Баренбойм, Маленков, 1986] и т. д.

Некоторые примеры использования ПРИС для оценки ксенобиотических спектров ОС и соответствующих профилей. Реальное определение ОС и их спектра и профиля БА проводилось на Иваньковском, Истринском, Можайском и Учинском водохранилищах, на реках Москва, Истра и Руза (источники водоснабжения г. Москвы). В воде, донных отложениях и снежном покрове было обнаружено 136 ОС, однако только у 17 имелись данные по ПДК. ПРИС была применена для определения БА трех типов ХС: индивидуальных углеводородов (ИУ) нефтегенного или иного происхождения, лекарственных веществ и некоторых других ОС.

Приложение к ИУ связано с тем, что в практике многих развитых стран опасность углеводородных загрязнений (чаще всего нефтегенных) вод, в частности, питьевых или используемых для их приготовления, определяется по ИУ или их группам химически сходных ИУ (см., например, [American National Standard…, 2007]). До проведения расчета БА обнаруженных соединений была проанализирована степень совпадения БА, определенных экспериментально (по литературным данным) и расчетным путем на примере прогестерона, н-гексана и тетрациклина. Два из этих соединений (прогестерон и н-гексан) хорошо изучены и не входят в обучающую выборку программы прогноза, экспериментальные данные по третьему соединению (тетрациклину) содержатся в обучающей выборке, и, соответственно, при расчете БА исключаются. Была продемонстрирована высокая степень совпадения экспериментальных и расчетных БА. Результаты расчета БА некоторых обнаруженных ОС, для которых отсутствуют значения ПДК, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Примеры расчета опасных видов БА некоторых обнаруженных ОС

№	Вещество	Структурная формула	Виды расчетной токсичности и вероятность их появления
1.	Флуорантен	 fluoranthene	0,771 Канцероген, группа 1 0,770 Канцероген, группа 2А 0,704 Ингибитор тромбоцитопоэза 0,723 Нейротоксичность 0,703 Повышение уровня холестерина 0,686 Гипертермическое действие 0,674 Депрессия 0,596 Канцероген, группа 3 0,625 Повышение уровня глюкозы в крови 0,548 Канцероген, группа 2В
2.	4-гидрокси-бензойная кислота		0,831 Сужение просвета бронха 0,817 Повышение уровня холестерина 0,824 Депрессант 0,821 Понижение содержание калия в крови 0,809 Рвотное действие 0,771 Повышение уровня глюкозы в крови 0,711 Тератоген

Даже для известных и кажущихся безопасными веществ расчет выявляет их побочные негативные свойства. Так, для обнаруженного в одном из вышеназванных водных объектов тимина (одно из оснований ДНК) расчет определил, что он также может выступать как ингибитор тромбоцитопоэза (0,938), нейротоксин (0,901), гепатотоксин (0,702), конвульсант (0,608) и др. (в скобках – вероятность проявления данного вида БА).

Расчеты также показали изменение БА при деструкции нефтегенных углеводородов (НУ) в воде. Так, например, бензол в воде трансформируется в фенол, катехол и гидрохинон. Применение расчетной технологии показало, что у всех этих веществ присутствует ряд видов БА, характерных для бензола (например, канцерогенность, нейротоксичность, кардиотоксичность и др.). Но по сравнению с бензолом у трансформантов появляется группа новых видов БА (гипертонический, спазмогенный и другие виды БА). В литературе также представлены продукты метаболизма некоторых НУ в живом организме, в частности, образованных превращениями бензола [Barenboim et al., 2011], ко-

торые также поддаются расчету, демонстрирующему последующее изменение БА. Таким образом, можно проследить всю последовательность изменения токсичности вторичных и последующих продуктов физико-химического превращения некоторых НУ: от ее изменений в воде до изменений в организме включительно [Barenboim et al., 2011].

Некоторые лекарственные вещества или их вспомогательные компоненты были выявлены непосредственно при аналитических исследованиях (кофеин, глицерин, бета-ситостерол и др.). С помощью ПРИС было показано, что ряд обнаруженных ОС являются метаболитами исходных субстратов, которые являются субстанциями известных лекарств. Среди них два вещества являются противогельминтными препаратами, одно обладает противогрибковой активностью и пять являются противоопухолевыми средствами. Расчетные технологии выявили антимикробную активность и у некоторых других веществ (9-октадеценамид, 2-фенил-ацетамид, аценафтилен, октатиокан), которые могут повышать устойчивость патогенных бактерий в воде и в организме.

Поисковая система с расчетным блоком была также использована для определения БА остальных обнаруженных ОС. Некоторые опасные ОС, выделенные из всего массива обнаруженных, представлены (в зависимости от вида их токсичности) в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые результаты прогноза БА обнаруженных ОС

Канцерогены	**Мутагены**	**Тератогены**
Аценафтилен	Диэтиленгликоль	Генейкозан
Бензантрацен	Фенантрен	Дибутилфталат
Бензо(а)пирен	Флуорантен	Фенилуксусная кислота
Бис (2-этилгексил) фталат	4-хлоранилин	Холестанол
Гидрохинон	1,1,2,3-тетрахлор – 1-пропен	2-этилгексилфталат
Эмбриотоксиканты	**Нейротоксиканты**	**Нефротоксиканты**
Бензо(а)пирен	Тимин	Кофеин
D-галактопираноза	1,1,2,2-тетрахлорэтан	Ксилитол
Диметилфталат	4-хлоранилин	Рибитол
Октадеканол	9-гексадецен – 1-ол	Стигмастерол
Циклотетрадекан	Метиловый эфир 3-гидроксимасляной кислоты	Кампестерол

Результаты расчетов были также трансформированы в ксенобиотические профили исследованных водных объектов, причем эти профили географически были привязаны к зонам отбора соответствующих проб.

Заключение. Органические ксенобиотики в воде могут представлять большую опасность для человека и гидробиоты. В работе предлагается информационная технология прогнозной оценки БА таких ксенобиотиков, включая лекарства, их метаболиты, нефтегенные углеводороды и др. Представленная информационная система позволяет прогнозировать БА загрязняющих ОС для основных компонентов окружающей среды: воды, воздуха и почвы.

Авторы приносят благодарность заведующему лабораторией Института биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН докт. биол. наук, проф. В.В. Поройкову за методическое содействие.

Литература

Баренбойм Г.М., Маленков А.Г. Биологически активные вещества. Новые принципы поиска. М.: Наука, 1986. 364 с.

Баренбойм Г.М., Чиганова М.А., Аксенов А.В. Оценка биологической опасности органических ксенобиотиков // Методы оценки соответствия. 2011. № 7. С. 28–33.

Баренбойм Г.М., Чиганова М.А., Поройков В.В. Оценка биологической опасности органических ксенобиотиков при мониторинге водных объектов (методические проблемы и некоторые пути их решения) // Управ. развитием крупномасшт. систем: Труды IV междунар. конф. ТII. М.: Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, 2010. С. 298–309.

Википедия http://ru.wikipedia.org/wiki/%CE%F0%E3%E0%ED%E8%F7%E5%F1%EA%E8%E5_%E2%E5%F9%E5%F1%F2%E2%E0

Влияние загрязнения окружающей среды на человека. http://www.bestreferat.ru/referat-61791.html
Гераськин С.А., Сарапульцева Е.И., Цаценко Л.В. и др. Биологический контроль окружающей среды: генетический мониторинг: Учеб. пособие для студ. высш. проф. образования. М.: Изд. центр «Академия», 2010. 208 с.
Домашняя страница CAS – http://www.cas.org.
Домашняя страница US EPA – http://www.epa.gov.
Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 752 с.
Дурнев А.Д., Середенин С.Б. Мутагены (скрининг и фармакологическая профилактика воздействий). М.: Медицина, 1998. 328 с.
Навигация в мире органических соединений, 2010. http://shmat-razum.blogspot.com/2010_07_01_archive.html
Чиганова М.А. Лекарства – новая угроза для окружающей среды в XXI в. // Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность: Сб. тр. V Междунар. науч. конф. мол. ученых и талант. студ. ИВП РАН; 23–25 ноября 2011 г. М: ИВП РАН, 2011. С. 152–155.
Barenboim G., Saveka A., Chiganova M. New methods for assessing of ecological risk of individual hydrocarbons in emergency oil spills (in connection with the problem of environmental risk management) // The «Experts Workshop» on Environmental Forensics, Tbilisi, Georgia, 12th-16th September 2011. P. 157–163.
Fatta D., Nikolaou A., Achilleos A., Meric S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater // Trends in Analytical Chemistry. 2007. Vol. 26, 6. P. 515–533.
Filimonov D.A., Poroikov V.V. Probabilistic approach in activity prediction // Chemoinformatics Approaches to Virtual Screening. Cambridge (UK): RSC Publishing, 2008. P. 182–216.
Lagunin A., Zakharov A., Filimonov D., Poroikov V. QSAR Modelling of Rat Acute Toxicity on the Basis of PASS Prediction // Molecular informatics. 2011. 30. P. 241–250.
NSF International Standard //American National Standard for Drinking Water Additives-Drinking water system components — Health effects (NSF/ANSI 61), 2007. – http://www.documents.dgs.ca.gov/bsc/prpsd_chngs/documents/2007/pex/PEX%20EIR%20190%20-%20NSF%20International%202005.pdf
Santos L., Araujo A., Fachini A. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment // Journal of Hazardous Materials. 2010. 175. P. 45–95.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТОКСИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

М.М. Трофимчук
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
ghi5@aaanet.ru

В настоящее время не только в научном сообществе сформировалось понимание того, что рациональное использование водных ресурсов невозможно без учета роли водных экосистем в формировании их качества. Существующие подходы к водным объектам как к источникам водоснабжения, приемникам сточных вод и «водным артериям», источникам рыбопродукции и рекреационным зонам исчерпали себя и порой ставят под вопрос само существование водных объектов как системообразующих элементов структуры более высокого уровня организации – биосферы. Для понимания меры возможности дальнейшей эксплуатации гидросферы, не влекущей необратимых изменений в ее функционировании, как минимум необходимы способы оценки современного состояния водных экосистем как целостных биогеохимических структур, а также критерии их эволюции. Такая постановка вопроса, как показала многолетняя практика, не может быть решена на основе существующих подходов, базирующихся на частных оценках качества воды по гидрохимическим показателям и оценках состояния отдельных биотических структур экосистем – организмов, популяций, сообществ, многообразие которых определяется специфическими условиями окружающей природной среды.

Экосистема представляет собой открытую термодинамическую систему с присущими диссипативным системам закономерностями функционирования, которые, в свою очередь, в значительной мере известны [Гапонов-Грехов, Рабинович, 1981; Зотин, Зотина, 1987; Князева, Курдюмов, 1994; Климонтович, 1996; Моничев, Гелашвили, 2001; Николис, Пригожин, 2008]. Очевидно, что для оценки состояния системы в целом необходимо исследовать обобщенные процессы, осуществляемые системой. В экосистемах таковыми являются фотосинтетическое продуцирование и деструкция органического вещества – процессы, отображающие все многообразие биотических и абиотических компонентов, образующих экосистему, и их взаимодействие.

Ранее было показано, что отношение деструкции к первичной продукции можно рассматривать в качестве меры термодинамической упорядоченности экосистемы, а скорость изменения отношения деструкции к первичной продукции – в качестве термодинамического критерия эволюции состояния экосистемы [Трофимчук, 2009, 2010; Никаноров, Трофимчук, 2010, 2011].

Анализ динамики продукционно-деструкционных процессов в динамическом фазовом пространстве на основе предложенных критериев позволил выявить основные закономерности функционирования экосистем: 1) минимальная плотность фазового пространства ненарушенных экосистем; 2) повышение плотности фазового пространства в ответ на внешние воздействия; 3) переход экосистемы из одного состояния в другое только после бифуркации (т. е. не плавно, а скачкообразно); 4) наличие аттракторов в фазовом пространстве; 5) смещение импактной стационарной области в фазовом пространстве по оси *R/P* [Трофимчук, 2009].

На фоне упомянутых явлений сценарии отклика могут быть различными и определяются состоянием экосистемы в момент воздействия. Когда исходное состояние экосистемы представлено стационарной точкой (рис. 1, в), токсическое воздействие приводит к тому, что точка «раскрывается» в неустойчивый предельный цикл, который смещается в сторону увеличения отношения R к P. Далее следует бифуркация, и после прохождения бифуркации и нестационарного перехода формируется новый предельный цикл. На фазовой плоскости экосистема практически возвращается в состояние, близкое к исходному (рис. 1, г). Если исходным состоянием экосистемы был предельный цикл (рис. 1, а), смещение экосистемы в фазовом пространстве происходило не сразу, а только после второй бифуркации (рис. 1, б).

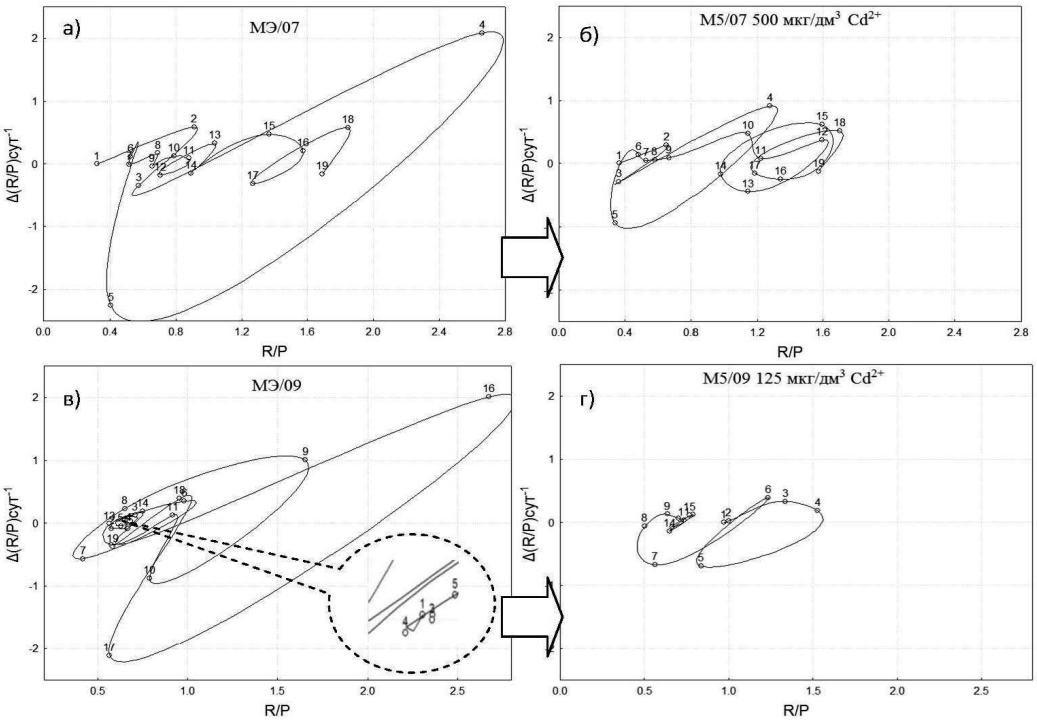


Рис. 1. Реакции экосистем на токсическое воздействие в зависимости от исходного состояния:

а – исходное состояние представлено предельным циклом; в – исходное состояние представлено устойчивой точкой (укрупненный фрагмент фазовой траектории в выноске)

Первая реакция экосистемы на токсическое воздействие заключалась в уплотнении фазового пространства, ограниченного исходным предельным циклом. По-видимому, экосистема в таком состоянии обладает большим запасом устойчивости, и какое-то время ей удается удержаться в этом режиме. После исчерпания этого запаса происходит бифуркация, и экосистема смещается в другую область существования. Физический смысл такого поведения становится понятным, если учесть, что скорость изменения $R/P–\Delta(R/P)\ \Delta t^{-1}$ тождественна диссипативной функции, которая, в свою очередь,

имеет размерность мощности. Понятно, что в точке мощность критически минимальна, т. е. близка к нулю, и сразу после воздействия происходит перестройка структуры экосистемы, которая адаптирует ее к новым условиям. Реструктурированная экосистема обладает возможностью обеспечить необходимую скорость притока энергии – мощности для дальнейшего существования экосистемы и ее эволюции к нормальному состоянию. В состоянии предельного цикла экосистема обладает достаточным запасом мощности, для того чтобы какое-то время сохранять существующую структуру и удерживаться в той же области фазового пространства. После исчерпания этого запаса экосистема перестраивается в новую структуру, соответствующую новым условиям существования, и, соответственно, смещается в другую область фазового пространства.

Устойчивость к малым возбуждениям диссипативных систем, находящихся в состоянии, описываемом предельным циклом, является специфической особенностью этого состояния [Ризниченко, Рубин, 2004].

Абстрагируясь от частностей, зависимость реакции экосистемы от режима функционирования можно связать с потенциальной возможностью экосистемы мобилизовать необходимый уровень мощности для поддержания и сохранения существующей в момент воздействия структуры. Чем ниже уровень мощности экосистемы, тем ниже критический уровень внешнего воздействия. Из этого следует, что сжатие фазового пространства экосистем после воздействия токсикантов снижает ее потенциальные возможности противостоять возмущениям, т. е. делает более уязвимой. Повторное токсическое воздействие на экосистему, когда она находится в угнетенном предыдущими дозами токсиканта состоянии, усиливает негативное влияние токсикантов. Поэтому многократная токсическая нагрузка оказывает более негативный эффект, чем такие же или даже большие дозы токсиканта, но примененные однократно (рис. 2).

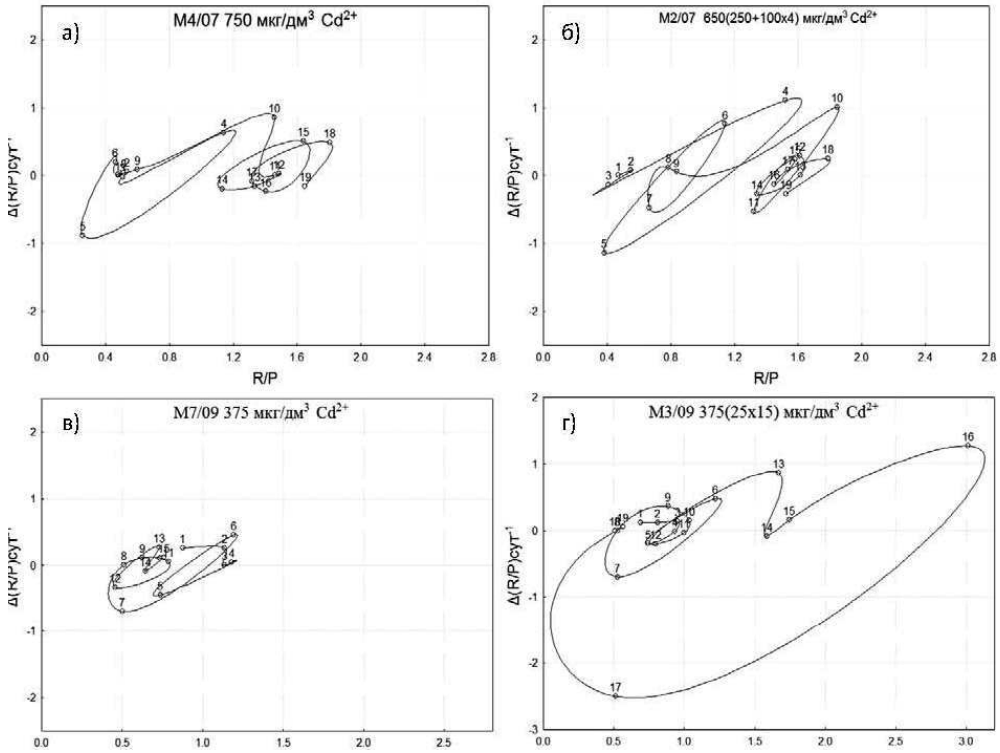


Рис. 2. Зависимость отклика экосистем от режима токсического воздействия эквивалентных суммарных нагрузок:

а, в – шоковые нагрузки; б, г – многократные

Чрезвычайно важным в прикладном аспекте представляется выявление в динамике продукционно-деструкционных процессов точек бифуркации. Известно, что в окрестностях точки бифуркации диссипативные системы предельно чувствительны к изменению управляющих параме-

тров и даже небольшая флуктуация может привести систему к разрушению и непредсказуемым изменениям в ее эволюции [Розенберг и др., 2000]. Из этого можно сделать вывод, что даже незначительные негативные воздействия на водные экосистемы в этот период могут привести к катастрофическим последствиям.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакция экосистем на загрязнение существенно зависит от их состояния в момент внешнего воздействия. Соответственно на порядки могут различаться допустимые токсические нагрузки в разные периоды существования экосистем. Эксплуатация водных объектов без учета состояния (особенностей режима функционирования) экосистем может иметь непредсказуемые негативные последствия. В то же время знание закономерностей функционирования водных экосистем позволяет организовать более щадящий режим сброса сточных вод даже при неизменности суммарной нагрузки.

«Если же природе, в качестве сущностной характеристики, присуща нестабильность, то человек просто обязан более осторожно и деликатно относиться к окружающему его миру, – хотя бы из-за неспособности однозначно предсказывать то, что произойдет в будущем» [Пригожин, 1991].

Литература

Гапонов-Грехов А.В., Рабинович М.И. Хаотическая динамика простых систем // Природа. 1981. № 2. С. 54–65.

Зотин А.И., Зотина Р.С. Термодинамические критерии устойчивости и надежности биологических систем и процессов развития // Надежность и гомеостаз биологических систем. Киев: Наукова думка, 1987. С. 26–34.

Климонтович Ю.Л. Введение в физику открытых систем // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 8. С. 109–116.

Князева Е.Н., Курдюмов С.П. Законы эволюции и самоорганизации сложных систем. М.: Наука, 1994. 240 с.

Моничев А.Я., Гелашвили Д.Б. Энтропия и информация: экологический аспект // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Биология. 2001. Вып. 1(2). С. 52–59.

Никаноров А.М., Трофимчук М.М. Особенности термодинамики внутриводоемных процессов в пресноводных экосистемах при антропогенном воздействии // Доклады РАН. 2010. Т. 433, № 2. С. 254–256.

Никаноров А.М., Трофимчук М.М. Термодинамика внутриводоемных процессов в пресноводных экосистемах при антропогенном воздействии // Водные ресурсы. 2011. Т. 38, № 4. С. 454–463.

Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 352 с.

Пригожин И. Философия нестабильности // Вопросы философии. 1991. № 6. С. 46–57.

Ризниченко Г.Ю., Рубин А.Б. Биофизическая динамика продукционных процессов. Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 464 с.

Розенберг Г.С., Мозговой Д.П., Гелашвили Д.Б. Экология. Элементы теоретических конструкций современной экологии. Самара: Самарский научный центр РАН, 2000. 396 с.

Трофимчук М.М. Термодинамический подход к оценке состояния экосистем // Материалы научно-практической конф. «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Ростов-на-Дону, 2009. Ч. 2. С. 98–102.

Трофимчук М.М. Термодинамический критерий эволюции состояния экосистем // Материалы XXXVII конф. «Математическое моделирование в проблемах рационального природопользования». Ростов-на-Дону, 2009. С. 65–66.

Трофимчук М.М. Особенности термодинамики водных экосистем в натурном эксперименте // Материалы науч. конф. (с международным участием) «Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод». Ростов-на-Дону, 2010. С. 53–60.

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ БЕНТОСНЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СОЛЕНОСТИ

Л.М. Кондратьева, О.Ю. Стукова, А.Г. Жуков

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск

e-mail: kondrlm@rambler.ru

Проблема евтрофирования водных экосистем в результате хозяйственной деятельности привлекает внимание исследователей многие годы. Особое внимание отводится органическим веществам, поступающим из различных источников, которые условно разделены на природные и антропогенные. Независимо от их происхождения органические вещества подвергаются микробиологической транс-

формации и деструкции с разной скоростью в зависимости от строения их молекул или биодоступности. Самым распространенным видом загрязнителей гидросферы являются нефтяные углеводороды.

Крупные и широко известные события, связанные с углеводородным загрязнением, произошли после разлива нефти с танкера «Prestige» (Испания, 2002); в Керченском заливе (Россия, 2008) и после техногенной аварии в Мексиканском заливе (США, 2010). Первая оценка последствий нефтяных разливов чаще всего проводится по визуальным показателям: распространение нефтяного пятна, гибель гидробионтов и загрязнение прибрежных пляжей.

Несмотря на то что хорошо изучены распределение углеводородов в водной среде, их физико-химические и токсикологические свойства, остается еще много вопросов, связанных с экологическими рисками. При прогнозе последствий нефтяных разливов особое значение имеет методологический подход, который должен учитывать пространственные и временные масштабы последствий.

Фиксируемые в первые дни и недели последствия разлива нефти связаны с реальным экологическим риском. Однако большое значение для функционирования экосистем имеют потенциальные экологические риски, которые проявляются через несколько лет на клеточном, организменном и популяционном уровне у различных групп гидробионтов. В связи с этим особое значение приобретают исследования механизмов трансформации стойких углеводородов, входящих в состав нефти, in situ на биогеохимических барьерах: вода – берег, вода – дно, а также в зоне смешения морских и пресных вод [Кондратьева, 2005].

Принято считать, что растворимость компонентов нефти не превышает 0,01 %, а токсикологические эффекты вызывают именно растворенные продукты – предельные углеводороды, нафтеновые кислоты, фенолы. Однако среди компонентов, входящих в состав сырой нефти, особого внимания заслуживают гидрофобные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). В результате их длительной трансформации образуются растворимые в воде ароматические соединения различного уровня токсичности, вызывающие долговременные экологические последствия для биологического разнообразия водных и прибрежных наземных экосистем. Например, после аварийного разлива нефти у испанских берегов в воде были зарегистрированы 30 представителей ПАУ, а спустя 2 года в донных отложениях по-прежнему присутствовали продукты их разложения, в том числе нафталин и его метилированные производные [Grueiro-Noche et al., 2010].

Исследования изменения состояния водных экосистем под влиянием нефтяного загрязнения нуждаются в разработке дополнительных методов оценки последствий и прогнозных сценариев возможного вторичного загрязнения в результате длительной трансформации углеводородов различного строения.

Этого можно достичь путем экспериментального моделирования процессов трансформации сырой нефти и ПАУ при участии микроорганизмов-деструкторов из различных местообитаний.

Цель исследований состояла в определении продуктов трансформации сырой нефти при участии бентосных микробных комплексов, развивающихся при различном режиме солености.

Объекты и методы исследования. В наших исследованиях использованы образцы донных отложений, которые были отобраны в марте 2008 г. сотрудниками Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН на различных участках Амурского лимана согласно распределению стока р. Амур в южном направлении. Это связано с сезонной спецификой поступления органических веществ в Дальневосточные моря. Так, в зимний период 3/4 речного стока р. Амур перераспределяется в южном направлении, а 1/4 поступает в северном направлении [Дударев и др., 2000]. В связи с изменением гидрологического режима (скорости течения) и градиента солености происходит осаждение в донные отложения органических веществ различного строения и происхождения, в том числе ароматических углеводородов, отличающихся по своей гидрофобности и степени растворимости в воде. Исследование этих зон имеет большое значение для оценки характера загрязнения и потенциальных возможностей бентосных микробных комплексов, которые играют решающую роль в процессах самоочищения природных вод на биогеохимическом барьере река – лиман – море.

Культивирование бентосных микроорганизмов проводили в жидкой питательной среде следующего состава, г/л: KH_2PO_4 – 1,33; K_2HPO_4 – 2,67; NH_4Cl – 1,0; Na_2SO_4 – 2,0; KNO_3 – 2,0; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – следы, $MgSO_4 \cdot H_2O$ – 0,1. Инокулят для эксперимента готовили из расчета 1 г сырой навести донных

отложений на 100 мл дистиллированной воды, встряхивали на шейкере в течение 20 минут. Затем 1 мл инокулята вносили в пробирки, содержащие 20 мл стерильной питательной среды с предварительно внесенными источниками углерода.

Активность бентосных сообществ определяли по отношению к различным ароматическим углеводородам. Бензол, ксилол и нефть вносили по 0,1 мл в стерильных условиях в горячую минеральную среду. Фенол в виде 1 % раствора и растворимую фракцию нефти (РФН) вносили по 1 мл. Для оценки влияния солености на интенсивность трансформации нефти в среду для культивирования добавляли 1 и 3 % NaCl.

Анализ активности бентосных микробоценозов на различных субстратах оценивали фотометрически по изменению оптической плотности (ОП) культуральной жидкости при длине волны 490 нм (фотометр КФК-3-01) на 30, 45 и 55 сутки. Все микробиологические анализы выполнены в трех повторах. Определение продуктов микробиологической трансформации нефти (алкилбензолов и других летучих органических веществ) в культуральной жидкости проводили на 55 сутки методом газовой хроматографии согласно международному стандарту ИСО 11423-1 на хроматографе Shimadzu GC-2010.

Результаты и их обсуждение. Предварительные исследования активности бентосных микробных сообществ из различных местообитаний по отношению к летучим ароматическим углеводородам показали, что наиболее активное потребление фенола, бензола, толуола, ксилола и водорастворимых фракций нефти происходило на станции, расположенной на юге Амурского лимана, севернее мыса Лазарева. Метилированные производные бензола (ксилол и толуол) наиболее активно использовались для накопления биомассы бактериобентоса, выделенного из проб донных отложений, отобранных в районе с. Пронге.

Развитие микроорганизмов в присутствии нефти происходило как за счет ее водорастворимых компонентов в толще питательной среды, так и непосредственно на нижней поверхности нефтяной пленки. Активное разложение высокомолекулярных углеводородов сопровождалось разрыхлением нефтяной пленки и постепенным ее исчезновением. В отдельных случаях наблюдали изменение цветности водной среды.

Проведенные исследования показали, что характер разложения нефти при участии микробных комплексов зависит от сочетания абиотических факторов (температура и соленость) и биотических факторов (структура и активность бактериобентоса, которые обусловлены его местообитанием).

При трансформации нефти в культуральной жидкости были определены различные летучие органические соединения, которые были представлены остаточным содержанием исходных углеводородов нефти и продуктами метаболизма микроорганизмов. Присутствие разных концентраций NaCl оказывало существенное влияние на качественный состав идентифицированных углеводородов (табл. 1).

Так, бактериобентос из устьевой зоны р. Амур по визуальным признакам наиболее активно разрушал нефтяную пленку при 1 % NaCl. При этом происходило качественное изменение состава летучих соединений. Через 55 суток полностью потреблялись метанол, этилацетат, изопропанол, бутанол и *p*-ксилол. Существенно снижались концентрации изопропилбензола, *m*-ксилола и *o*-ксилола. Однако по-прежнему в культуральной жидкости присутствовали различные метилированные производные бензола. Доминирующим компонентом выступал гексан. При увеличении концентрации соли процессы трансформации нефтяной пленки замедлялись, и это отражалось на общем составе летучих продуктов. Высокими оставались концентрации *o*-ксилола и бутанола, и в 2,5 раза увеличивалось содержание ацетона. Интенсивность трансформации углеводородов при увеличении концентрации соли снижалась как по показателям уменьшения концентрации водорастворимых ингредиентов, так и по характеру разложения нефтяной пленки.

Бентосные микробные комплексы, адаптированные к морским местообитаниям (юг Амурского лимана), визуально проявляли максимальную активность при 3 % NaCl, активно трансформировали нефть до мелких хлопьев и накапливали слизистую биомассу. Хотя суммарное содержание водорастворимых компонентов в культуральной жидкости было выше, чем при 1 % соли. При низкой концентрации соли происходило изменение цветности культуральной жидкости до бурого цвета, а рост бактериальных клеток происходил в основном в прикрепленном состоянии. Наиболее активную ути-

лизацию растворимых углеводородов осуществляли бактериальные клетки, проявляющие адгезивную способность к стеклу. В наших исследованиях при трансформации нафталина и фенантрена микробными комплексами Амурского лимана также было отмечено увеличение цветности культуральной жидкости [Кондратьева, Стукова, 2008]. Можно предположить, что при трансформации нефти изменение цветности водной среды также было обусловлено образованием цветных интермедиатов при деструкции полициклических ароматических углеводородов, входящих в состав нефти.

Таблица 1

Влияние NaCl на качественный состав продуктов трансформации нефти при развитии бактериобентоса из различных местообитаний

Компонент, мг/ л	Контроль	Станция10 (устье р. Амур)		Станция 6 (напротив с. Пронге)	
		1 % NaCl	3 % NaCl	1 % NaCl	3 % NaCl
Ацетон	0,0145	0,0056	0,0366	nd	0,0057
Этилацетат	0,0177	nd	nd	nd	nd
Изопропанол	0,0522	nd	nd	nd	nd
Бутилацетат	0,0605	0,0053	0,0049	0,0031	0,0010
Этилбензол	0,1418	0,0003	0,0174	0,0009	0,0027
p-ксилол	0,3061	nd	0,0608	0,0019	0,0115
Бутанол	1,1657	nd	0,1177	0,0038	0,0202
m-ксилол	0,2962	0,0085	0,0708	0,0066	0,0179
Изопропилбензол	0,1549	0,0017	0,0098	0,0025	0,0093
o-ксилол	1,7790	0,0025	0,7073	0,0154	0,0382
Гексан	nd	0,0707	0,0415	0,0508	0,0298
Метанол	0,9585	nd	nd	nd	nd
Бензол	nd	nd	nd	nd	0,0006
Толуол	nd	0,0011	0,0003	nd	0,0006

Примечание. nd – не идентифицированы.

Было отмечено, что при 1 % NaCl по сравнению с 3 % NaCl происходило более полное потребление *p*- и *m*-ксилолов и бутанола. При этом в КЖ в зависимости от режима солености накапливались разные концентрации гексана и толуола, которые можно отнести к продуктам трансформации других углеводородов нефти, так как они отсутствовали в контрольной среде. Этилацетат, изопропанол и метанол, содержащиеся в нефти, в первую очередь разлагались бентосными микробоценозами независимо от режима солености и их местообитания.

Проведенные исследования активности бентосных микробных комплексов из различных местообитаний показали, что в устьевой зоне р. Амур существуют предпосылки для максимального накопления метилированных производных бензола, особенно при смене режима солености во время приливов и отливов (табл. 2). Причем это характерно для зоны основного распределения речного стока, где происходит седиментации углеводородов (станции в приустьевой зоне лимана – северный и южный фарватеры). Самые высокие концентрации среди летучих углеводородов были характерны для *o*-ксилола, содержание которого изменялось в зависимости от режима солености в значительных пределах. Так при участии бентосных микроорганизмов из проб донных отложений, отобранных в устье р. Амур, концентрация *o*-ксилола существенно возрастала при 3 % NaCl до 0,707 мг/л (при 1 % NaCl его концентрация составляла 0,0025 мг/л). В то же время при трансформации нефти бактериобентосом со станции 14 (южный фарватер) высокие концентрации *o*-ксилола накапливались при низком уровне солености (до 0,6857 мг/л). Можно предположить, что образование метилированных производных бензола происходит при неблагоприятном режиме солености для конкретного микробного сообщества. Это вполне обоснованно, так как при разных режимах солености в результате длительного культивирования происходит изменение структуры микробных комплексов и, соответственно, механизмов трансформации ароматических углеводородов.

Таблица 2

Влияние режима солености на содержание диметилбензолов (мг/л) в культуральной среде при трансформации нефти бентосными сообществами

№ станции	Концентрация NaCl, %	*p*-ксилол	*m*-ксилол	*o*-ксилол	Сумма
4 (напротив м. Лазарева)	1	0,0215	0,0484	0,0514	0,1213
	3	0,0061	0,0060	0,0277	0,0398
6 (напротив с. Пронге)	1	0,0019	0,0066	0,0154	0,0239
	3	0,0115	0,0179	0,0382	0,0676
10 (устьевая зона р. Амур)	1	nd	0,0085	0,0025	0,011
	3	0,0608	0,0708	0,7073	0,8389
11 (северный фарватер)	1	0,0336	0,0429	0,3899	0,4664
	3	0,0424	0,0533	0,1729	0,2686
14 (южный фарватер)	1	0,0561	0,0607	0,6857	0,8025
	3	0,0971	0,1120	0,1721	0,3812

Примечание. nd – не идентифицированы.

Ранее нами было показано [Кондратьева и др., 2011], что в зонах с хроническим загрязнением воды и донных отложений полициклическими ароматическими углеводородами различного строения при их деструкции могут образовываться вторичный бутанол, изопропилбензол и метилированные производные бензола, которые часто идентифицируются как ингредиенты промышленных сточных вод. Проведенные исследования продуктов трансформации нефти, которые могут образовываться при участии бентосных микробных комплексов, показали, что целый ряд ароматических углеводородов, аналогов компонентов сточных вод, могут иметь микробиологическое происхождение и накапливаться в водной среде.

При прогнозировании последствий загрязнения нефтью водных экосистем необходимо учитывать различные механизмы ее трансформации в водной среде и донных отложениях. В зоне смешения морских и пресных вод ведущим фактором, контролирующим процессы самоочищения, может выступать режим солености, который влияет не только на растворимость ароматических углеводородов, условия их седиментации, но и на активность микробных комплексов, участвующих в трансформации и деструкции этих поллютантов. Длительность процессов трансформации стойких ароматических углеводорода предполагает пролонгирование экологических рисков в пространстве и во времени. Например, в наших исследованиях при разрушении нефтяной пленки в течение 55 суток при температуре 23 °С в водной среде накапливались ацетон, бутилацетат, бензол и метилбензол.

Аддитивные эффекты от суммарного влияния ароматических соединений, в том числе метилированных производных бензола, на водные биоценозы в настоящее время недостаточно изучены. Поэтому загрязнение прибрежных морских акваторий во время разливов нефти сопряжено с экологическими рисками, обусловленными поступлением алкилбензолов в водную среду после длительной деструкции тяжелых фракций нефти, осевших на дне. Эти интермедиаты могут вызывать вторичное загрязнение среды обитания различных групп гидробионтов и выступать факторами риска для рыб, моллюсков, морских животных и птиц.

Литература

Дударев О.В., Боцул А.И., Аникеев В.В. и др. Современное осадконакопление в эстуарии р. Амур // Тихоокеанская геология. 2000. № 13. С. 30–43.

Кондратьева Л.М. Экологический риск загрязнения водных экосистем. Владивосток: Дальнаука, 2005. 299 с.

Кондратьева Л.М. Самоочищение Амурского лимана от стойких углеводородов, поступающих с речным стоком // Комплексные исследования природной среды в бассейне реки Амур. Материалы межрегион. науч. конф. Хабаровск, 6–9 октября 2009 г. III Дружининские чтения. Кн. 1. Хабаровск: ДВО РАН, 2009. С. 87–90.

Кондратьева Л.М., Стукова О.Ю. Биоиндикация загрязнения эстуария реки Амур полиароматическими углеводородами // Гидробиологический журнал. 2008. № 5. С. 54–68.

Кондратьева Л.М., Морозова О.Ю., Жукова О.В., Рапопорт В.Л. Влияние солености на микробиологическую трансформацию нафталина и фенантрена // Микроорганизмы и вирусы в водных экосистемах: Материалы 3-го Байкальского Микробиологического Симпозиума с междунар. участием (Иркутск 3–8 октября 2011 г.). Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2011. С. 59–61.

Grueiro-Noche G., Andrade J.M., Muniategui-Lorenzo S. et al. 3-Way pattern-recognition of PAHs from Galicia (NW Spain) seawater samples after the Prestige's wreck // Environmental Pollution. 2010. Vol. 158. P. 207–214.

РАЗВИТИЕ ПЛАНКТОННЫХ СООБЩЕСТВ И ИХ РОЛЬ В ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ СРЕДИ ГИДРОФИТОВ

С.А. Курбатова, Н.А. Лаптева
Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок
e-mail: kurb@ibiw.yaroslavl.ru

Высшие водные растения влияют на функционирование планктонных организмов. С одной стороны, гидрофиты конкурируют с фитопланктоном и бактериями за биогены, снижая их продукцию. С другой − выделение в воду прижизненных метаболитов и веществ, образуемых при отмирании и разложении растений, ведет к увеличению содержания легкоусвояемого органического вещества (ЛОВ), что сказывается на скорости деструкции.

Проведены две серии опытов с использованием экспериментальных экосистем, в которых исследовали влияние водных растений различных экологических групп (погруженные, плавающие), разной плотности, а также различающихся по способу питания (типичные автотрофы и «хищные»), на структуру и функционирование планктона.

Экспериментальные экосистемы создавали в полевых условиях в квадратных пластиковых лотках со сторонами 1 м, которые для предотвращения резких суточных колебаний температур помещали в заполненный водой бетонный бассейн. В лотки до уровня 0,3 м заливали речную воду, отфильтрованную через сеть с ячеей 76 мкм, задерживающей зоопланктон. Общий объем воды составлял в каждом лотке 300 л. Фитопланктон и микроорганизмы в экспериментальные экосистемы попадали с водой, а зоопланктон предварительно отлавливали из прудов и концентрировали в одной емкости. Затем в примерно равном количестве распределяли в опытные лотки. Для адаптации зоопланктона к условиям эксперимента отводили неделю, затем в лотки помещали растения. Каждый вариант опыта выполняли в трех повторностях. Контролем служили лотки без гидрофитов.

Эксперименты проходили летом в период активной вегетации растений. В первом опыте (19.06.07–18.09.07) исследовали влияние погруженных неукореняющихся гидрофитов роголистника *Ceratophyllum demersum* L. и «хищной» пузырчатки *Utricularia vulgaris* L. Их плотность составляла по 300 г на лоток (1 г сырой массы/л). Во втором эксперименте (2.07.08–2.09.08) в лотки размещали погруженные *C. demersum* и элодею *Elodea canadensis* Michx. по 1000 г сырой массы на лоток (3,3 г/л) и плавающий на поверхности водокрас *Hydrocharis morsus-ranae* L. – по 250 розеток (400 г на лоток, 1,3 г/л).

Поверхность лотков затягивали сеткой, чтобы исключить попадание насекомых, моллюсков, опада с деревьев и на 1/3 закрывали тканью для создания тени и предотвращения чрезмерной инсоляции гидрофитов, обитающих в природе, как правило, под ряской или в тени воздушно-водных растений. Ежедневно в утренние часы (9^{00}–10^{00}) регистрировали показатели температуры и pH. Еженедельно определяли содержание O_2, концентрации основных катионов (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}), гидрокарбонатов, общую минерализацию, $БПК_5$ [Алекин и др., 1973]. Одновременно отбирали пробы для анализа структурно-функциональных характеристик бактерий, фито- и зоопланктона. Общую численность бактерий (ОЧБ) определяли с использованием метода эпифлуоресцентной микроскопии с флуорохромом Дафи [Porter, Feig, 1980]. Биомассу бактерий рассчитывали исходя из численности и средних размеров клеток. Удельный вес бактерий принимали за единицу. Определяли скорость гетеротрофной ассимиляции $^{14}CO_2$ бактериями, и по ее значениям рассчитывали бактериальную продукцию. Первичную продукцию и деструкцию ОВ изучали по изменению кислорода в темных и светлых склянках

в течение суток [Кузнецов, Дубинина, 1989]. Содержание хлорофилла «а» измеряли спектрофотометрическим методом [Определение…, 1982]. Зоопланктон отбирали пробоотборником на 0,5 л в шести точках лотка и фиксировали в 4 %-м формалине. Пробы обрабатывали, пользуясь общепринятыми гидробиологическими методами. Рассчитывали средние по повторностям величины, стандартные отклонения и доверительные интервалы. Связь между определяемыми параметрами оценивали с помощью коэффициента ранговой корреляции Спирмена.

В первом эксперименте концентрация в воде гидрокарбонатов была максимальной в первую неделю опыта и составила 35 мг/л в контроле и 32–33 мг/л в экосистемах с гидрофитами. Затем происходило постепенное ее снижение до 23 мг/л в контроле, до 19 мг/л с *Ceratophyllum* и до 21 мг/л с *Utricularia*. Установленную в контрольных экосистемах прямую связь между концентрацией гидрокарбонатов и содержанием в воде хлорофилла «а» ($r = 0,79$, $p = 0,02$) не отмечали в лотках с гидрофитами. Количество гидрокарбонатов в экосистемах с роголистником было ниже контрольного весь период наблюдений, что свидетельствует об активном их потреблении растениями. С пузырчаткой содержание гидрокарбонатов в период максимального прогрева воды (июль – середина августа) было, как правило, выше контрольного (25–29 мг/л), возможно из-за того, что для своего фотосинтеза это растение использует только растворенный CO_2, а не HCO_3^- [Adamec, 1997].

При отсутствии гидрофитов средняя величина БПК$_5$ составила 2,1 мгO_2/л, изменяясь от 1,1 до 2,9 мгO_2/л. В экосистемах с роголистником среднее БПК$_5$ было также 2,1 мгO_2/л, но его значения подвергались меньшим, чем в контроле, колебаниям (1,7−2,5 мгO_2/л), что, вероятно, объясняется стабильным выделением растениями ЛОВ. С *Utricularia* БПК$_5$ менялось от 0,7 до 2,7 мг O_2/л (среднее 1,8 мг O_2/л).

Содержание хлорофилла «а» было близко во всех микрокосмах. В контроле и с роголистником оно составило 1,71 мкг/л, с пузырчаткой – 1,98 мкг/л. В лотках с роголистником превышение контрольных значений регистрировали в период с 24.07.07 по 21.08.07. Очевидно, это связано со сменой доминирующих форм водорослей. Известно, что в присутствии *C. demersum* подавляется развитие сине-зеленых водорослей, в то же время угнетения зеленых не происходит [Hu, Hong, 2008].

Первичная продукция фитопланктона с конца июня до конца июля в контроле колебалась в пределах 0,4–0,6 мгO_2/(л·сутки). Менее активно в этот период фотосинтез фитопланктона протекал в экосистемах с пузырчаткой 0,3–0,4 мгO_2/(л·сутки). В фитоценозах роголистника он изменялся в более широких пределах 0,1–0,8 мгO_2/(л·сутки). В первой декаде августа во всех вариантах регистрировали пик фотосинтеза фитопланктона (1,2–1,4 мгO_2/(л·сутки)). Различия в большинстве случаев были недостоверны. Средняя за опыт первичная продукция фитопланктона была одинаковой во всех вариантах (0,5 мгO_2/(л·сутки)).

Кривая динамики численности бактериопланктона носила пилообразный характер, с большими пиками в присутствии растений. С конца июля до середины августа численность бактерий в лотках с гидрофитами достигала 3–5,3 млн кл./мл, превышая контроль в 1,4–1,6 раза. В контроле и с роголистником наблюдали значительную корреляцию ОЧБ с численностью зоопланктона ($r = 0,87$ и 0,98, соответственно, при $p < 0,01$). В целом динамика микроорганизмов в экспериментальных экосистемах с растениями аналогична наблюдаемой в зоне зарослей водоемов [Лаптева, Рыбакова, 2007].

Темновая ассимиляция углекислоты гетеротрофными бактериями была наибольшей в начале опыта (3,7–4,5 мкгС/(л·сутки)). В экосистемах с растениями ее значения были выше, чем в контроле. С гидрофитами в первой декаде августа отмечали второй пик. В последующем активность бактерий возрастала в контроле и снижалась в экосистемах с растениями. В среднем за сезон темновая ассимиляция во всех вариантах составила 2,7–3,0 мкгС/(л·сутки). Бактериальная продукция была в среднем 43–54 мкгС/(л·сутки).

Наибольшая активность гидрофитов по продуцированию и выделению в среду ЛОВ и других значимых для развития гидробионтов соединений, очевидно, проявляется в период с середины июля до середины августа, когда численность и биомасса бактерий, а также их функциональные характеристики достигают максимальных за вегетационный сезон величин и значительно превосходят эти показатели в подобных условиях при отсутствии растений.

Численность зоопланктона в экспериментальных экосистемах с роголистником превышала контрольную до конца августа. Общая биомасса зоопланктона (в среднем 0,92 мг/л) была сопостави-

ма с контрольными значениями (0,97 мг/л). В экосистемах с *U. vulgaris* численность и биомасса (0,61 мг/л) зоопланктона были ниже контрольных. В присутствии растений через месяц от начала эксперимента увеличилась доля коловраток, происходило увеличение численности видов сем. Chydoridae. Изменялась динамика численности доминирующего в контроле рачка *Daphnia longispina* O.F. Müller. С пузырчаткой количество дафний быстро уменьшалось, несмотря на отсутствие этих рачков в ловушках растений. А с роголистником отмечали период повышения численности *D. longispina* на фоне возрастания в сравнении с контролем содержания хлорофилла в воде.

Величины деструкции органического вещества варьировали в течение сезона, изменяясь от 0,2 мгO_2/(л·сутки) до 1,2 мгO_2/(л·сутки). Сезонный ход деструкции в экосистемах с роголистником совпадал с контролем, а уровень деструкции в присутствии пузырчатки был ниже, но наиболее высокие пики деструкции по срокам совпадали с контрольными. В среднем за сезон с гидрофитами распаду подвергалось 30–36 % ЛОВ, в контроле – 28 %. Отношение первичной продукции к деструкции органического вещества в период максимальных их величин было равно 1,2–1,3, что свидетельствует о сбалансированности этих процессов в экосистемах.

Во втором эксперименте минимальное количество бактерий отмечали в начале опыта: в экосистемах без растений ~0,5 млн кл./мл, с растениями 0,8–1 млн кл./мл. Через 2 недели опыта численность бактерий в контроле и в варианте с роголистником достигла 2 млн кл./мл, в присутствии элодеи и водокраса она оставалась на уровне 1 млн кл./мл. Численность бактерий в лотках с элодеей была ниже контрольной на протяжении всего опыта. Лишь в конце лета она увеличилась до 2 млн кл./мл и ее значения, оставаясь ниже, приблизились к контрольным. В присутствии водокраса развитие бактерий было скачкообразным. Отмечали три пика в динамике ОЧБ. Первый в конце июля достигал 3,3 млн кл./мл, что выше контроля в 3 раза. Затем произошел спад численности до 0,8 млн кл./мл. Рост ОЧБ вновь зафиксирован в конце второй декады августа (2,1 млн кл./ мл) с максимумом в начале сентября (3,5 млн кл./мл). В экспериментальных экосистемах с роголистником первый подъем ОЧБ до 1,9 млн кл./мл был растянут с середины до конца июля, второй (2,9 млн кл./мл) отмечали в конце августа – начале сентября. Биомасса бактерий следовала динамике их численности. Ее величины варьировали от 0,03–0,08 мг/л в начале опыта и в первой декаде августа до 0,1–0,4 мг/л во вторую и третью декады июля и августа. Наименьшие значения биомассы бактерий были характерны для экосистем с элодеей (0,06–0,16 мг/л). В контроле максимальную биомассу 0,22 мг/л наблюдали в середине июля, а с водокрасом и роголистником значительное повышение биомассы (до 0,28 мг/л) происходило в конце августа – начале сентября.

Через 7 суток опыта активность гетеротрофных бактерий была наименьшей в вариантах с элодеей и в контроле (1,2 и 1,9 мкгС/(л·сутки), соответственно), наибольшей – с водокрасом (3,7 мкгС/(л·сутки)) и с роголистником (3,4 мкгС/(л·сутки)). В последующие сроки в экосистемах с водокрасом и элодеей в среднем ассимилировалось 1,4 мкгС/(л·сутки), в присутствии роголистника − 1,8 мкгС/(л·сутки), в контроле − 2,5 мкгС/(л·сутки).

Бактериальная продукция была невелика и значительно варьировала в течение опыта. Через неделю она была максимальной в экосистемах с водокрасом и роголистником (62–56 мкгС/(л·сутки)), меньшей – с элодеей и в контроле (20–30 мкгС/(л·сутки)). Со второй декады августа и до начала сентября величины бактериальной продукции во всех экспериментальных экосистемах с растениями были в 2 раза ниже контрольных. В среднем за период наблюдений бактериальная продукция в лотках с водокрасом была снижена на 32 % по сравнению с контролем, с роголистником – на 20 %, с элодеей – на 42 %.

Концентрация хлорофилла спустя неделю от начала эксперимента во всех вариантах с гидрофитами снизилась. Средние показатели за период наблюдений составили в контроле 4,5 мкг/л, с водокрасом – 1,9 мкг/л, с элодеей – 1,1 мкг/л, с роголистником – 1,4 мкг/л. В экспериментальных экосистемах с растениями прослеживалась корреляционная зависимость концентрации хлорофилла от содержания отдельных катионов и общей минерализации воды.

В контроле дважды происходил подъем величин фотосинтеза фитопланктона. В начале опыта фотосинтез составил 1,27 мгO_2/(л·сутки), в третей декаде июля – 1,1 мгO_2/(л·сутки), затем до конца эксперимента не превышал 0,5 мг O_2/(л·сут) с минимумом в начале августа. В присутствии растений фотосинтез фитопланктона, как правило, протекал с более низкой, чем в контроле, скоростью. В

среднем фотосинтез был максимальным в контрольных экосистемах (0,64 мгO_2/(л·сутки)), минимальным – с элодеей (0,2 мгO_2/(л·сутки). Плавающие листья водокраса создавали тень для фитопланктона, снижая фотосинтез водорослей [Dvořák, 1987]. Средняя за опыт скорость фотосинтеза (0,47 мгO_2/(л·сутки) и концентрация хлорофилла в лотках с водокрасом были ниже, чем в контроле. С роголистником средняя величина фотосинтеза составила 0,32 мгO_2/(л·сутки).

Изначально зоопланктон всех вариантов включал хищную каляниду *Heterocope saliens* Lilljeborg. Этот рачок в период своего доминирования определял обилие других видов и низкую численность зоопланктона в целом. После исчезновения *H. saliens* из сообщества численность зоопланктона начинала увеличиваться. В контроле она возрастала за счет мелкоразмерных организмов: науплиусов Copepoda и хидорид. Биомасса зоопланктона составляла 0,18–0,44 мг/л. В экспериментальных экосистемах с водокрасом небольшая численность оставалась на протяжении всего опыта. Биомасса изменялась в пределах 0,09–0,58 мг/л. Доминировали ювенильные Cyclopoida. Отмечали более высокую численность коловраток. Для экосистем с погруженными растениями было характерно развитие обычных для литорали и зарослей водных растений Copepoda. Как с роголистником, так и с элодеей количество Cladocera было выше, чем в контроле и с водокрасом. В присутствии роголистника численность и биомасса коловраток превышали контрольные значения первые 7 недель опыта. Биомасса зоопланктона среди роголистника составляла от 0,43 до 1,17 мг/л. В лотках с элодеей многочисленнее, чем в других вариантах опыта, были крупноразмерные Cladocera. Наибольших величин по сравнению с другими вариантами достигала биомасса зоопланктона (0,59–2,00 мг/л). Коловратки в экспериментальных экосистемах с элодеей развивались слабо.

В экосистемах с растениями $БПК_5$ в течение первой недели эксперимента превышало контрольные значения, затем снизилось. Это происходило одновременно с падением концентрации хлорофилла и, вероятно, связано с уменьшением продуцирования ЛОВ фитопланктоном. Прямая зависимость $БПК_5$ от содержания хлорофилла «а» ($r = 0,72$, $p < 0,05$) установлена в лотках с водокрасом. В лотках с роголистником отмечали увеличение $БПК_5$ к концу эксперимента (со второй половины августа), что совпадало по времени с накоплением отмерших листьев и стеблей и увеличением численности и биомассы бактерий.

Максимальная скорость деструкции ОВ через неделю опыта в лотках с водокрасом составляла 1,73 мг O_2/(л·сутки), в присутствии элодеи – 1,5 мгO_2/(л·сутки), с роголистником – 0,47 мгO_2/л·сутки), в контроле – 1,16 мгO_2/(л·сутки). Далее в середине июля наблюдали снижение скорости деструкции в вариантах с водокрасом (до 0,28 мгO_2/(л·сутки)) и с элодеей (до 0,13 мгO_2/(л·сутки)), чуть позже, в последней декаде июля, – в присутствии роголистника (до 0,13 мгO_2/(л·сутки)). В контроле в этот период скорость распада ОВ составляла 0,43–0,63 мгO_2/(л·сутки), а ее снижение происходило в период с конца июля до второй декады августа (0,23 мг O_2/(л·сутки)), затем в конце августа скорость вновь увеличилась (0,67 мгO_2/(л·сутки)). В начале сентября при снижении температуры воды скорость деструкции ОВ существенно уменьшилась. Наиболее неравномерно деструкция ОВ протекала в экспериментальных экосистемах с водокрасом и элодеей. Изменение ее величин варьировало в пределах 0,09–1,73 мгO_2/(л·сутки) и 0–1,5 мгO_2/(л·сутки), соответственно. В вариантах с роголистником изменение деструкции было плавным, и скорость распада ОВ приближалась к контрольным значениям. Скорость деструкционных процессов определялась абиотическими и биотическими факторами среды. В контроле деструкция ОВ коррелировала с биомассой зоопланктона ($r = 0,71$, $p = 0,02$) и одновременно с концентрациями катионов K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} ($r = 0,66–0,76$, $p < 0,05$). Последняя зависимость, вероятно, обусловлена опосредованно через связь функциональной активности деструкторов с минеральным составом среды. В лотках с водокрасом и роголистником скорость деструкции напрямую связана с активностью водорослей, т. е. с величиной фотосинтеза ($r = 0,87$ и 0,8 соответственно, $p < 0,01$). В экспериментальных экосистемах с элодеей в условиях наименьшего развития бактерий и фитопланктона и низкой минерализации значимой зависимости величины деструкции от других определяемых в опыте параметров установлено не было.

Отношение фотосинтеза к деструкции, рассчитанное по средним за период наблюдений данным, было наибольшим в контроле (1,2). В экспериментальных экосистемах с растениями деструкция ОВ шла интенсивнее, чем образование первичной продукции. Величина отношения фотосинтеза

к деструкции убывала в ряду: водокрас (0,8) – роголистник (0,6) – элодея (0,5). Превышение деструкции над фотосинтезом в присутствии гидрофитов наблюдали и в природных условиях [Рыбакова, 2010]. Это объясняется повышенным содержанием ЛОВ и минеральных веществ, выделяемых растениями прижизненно и в процессе их бактериального разложения. По-видимому, в зарослях фотосинтез планктонных водорослей в значительно меньшей степени, чем высшие водные растения, обеспечивает энергетические потребности бактериопланктона.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что влияние водных растений на продукционно-деструкционные процессы зависит от видовой принадлежности гидрофитов и плотности зарослей. При небольшой плотности погруженных растений (1 г/л) значения темновой ассимиляции углекислоты гетеротрофными бактериями и бактериальная продукция изменяются незначительно. В присутствии роголистника величины продукции фитопланктона и общая деструкция близки к наблюдаемым без растений. Среди «хищной» пузырчатки той же плотности отмечали уменьшение фотосинтеза водорослей, несмотря на несколько более высокое, чем в контроле, содержание хлорофилла, и снижение скорости деструкции.

В более плотных зарослях (3 г/л) в среднем за период наблюдений было отмечено снижение бактериальной продукции, содержания хлорофилла «а» в воде и фотосинтеза фитопланктона. Наименьшее количество и функциональная активность бактерий и фитопланктона были характерны для экспериментальных экосистем с элодеей, отличающейся высокой метаболической активностью [Антропогенное…, 1980]. Среди гидрофитов (в большей степени в присутствии погруженных растений (элодеи, роголистника), в меньшей – с плавающим на поверхности водокрасом) деструкционные процессы преобладали над продукционными.

Литература

Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. 444 с.

Антропогенное воздействие на малые озера. Л.: Наука, 1980. 172 с.

Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 285 с.

Лаптева Н.А., Рыбакова И.В. Микроорганизмы и деструкционные процессы в перифитонном сообществе макрофитов и в воде смешанных зарослей // Микроорганизмы в экосистемах озер, рек, водохранилищ. Материалы 2-го Байкальского микробиологического симпозиума. Иркутск, 2007. С. 139.

Определение содержания хлорофилла в планктоне пресных водоемов. Киев: Наукова думка, 1982. 52 с.

Рыбакова И. В. Численность, биомасса и активность бактерий в воде зарослей и обрастаниях высших водных растений // Биология внутр. вод. 2010. № 4. С. 15–24.

Adamec L. Mineral nutrition of carnivorous plants: a review // Bot. Rev. 1997. Vol. 63. P. 213–299.

Dvořák J. Production-ecological relationships between aquatic vascular plants and invertebrates in shallow waters and wetlands − a review // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 1987. Vol. 27. P. 181–184.

Hu H., Hong Y. Algal bloom control by allelopathy of aquatic macrophytes. A review // Front. Environ. Sci. Engin. China. 2008. Vol. 2, N 4. P. 421–438.

Porter K.G., FeigY.S. The use of DAPI for identifying and counting of aquatic microflora // Limnol. Oceanogr. 1980. Vol. 25, N 5. P. 943–948.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТНОГО И ОБЩЕГО АЗОТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДО НИТРИТОВ СУЛЬФАТОМ ГИДРАЗИНА

Л.В. Боева, Т.С. Евдокимова, Е.С. Килейнова

Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону

e-mail: boeva_ludmila@mail.ru

Соединения азота играют ключевую роль в оценке экологического состояния водного объекта, поэтому их определение является неотъемлемой частью мониторинга природных вод. Концентрации соединений азота, и прежде всего нитратов, в природных водах зависят от многих факторов, в число которых входят географическое расположение водного объекта, сезон года, гидрологическая ситуация, наличие источников загрязнения и др. Они могут колебаться от практически полного отсутствия до единиц и даже десятков миллиграммов в литре. Для надежного определения столь широкого диапазона концентраций в наибольшей степени подходят высокоселективные и чувствительные

методики, основанные на предварительном восстановлении нитратов до нитритов. Наиболее важная здесь операция – восстановление нитратов до нитритов. Чаще всего для этой цели используют омедненный кадмий в виде опилок или стружки. Именно такие методики используют в настоящее время в лабораториях Росгидромета [Руководство..., 2009]. К недостаткам этого способа относится необходимость использования довольно больших количеств весьма токсичного кадмия, растворы которого, образующиеся в процессе восстановления, обычно сливают в канализацию. Для многих лабораторий большой проблемой является подготовка измельченного кадмия для заполнения редуктора и приобретение самого редуктора, являющегося нестандартизованным оборудованием.

Несмотря на все более широкое распространение в последние годы метода ионной хроматографии, позволяющего весьма селективно определять нитраты на фоне других компонентов состава вод, из-за недостаточной чувствительности этого метода и высокой стоимости прибора фотометрические методики определения нитратов с использованием восстановления до нитритов не потеряли своей актуальности, особенно если речь идет об определении низких концентраций, проблема состоит только в выборе более доступного и менее вредного восстановителя.

Кроме омедненного кадмия в качестве восстановителя нитратов до нитритов довольно давно был предложен сульфат гидразина в щелочной среде, но широкого распространения в практике лабораторий, занимающихся анализом воды, по не совсем понятным причинам он не получил. Впервые сульфат гидразина в качестве восстановителя использовали Муллин и Райли [Mullin, Riley, 1955], однако предлагаемые ими условия проведения определений – фенолятный буферный раствор и время протекания реакции более 20 ч – нельзя считать приемлемыми для практического применения. Позднее Камфайк с соавторами модифицировали методику для автоматического определения нитратов с использованием автоанализатора «Техникон» [Kamphake et al., 1966]. Они исключили фенолятный буферный раствор, увеличили pH среды, изменили температуру, что позволило существенно сократить время реакции восстановления. Однако оптимизация условий определения проводилась ими для довольно высоких концентраций нитратов (5–10 мгN/л), при этом как будет протекать реакция при концентрациях на 1–2 порядка более низких и как она реализуется при работе в ручном режиме, осталось неясным.

Целью нашей работы было исследование возможности использования сульфата гидразина в качестве восстановителя при определении низких концентраций нитратного азота, оптимизация условий определения, оценка возможных мешающих влияний со стороны компонентов состава природных вод из различных регионов и способов их устранения, разработка и метрологическая аттестация методики определения нитратов, которая может быть реализована в лаборатории любого уровня. Для определения нитритов после восстановления использовали известную реакцию с N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом и сульфаниламидом [Руководство..., 2009].

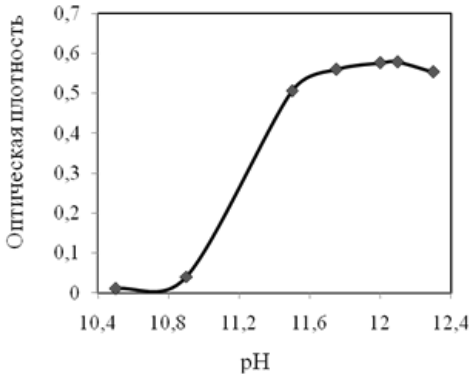
Как показали исследования, ряд факторов, влияющих на степень восстановления нитратов сульфатом гидразина, являются взаимозависимыми, в частности увеличение температуры приводит к уменьшению времени реакции, так же действует увеличение pH реакционной среды, до определенной степени увеличивает выход нитритов повышение концентрации гидразина и сульфата меди. Для того чтобы разработать технологически приемлемую методику, следовало выбрать такое соотношение факторов, чтобы достигалась степень восстановления более 80 % за время, не превышающее 1 ч. Варьируя величины влияющих факторов с учетом приведенных граничных условий, мы получили следующие оптимальные их значения при концентрации нитратного азота от 0,005 до 0,25 мгN/л:

– pH среды 12,1 ± 0,1 (такое же значение pH среды использовано Камфайком с сотр.);
– концентрация сульфата гидразина – 0,05–0,06 мг/мл;
– концентрация ионов меди – 0,25 мкг/мл;
– температура 37 ± 1 ºС;
– время 40 ± 5 мин.

При этих условиях степень восстановления составляла в среднем от 87 до 90 %, что примерно соответствует средней степени восстановления в кадмиевом редукторе. Избыток непрореагировавшего гидразина нейтрализовали добавлением ацетона, используя описанный ранее прием [Mullin, Riley, 1955].

Известно, что реакция диазотирования лучше идет на холоду, поэтому для получения более высоких и воспроизводимых результатов раствор после окончания реакции восстановления при 37 ± 1 ºС оказалось необходимо охлаждать, для чего пробы погружали в кристаллизатор с холодной водой.

Наибольшее влияние из перечисленных факторов на степень восстановления оказывает величина pH. Даже при небольшом ее уменьшении при прочих равных условиях степень восстановления существенно падает (рис.), что в полной мере проявилось при переходе от анализа градуировочных (модельных) растворов к анализу проб. При добавлении щелочи к пробам обычно выпадал осадок гидроксидов кальция и магния, при этом концентрация образующихся нитритов оказывалась существенно заниженной, зачастую реакция восстановления не протекала вовсе. Камфайк с сотр., использовавшие такую же величину pH, удаляли осадок фильтрованием, но отмечали, что при высокой жесткости воды фильтр автоанализатора быстро забивался и получить удовлетворительные результаты не удавалось.



Зависимость оптической плотности от pH при восстановлении нитратов сульфатом гидразина

Первоначально мы также пробовали удалять осадок фильтрованием, но это помогало не всегда, результаты получались плохо воспроизводимыми, для проб из разных водных объектов степень восстановления оказывалась различной. Выяснилось, что неудовлетворительные результаты были связаны с более или менее существенным понижением величины pH при связывании кальция и магния и без доведения pH до оптимального значения удовлетворительные результаты не получаются. При этом и добавление избытка щелочи также приводит к ухудшению результатов. Для того чтобы достичь необходимого значения pH среды, следовало выбрать индикатор, который бы давал переход окраски при pH 12,1 ± 0,1. Таким индикатором оказался индигокармин, имеющий синюю окраску при pH менее 12 и бирюзовую (зеленовато-голубую) при pH 12,1 ± 0,1, при более высоком значении pH окраска становится желто-зеленой. При соответствующей корректировке pH реакция восстановления протекала достаточно полно и воспроизводимо. Для того чтобы окраска индикатора не мешала дальнейшему определению, количество щелочи, которое следует добавить для корректировки pH, устанавливали по отдельной порции раствора, а затем такое же количество добавляли в анализируемые пробы. Следует отметить, однако, что фильтрование проб оказалось неудобным и трудозатратным, а проведение реакции восстановления в нефильтрованной пробе даже после корректировки pH протекало неудовлетворительно, возможно, присутствие осадка нарушало кинетику реакции. Для того чтобы исключить образование осадка, из пробы следовало удалить металлы, осаждаемые щелочью, прежде всего кальций и магний. Для этой цели мы применили простой прием – катионирование пробы с последующим доведением pH пробы до оптимальных значений с помощью индигокармина. Использование катионирования существенно сократило время анализа по сравнению с фильтрованием и позволило получить хорошо воспроизводимые результаты при анализе проб воды из различных водных объектов.

Изучение других мешающих влияний показало, что на результаты определения без катионирования могут повлиять повышенные концентрации марганца (более 0,4 мг/л), железа (более 0,8 мг/л), а также присутствие гумусовых веществ. Последние, по-видимому, связывают в прочный комплекс ионы меди, являющиеся катализатором процесса восстановления. Катионирование пробы позволяет существенно снизить влияние марганца и железа. Гумусовые вещества, а также комплексы железа с гумусовыми веществами удаляют предварительной обработкой суспензией гидроксида алюминия. Ниже приведено краткое изложение разработанной нами методики определения нитратов.

В коническую колбу с пробкой помещают 13–14 г влажного катионита в H^+-форме. Катионит в колбе ополаскивают небольшим количеством анализируемой воды, после чего приливают к катиониту 100–110 мл анализируемой пробы и устанавливают на аппарат для встряхивания. Через 30 минут аппарат отключают, дают катиониту осесть. Отбирают 20 мл катионированной пробы в стакан, добавляют 1–2 капли раствора индигокармина и градуированной пипеткой по одной капле добавляют

раствор гидроксида натрия, 3 моль/л, до перехода окраски из синей в бирюзовую. Отмечают количество добавленного гидроксида натрия. Две другие аликвоты катионированной пробы объемом 20 мл помещают в сухие конические колбы вместимостью 50 мл, добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте, добавляют 0,5 мл раствора, содержащего 2,4 мг/мл сульфата гидразина и 0,039 мг/мл сульфата меди, перемешивают и помещают в водяную баню с температурой (37 ± 1) ºС на 40 ± 5 мин.

По истечении указанного времени в колбы вносят по 1 мл ацетона, перемешивают и сразу же ставят на 2 мин в кристаллизатор с холодной водой (11 ± 2 ºС) для охлаждения. После этого в пробы добавляют по 1 мл солянокислого раствора сульфаниламида, тщательно перемешивают и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 мл, ополаскивая конические колбы 0,8 мл дистиллированной воды. Не позднее чем через 5 мин после добавления сульфаниламида прибавляют 1 мл раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой и вновь тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 543 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см (при концентрациях от 0,005 до 0,08 мгN/л) или 1 см (при концентрациях от 0,05 до 0,25 мгN/л). Измерение более высоких концентраций требует разбавления пробы (катионированной или исходной).

В качестве холостого опыта используют анализируемую воду, исключив из процедуры стадию восстановления. Такой холостой опыт позволяет учесть нитриты, присутствующие в исходной пробе. Окрашенные воды перед катионированием обрабатывают гидроксидом алюминия.

В табл. 1 приведены метрологические характеристики разработанной методики. Методика аттестована в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,50 мгN/л, но при соответствующем разбавлении пробы могут быть определены и более высокие концентрации.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P = 0,95

Диапазон измерений X, мгN/л	Показатель повторяемости σr, мгN/л	Показатель воспроизводимости σR, мгN/л	Показатель правильности ±Δc, мгN/л	Показатель точности ±Δ, мгN/л
От 0,005 до 0,025 включ.	0,001 + 0,007·X	0,002	0,001 + 0,066·X	0,004
Св. 0,025 до 0,500 включ.	0,001 + 0,007·X	0,042·X	0,001 + 0,066·X	0,13·X

В табл. 2 приведены результаты определения нитратного азота в пробах из различных водных объектов с помощью разработанной методики без добавок и с добавкой известного количества нитратов, а в табл. 3 – сравнительные результаты определения нитратного азота при использовании восстановления сульфатом гидразина и кадмиевого редуктора. Как можно видеть из представленных результатов, разработанная методика дает вполне удовлетворительные результаты, что позволяет рекомендовать ее для внедрения в практику лабораторий, осуществляющих мониторинг загрязнения природных вод.

Таблица 2

Результаты определения нитратного азота в пробах воды после восстановления до нитритов сульфатом гидразина

Проба	Цветность, градусы	Введена добавка, мгN/л	Найдено в пробе, мгN/л		
			без добавки	с добавкой	добавка
р. Дон	–	0,50	0,39 ± 0,05	0,84 ± 0,11	0,45
р. Лена	48	0,040	0,041 ± 0,005	0,076 ± 0,010	0,035
р. Обь	98	0,030	0,029 ± 0,004	0,058 ± 0,008	0,029
р. Неглинка	290	0,040	0,054 ± 0,007	0,082 ± 0,011	0,028

Таблица 3

Сравнительные результаты определения нитратного азота в пробах воды после восстановления до нитритов сульфатом гидразина и в кадмиевом редукторе

Проба		р. Дон	Пруд	р. Мзымта	р. Енисей	р. Темерник
Найдено, мгN/л, после восстановления	сульфатом гидразина	0,39 ± 0,05	0,059 ± 0,008	0,19 ± 0,02	0,005 ± 0,004	2,90 ± 0,38
	в кадмиевом редукторе	0,37 ± 0,03	0,060 ± 0,009	0,23 ± 0,02	0,009 ± 0,003	2,97 ± 0,27

Ранее в Гидрохимическом институте была разработана методика определения общего азота после окисления азотсодержащих соединений до нитратов персульфатом калия в щелочной среде с последующим определением нитратов с восстановлением в кадмиевом редукторе [Руководство..., 2009]. Недостатком ее является использование при выполнении стадии минерализации нестандартизованного оборудования, что затрудняет внедрение и использование методики. В последние годы на рынке оборудования появились доступные по цене термореакторы (термоблоки), которые обычно рекомендуют использовать для определения ХПК, и они могут быть использованы и для минерализации проб персульфатом калия с целью определения общего азота. После разработки методики определения нитратов с восстановлением сульфатом гидразина нам показалось целесообразным использовать эту систему и при определении общего азота после минерализации проб с использованием термореактора. Поскольку окисление проводится в сильнощелочной среде мешающие определению металлы выпадают в осадок. По окончании стадии минерализации пробу фильтруют и в фильтрате определяют нитраты. В настоящее время проводится сбор экспериментальных данных для оценки метрологических характеристик методики, а также апробация ее на различных водах.

Литература

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч. 1 / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. С. 529–596.

Kamphake L.J., Hannah S.A., Cohen J.M. Automated analysis for nitrate by hydrazine reduction // Water Research. 1967. Vol. 1. P. 205–216.

Mullin J. B., Riley J. P. The Spectrophotometric determination of nitrate in natural waters, with particular reference to sea-water // Analyt. Chim. Acta. 1955. Vol. 12, N 5. P. 464–480.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Ю.А. Андреев, В.Е. Морозова
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
e-mail: y.a.andreev@gmail.com

Полихлорфенолы (ПХФ) представляют собой хлорированные замещенные фенола, образующие систематический ряд из 16 соединений. ПХФ образуются при хлорировании воды с целью ее обеззараживания, в том числе и в процессе водоподготовки для питьевых целей. В списке приоритетных загрязняющих веществ полихлорфенолы стоят на одном из первых мест ввиду высокой токсичности и широкого применения в промышленности (от консервации древесины до полупродуктов при получении гербицидов 2,4-Д, 2,4,5-Т и др.). Столь значительное внимание этому классу соединений уделяется также по причине возможности образования полихлордибензодиоксинов при синтезе хлорпроизводных фенола и сжигании отходов, содержащих ПХФ [Федоров, 1990]. Содержание производных фенола нормируется в различных объектах окружающей среды, в том числе в различных типах вод. Предельно допустимые концентрации (ПДК) в водах водных объектов рыбохозяйственного значения составляют от 0,1 до 0,4 мкг/л, для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – от 1 до 9 мкг/л.

Наиболее распространенный метод определения «фенольного индекса» не позволяет проводить анализ природных вод ввиду низкой чувствительности. Учитывая, что токсичность и величина норматива ПДК для различных веществ группы ПХФ различаются в несколько раз, раздельное определение столь низких концентраций возможно лишь хроматографическими методами. Газохроматографический анализ с селективным электронозахватным детектором (ЭЗД) свободных ПХФ на уровне ПДК осложняется размыванием пиков соответствующих веществ вследствие их высокой полярности. В этом случае для улучшения хроматографических характеристик и увеличения чувствительности определения применяют дериватизацию – получение различных производных фенолов, например, по гидроксильной группе. Широкое распространение получила дериватизация уксусным ангидридом, но в связи с тем, что ангидрид уксусной кислоты включен в список прекурсоров, применение которых подлежит контролю [Список…, 1998], использование таких методик сильно ограничено. Из различных дериватизирующих агентов в качестве альтернативных был выбран ангидрид монохлоруксусной кислоты как дающий самые устойчивые эфиры [Демьянов, 1992].

В работе использовались газовые хроматографы «Кристалл-2000М» с ЭЗД и хромато-масс-спектрометр «Agilent Technologies 6850/5975C» с капиллярными колонками HP-50^{+} и HP-5MS.

Была проведена работа по изучению монохлоруксусного ангидрида для ацилирования полихлорфенолов как с целью повышения чувствительности определения [Андреев, 2008], так и с целью минимизации расхода реактивов и временных затрат. Проведение стадии дериватизации было изучено хромато-масс-спектрометрическим методом [Андреев, 2009].

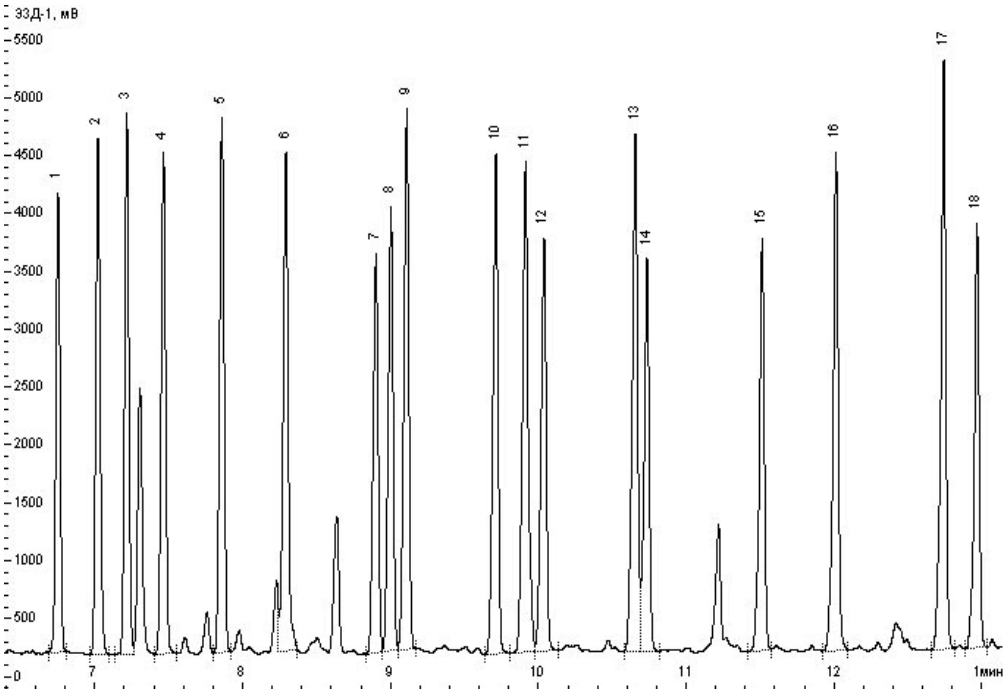
В качестве растворителя для дериватизирующего агента и одновременно реакционной среды был выбран толуол. Для реакции ацилирования производные фенола переводили в фенолят-ионы добавлением триэтиламина (катализатор). Исследованы также массовые соотношения реагента и катализатора, оптимальные условия проведения реакции (время проведения, температура). На примере всего систематического ряда ПХФ были изучены способ и условия концентрирования, а также хроматографические параметры разделения с использованием двух колонок с фазами различной полярности и двух типов детектирования [Андреев, 2010].

Извлечение ПХФ из пробы воды проводили двукратной экстракцией толуолом при подкислении. Далее реэкстрагировали в фосфатный буферный раствор (pH 10,7) и очищали реэкстракт гексаном. Перевод аналитов в среду для ацилирования проводили аналогично процедуре экстракции из пробы воды (при pH 2). Стадия ацилирования с добавлением триэтиламина проводилась после удаления водной фазы. Выбор условий этерификации и полноту протекания реакции образования сложного эфира монохлоруксусной кислоты оценивали по степени ацилирования наиболее кислого пентахлорфенола. Выход монохлорацетатов для всех полихлорфенолов составил 95 % и более.

Каждая стадия анализа контролировалась методом «введено-найдено». Пример хроматограммы после добавки смеси ПХФ в воду приведен на рис. На применявшейся капиллярной колонке HP-5 полного разделения между монохлорацетатами 2,5- и 2,4-дихлорфенола не происходит, поэтому в модельную смесь включен лишь 1 изомер. Концентрации для дихлорфенолов (пики веществ 1–5) – от 0,18 до 0,32 мкг/л; для трихлорфенолов (пики веществ 6–11) – от 0,12 до 0,20 мкг/л; для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола (пики веществ 13–15 и 18) – 0,10 мкг/л; пик 12 – внутренний стандарт; пик 16 – суррогатный стандарт; пик 17 – дибутилфталата, не мешающий определению.

В настоящее время проводится работа по метрологической аттестации методики выполнения измерений массовой концентрации ПХФ с предлагаемым ангидридом монохлоруксусной кислоты.

С учетом возможности сорбции ПХФ и накопления в донных отложениях, проведена работа по изучению их извлечения экстракцией с целью определения различными способами: при механическом перемешивании, при ультразвуковой обработке и в аппарате Сокслета. Целью работы являлось сокращение времени экстракции и выбор подходящей процедуры устранения мешающего влияния соэкстрагирующихся веществ. Изучены степени извлечения ПХФ из донных отложений при различных факторах: объемы и природа растворителя, кратность экстракции, время и температура обработки проб и т. д.



Хроматограмма смеси ПХФ после ацилирования с ЭЗД,
полученная на колонке HP-5 (пояснения в тексте)

В результате апробации нескольких вариантов хорошие результаты получены при извлечении изопропиловым спиртом и определении ПХФ при растворении в воде с последующей экстракцией толуолом аналогично предлагаемой выше методике. Для большинства веществ получены степени извлечения более 90–95 % как при ультразвуковой экстракции, так и при механическом перемешивании за 10–20 минут, по сравнению с аппаратом Сокслета, где на проведение экстракции требуется минимум 6–8 часов.

В результате работы показаны возможность применения альтернативного дериватизирующего агента при определении ПХФ в воде и способы извлечения их из донных отложений.

Литература

Андреев Ю.А. Монохлоруксусный ангидрид как реагент для дериватизации полихлорфенолов при газохроматографическом анализе // IX Междунар. семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 15–20 сентября 2008 г. С. 97.

Андреев Ю.А. Определение полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией производными уксусного ангидрида // V Междунар. конф. по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды. Ростов-на-Дону, 1–5 июня 2009 г. С. 24–27.

Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты // ЖАХ. 2010. Т. 65, № 10. С. 1046–1052.

Демьянов П.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов // ЖАХ. 1992. Т. 47, № 12. С. 1942–1966.

Список прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации ограничен и в отношении которых устанавливаются меры контроля в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации (список IV, таблица 1) из «Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации» (утв. постановлением Правительства РФ от 30 июня 1998 г. № 681 (с изменениями от 8 июля 2006 г., 4 июля 2007 г., 22 июня, 31 декабря 2009 г., 21 апреля, 3, 30 июня, 29 июля 2010 г.)http://www.fskn.gov.ru/pages/main/info/official_information/7947/index.shtml

Федоров Л.А., Мясоедов Б.Ф. Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы // Успехи химии. 1990. Т. 59, вып. 11. С. 1818–1867.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ МЕТОДОМ АНАЛИЗА РАВНОВЕСНОГО ПАРА

О.А. Михайленко, Н.С. Тамбиева, Ю.А. Андреев
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
e-mail:ghi@aaanet.ru

Летучие хлорзамещенные углеводороды (ЛХУ) широко используются в качестве продуктов органического синтеза (хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, хлортолуолы), в производстве лаков, красок, клеев (хлороформ, хлорбензол), искусственных волокон, лекарственных препаратов (трихлорэтилен, хлороформ, хлортолуолы), резинотехнических изделий, хладоагентов (дихлорметан, хлороформ, хлорэтан, четыреххлористый углерод), пластмасс (дихлорметан, винилхлорид, стирол), нефте- и коксохимии (1,2-дихлорэтан), а также при химчистке одежды (три- и тетрахлорэтилены) и др. Со сточными водами этих производств и атмосферными осадками они могут поступать в водные объекты.

ЛХУ образуются также при взаимодействии активного хлора с органическими соединениями природного (гуминовые и фульвокислоты, белки, аминокислоты, углеводы, полисахариды и др.) и антропогенного происхождения (высокомолекулярные полимеры – коагулянты). Некоторые ЛХУ практически всегда присутствуют в водопроводной воде после хлорирования: дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод, дибромхлорметан, бромдихлорметан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен.

В загрязненных водных объектах концентрация отдельных ЛХУ может достигать десятков и даже сотен микрограммов в литре воды в зависимости от времени года, достигая максимума зимой. В теплый период концентрация уменьшается за счет активного улетучивания ЛХУ в атмосферу.

Большая часть ЛХУ является опасными для человека и гидробионтов из-за токсичности, мутагенных и канцерогенных свойств, поэтому их содержание в воде нормируется. Предельно допустимые концентрации (ПДК) ЛХУ представлены в табл. 1.

Таблица 1

ПДК и класс опасности ЛХУ для водных объектов [Приказ № 20, 2010, ГН 2.1.5.1315-03, 2003]

Вещество	ПДК, мг/л, и класс опасности (в скобках) для водных объектов	
	рыбохозяйственного значения	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
Винилхлорид	0,000008 (I)	0,005[к] (I)
Хлорэтан	–	0,2 (IV)
Дихлорметан	9,4 (IV)	0,02[к] (I)
Хлороформ	0,005 (I)	0,06[к] (I)
1,2-дихлорэтан	0,1 (III)	0,003к (I)
Четыреххлористый углерод	0,001 (II)	0,002[к] (I)
Трихлорэтилен	0,01 (IV)	0,06 (II)
Тетрахлорэтилен	0,16 (III)	0,005[к] (I)
Хлорбензол	0,001 (III)	0,02 (III)
2-хлортолуол	–	0,2 (III)

Примечание. [к] – канцерогены.

Для достижения необходимой чувствительности определения столь малых концентраций ЛХУ в воде используют методы предварительного выделения и концентрирования: экстракцию органическими растворителями с последующим упариванием растворителя, сорбиционное и криогенное концентрирование [Пилипенко и др., 1990]. Все эти процедуры требуют дополнительного оборудования и реактивов, они продолжительны, трудоемки и, как правило, ведут к потерям определяемых веществ. Предпочтительным для определения в воде ЛХУ является статический вариант анализа равновесного пара (АРП) [Витенберг, Иоффе, 1982; Витенберг и др., 1999]. Методика, основанная на

этом принципе, сочетает простейшую процедуру пробоподготовки и достаточно высокую чувствительность, обеспечивающую определение ЛХУ в воде на уровне мкг/л. Гидрохимический институт АРП начал применять для определения и изучения летучих органических соединений с 1985 г. [Винников и др., 1987].

Цель работы: разработка методики определения основных загрязняющих хлорорганических летучих соединений с использованием АРП, позволяющей обнаружить их на уровне ПДК. Работу выполняли на газовых хроматографах «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и «Кристалл-2000М» с детектором электронного захвата (ЭЗД). Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5 длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 1 и 5 мкм и набивную колонку с 15 % FFAP на хромосорбе W-AW, фракция 0,200–0,250 мм. Газ-носитель – азот.

При определении ЛХУ возникает ряд проблем, одной из которых является приготовление градуировочных растворов. Трудность их приготовления связана в первую очередь с их высокой летучестью. Для приготовления градуировочных растворов многокомпонентных смесей ЛХУ наиболее корректно использовать дозирование микрошприцем, что уменьшает потери и сокращает время приготовления. Дозирование микрошприцем также более экономично, так как используются достаточно малые объемы (микролитры) дорогостоящих чистых препаратов определяемых веществ.

В качестве растворителя для приготовления градуировочных растворов используется водный раствор ацетона – для сильнополярной фазы (FFAP) и водный раствор изопропилового спирта для колонки с фазой средней полярности (HP-5).

Основными факторами повышения чувствительности АРП при вводе пробы шприцем является высокая температура термостатирования пробы, минимальное соотношение объемов газовой фазы и воды во флаконе, добавление высаливающего агента и увеличение вводимого объема пара при использовании набивных хроматографических колонок. Температура нагрева пробы и шприца лимитируется чувствительностью рук и не может быть выше 50–55 °С. При использовании дозатора равновесного пара основным фактором повышения чувствительности является увеличение температуры термостата пробы и крана дозатора.

В качестве флаконов для прямого АРП с ручным вводом проб используют стеклянные (аптечные) флаконы номинальной вместимостью 30 мл (полной вместимостью (43 ± 1) мл). Флаконы должны быть снабжены завинчивающимися крышками с отверстиями для ввода пробы. Для герметичности крышки уплотняли резиновыми (или силиконовыми) вкладышами с тефлоновыми прокладками, чтобы исключить загрязнение пробы. Эти же флаконы используют для отбора пробы непосредственно на водном объекте, что сводит к минимуму потери ЛХУ за счет улетучивания при переливании и транспортировке. Перед анализом подготовленные флаконы с пробами помещают в жидкостный термостат и выдерживают при температуре (50 ± 1) °С. Время установления равновесия – 15 минут с периодическим встряхиванием (4 раза). При установлении равновесия ЛХУ из воды переходят в газовую фазу, аликвота которой вводится в хроматографическую колонку с помощью шприца. Шприцы для ввода пробы должны быть либо цельностеклянные, либо с тефлоновым уплотнителем (шприцы с силиконовым уплотнителем из-за сорбции ЛХУ применять нельзя). Температура шприца во избежание сорбции должна быть на 5–10 °С выше температуры пробы.

В зависимости от диапазона определяемых концентраций, компонентного состава и используемого оборудования в разработанной нами методике измерений предусмотрено три варианта измерений: вариант 1 – прямой АРП пробы без концентрирования с применением ПИД, вариант 2 – прямой АРП пробы без концентрирования с применением ЭЗД, вариант 3 – АРП пробы, предварительно сконцентрированной путем отгонки, с применением ПИД.

Первый вариант предусматривает определение 10 компонентов ЛХУ, два из которых являются газами (винилхлорид, хлорэтан). Второй вариант – прямой АРП с применением селективного к галогенам ЭЗД, более чувствительного к полихлорированным углеводородам.

Для первого и второго варианта были выбраны следующие условия анализа: объем пробы воды во флаконе (35 ± 1) мл, объем газовой фазы – 5 мл, навеска сульфата натрия – 11 г, объем аликвоты

пара, вводимого в хроматограф, по 1 варианту – 2 мл для набивной колонки и не более 0,5 мл для капиллярной. По 2 варианту из-за чувствительности ЭЗД к водяному пару объем вводимой паровой фазы ограничен и составляет не более 0,1 мл.

В третьем варианте применяется предварительное концентрирование путем отгонки ЛХУ на лабораторной установке, собранной из стандартной лабораторной посуды из стекла (круглодонная колба, переходник, холодильник, алонж). Степень концентрирования ЛХУ этим методом зависит от многих факторов: температуры охлаждающей воды, скорости закипания пробы и самой отгонки, компактности установки для отгонки и др. Для уменьшения потерь ЛХУ при отгонке необходима герметичная установка, что достигается смачиванием всех шлифов, а также помещение пробирки для сбора концентрата в стакан с измельченным льдом и использованием спирального холодильника.

Экспериментально установлено, что летучие вещества в основном выходят в первых 7 мл конденсата. В качестве приемника использовали пробирку со шлифом вместимостью 15 мл, в которую предварительно помещают 2 мл воды, не содержащей ЛХУ. Алонж удлиняют фторопластовой трубкой, которую опускают в пробирку до дна (гидрозатвор). Объем пробы для отгонки составляет 400 мл. Отгоняют 13 мл конденсата, перемешивают и отбирают для анализа по 7 мл во флаконы для АРП с 2 г сульфата натрия вместимостью 10 мл. Температура охлаждающей воды не должна превышать 10–12 °С; повышение температуры приводит к снижению выхода ЛХУ. Степень извлечения ЛХУ при концентрировании отгонкой представлена в табл. 2. Так как винилхлорид и хлорэтан вследствие высокой летучести практически не удерживаются в отгоне, в третьем варианте предусматривается определение только 8 веществ.

Предел обнаружения ЛХУ с концентрированием по варианту 3 по сравнению с 1 вариантом почти на порядок ниже, исключение составляет четыреххлористый углерод. Пределы обнаружения для всех вариантов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Пределы обнаружения ЛХУ в водах методом АРП и степень извлечения

Вещество	Предел обнаружения, мкг/л			Степень извлечения (%) по варианту 3
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	
Хлорвинил	5	–	–	–
Хлорэтан	2	–	–	–
Дихлорметан	10	7	1	71–76
Хлороформ	8	0,3	1	68–72
1,2-дихлорэтан	10	7	0,7	80–89
Четыреххлористый углерод	10	0,07	7	27–35
Трихлорэтилен	8	0,2	1	48–52
Тетрахлорэтилен	5	0,1	1	40–45
Хлорбензол	3	–	0,2	75–80
2-хлортолуол	3	–	0,2	65–72

Качественную идентификацию ЛХУ для всех вариантов осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца. Для идентификации ЛХУ в пробах особо сложного состава используют две колонки с фазами разной полярности. Расчет концентраций ЛХУ проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды.

При работе с ПИД мешающее влияние могут оказывать летучие алифатические и некоторые ароматические углеводороды. При возникновении сомнений в однозначности идентификации ЛХУ следует провести анализ на колонке с фазой другой полярности. Идентифицированными ЛХУ считаются только в том случае, если времена их удерживания на обеих фазах соответствуют градуировочному образцу.

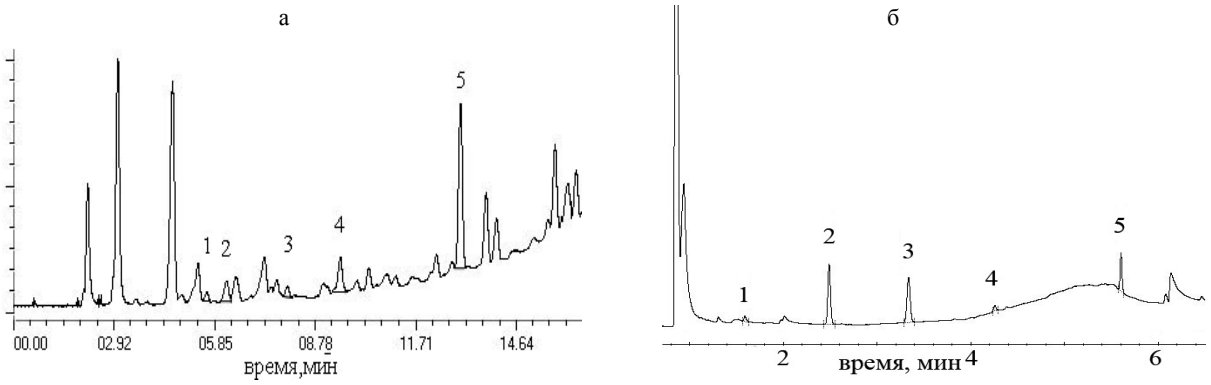
Предлагаемая методика имеет показатели точности (границы погрешности) измерений, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Диапазон массовых концентраций (X, мкг/л) и границы погрешности (±Δ, мкг/л) при принятой вероятности P = 0,95

ЛХУ	X	±Δ	X	±Δ	X	±Δ
	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3	
Винилхлорид	От 10 до 60 включ.	0,16·X	–	–	–	–
Хлорэтан	От 5,0 до 30 включ.	0,14·X	–	–	–	–
Дихлорметан	От 20 до 100 включ.	2 + 0,040·X	От 9,0 до 25 включ. Св. 25 до 100 включ.	0,44·X 0,18·X	От 3,0 до 50 включ.	0,9 + 0,22·X
Хлороформ	От 15 до 70 включ. Св. 70 до 200 включ.	–0,4 + 0,12·X 5 + 0,026·X	От 0,5 до 15 включ.	0,31 + 0,12·X	От 3,0 до 50 включ.	0,24·X
1,2-дихлорэтан	От 20 до 100 включ. Св. 100 до 200 включ.	2 + 0,066·X 0,084·X	От 9,0 до 23 включ. Св. 23 до 100 включ.	0,50·X 0,19·X	От 1,5 до 15 включ. Св. 15 до 30 включ.	0,26·X 0,37·X
Четыреххлористый углерод	От 14 до 60 включ. От 60 до 200 включ.	0,30·X 0,22·X	От 0,15 до 10 включ.	0,02 + 0,23·X	От 10 до 150 включ.	2 + 0,14·X
Трихлорэтилен	От 10 до 200 включ.	5 + 0,048·X	От 0,30 до 10 включ.	0,03 + 0,22·X	От 2,0 до 12 включ. Св. 12 до 60 включ.	0,30·X 0,26·X
Тетрахлорэтилен	От 10 до 200 включ.	2 + 0,054·X	От 0,20 до 10 включ.	0,38·X	От 2,0 до 60 включ.	0,26·X
Хлорбензол	От 6,0 до 100 включ.	2,6 + 0,041·X	–	–	От 0,3 до 2,0 включ. Св. 2,0 до 20 включ.	0,56·X 0,35·X
2–хлортолуол	От 5,0 до 100 включ.	1,2 + 0,078·X	–	–	От 0,3 до 4,0 включ. Св. 4,0 до 20 включ.	0,36·X 0,40·X

Методика апробирована на пробах природной воды. Хроматограммы равновесного пара пробы воды р. Дон на двух детекторах (ЭЗД и ПИД) представлены на рис.



Хроматограммы равновесного пара природной воды:

а – вода р. Дон (ПИД, вариант 3, HP-5, толщина пленки – 5 мкм, режим программирования температуры термостата колонок: изотерма при 50 °С в течение 3 мин, затем повышение температуры со скоростью 6 °С/мин; изотерма при 140 °С в течение 4 мин); б – вода р. Дон (ЭЗД, вариант 2, HP-5, толщина пленки – 1 мкм, режим программирования температуры термостата колонок: изотерма при 40 °С в течение 4 мин, затем повышение температуры со скоростью 60 °С/мин; изотерма при 100 °С в течение 5 мин)

1 – дихлорметан; 2 – трихлорметан; 3 – 1,2-дихлорэтан; 4 – тетрахлорметан; 5 – тетрахлорэтилен

Разработанная методика аттестована и утверждена в виде руководящего документа РД 52.24.482. Методика предназначена для использования в лабораториях, осуществляющих мониторинг загрязнения природных вод.

Литература

Винников Ю.Я., Дербенев В.В., Тамбиева Н.С. Устройство для парофазного анализа с использованием хроматографа «Цвет-100» // Заводская лаборатория. 1986. Вып. 6. С. 7–9.

Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1982. 279 с.

Витенберг А.Г., Калмановский В.И. и др. Определение летучих галогенированных углеводородов в питьевой и природной воде методом статического парофазного газохроматографического анализа // ЖАХ. 1999. Т. 54, № 2. С. 187–195.

ГН 2.1.5.1315-2003. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Зульфигаров О.С. Концентрирование органических соединений при анализе вод // Концентрирование следов органических соединений, 1990. С. 191–211.

Приказ № 20 от 18 января 2010 г. Федерального агентства по рыболовству Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного значения. М., 2010.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Н.Д. Ходоренко, Т.И. Волкова, В.И. Звалинский, П.Я. Тищенко
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток
e-mail: natahod@poi.dvo.ru

В составе органического вещества (ОВ) вод и донных отложений пресноводных и морских бассейнов распространен класс органических геополимеров – гуминовые вещества (ГВ). ГВ представляют собой сложные органические матрицы продуктов жизнедеятельности и распада живых организмов и составляют один из самых обширных резервуаров органического углерода. Ежегодно в циклы биохимических и геохимических преобразований вовлекаются растительные и животные остатки, идут процессы разложения и трансформации органического материала и происходит непрерывный процесс образования ГВ под действием бактерий. Совокупность этих процессов формирует режим кислотно-основного и окислительно-восстановительного равновесия в морских осадках. Также ГВ участвуют в реакциях ионного обмена и в сорбционных процессах между твердой и жидкой фазами. В осадках формируются геохимические потоки минеральных и органических веществ. В результате образования устойчивых, сравнительно легко растворимых комплексных соединений – гуматов и фульватов многовалентных катионов могут формироваться отложения полиметаллов. Примером является образование железомарганцевых конкреций [Македонов, 1966; Ходоренко и др., 2008]. Однако ряд методических проблем, связанных с определением содержания гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК) в водной фазе и осадках, определяет их слабую геохимическую изученность в морской среде. Ранее нами обсуждалась проблема количественной оценки растворенных ГВ в связи с оценкой общего содержания ОВ в эстуарных водах [Тищенко и др., 2006]. Задача настоящего исследования – оптимизация процедуры извлечения и определения ГВ из осадков.

Существуют различные варианты методик препаративного выделения ГВ, основанные на экстрагировании органической составляющей из донных отложений различными реагентами. Наиболее распространенным видом экстракции является экстракция щелочными растворами. Однако щелочная экстракция имеет ряд нежелательных особенностей, таких как растворение биополимеров кремния и окисление геополимеров некоторых органических компонентов. Несмотря на указанные недостатки, метод вполне пригоден для оценки и сравнения географического распределения ГВ в донных отложениях. Информация о содержании ГК и ФК позволяет судить о происходящих в осадках диагенетических процессах. За основу нами была взята методика, предложенная Н.А. Василевской [1982].

Оптимальная продолжительность экстракции гуминовых веществ. Для оценки зависимости количества извлекаемых ГК и ФК от продолжительности экстракции был поставлен эксперимент по экстракции ГВ из осадка (влажность осадка ~ 28 %). Девять навесок осадка (около 1 г) помещали в склянки с притертыми пробками и заливали 20 мл 0,5 N раствора щелочи (NaOH). Экстракцию проводили в шейкере на водяной бане (t = 55 ºС) в течение разных промежутков времени: 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 и 8 часов. По окончании экстракции пробы отстаивались в течение 16 часов. Затем каждый экстракт разделяли на ГК и ФК [Орлов и др., 1969]. Величину pH растворов ГК и ФК доводили до значения ~8, добавляя сухой Na_2CO_3 к раствору ФК и ~1,5 N раствор HCl – к раствору ГК, приводя растворы гуматов и фульватов к одному значению pH. Определение количества извлеченных ГК и ФК проводилось методом спектрофотометрии. Полученные концентрации пересчитаны на процентное содержание $C_{орг}$ ГК и ФК соответственно в воздушно-сухом осадке и аппроксимированы эмпирическими уравнениями:

$$C_{ГК} = 0{,}1825 - 0{,}04003\exp(-k_{ГК}t), \quad (1)$$

$$C_{ФК} = 0{,}2839 - 0{,}0897\exp(-k_{ФК}t). \quad (2)$$

Здесь $k_{ГК}$ и $k_{ФК}$ – константы скорости извлечения (час$^{-1}$) ГК и ФК, соответственно; t – время экстрагирования в часах; $C_{ГК}$, $C_{ФК}$ – концентрации ГК и ФК, выраженные соответственно как $C_{орг}$, % в воздушно-сухом осадке.

Результаты эксперимента показывают, что количество извлеченных ГК и ФК достигает максимума и остается неизменным после трехчасовой экстракции. В течение трех часов экстракции достигается равновесие между концентрацией ГВ в растворе и твердой фазе, после чего экстракция прекращается.

Полнота извлечения гуминовых веществ при щелочной экстракции. Второй эксперимент был поставлен для оценки полноты экстракции. Работа выполнена в четырех параллельных сериях исследований, в каждой из которых проведено по пять экстракций. Для каждой экстракции выполнено определение концентраций ГК и ФК спектрофотометрическим методом. Результаты эксперимента показали снижение концентрации экстрагированного вещества в каждом последующем экстракте n (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация C_n (% $C_{орг}$ от сухого осадка) и процент извлечения, Q_n (по углероду), гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) на различных ступенях экстракции

Номер экстракции, n	1	2	3	4	5
$C_n^{ГК}$	0,1378	0,0517	0,0307	0,0074	0,0097
$C_n^{ФК}$	0,2528	0,0975	0,0517	0,0421	0,0252
$\sum Q_n^{ГК}$ (%)	52,8	77,7	89,5	95,0	97,7
$\sum Q_n^{ФК}$ (%)	45,1	69,9	83,5	90,9	95,0

Было установлено, что уменьшение содержания ГВ, оставшихся в исходном образце, экспоненциально изменяется от числа ступеней экстракций: $C_n = C_0 \cdot \exp(-n \cdot K)$ (3), где C_0 – исходная концентрация ФК или ГК в образце, выраженная в % углерода в воздушно-сухом осадке, K – эмпирический коэффициент. В соответствии с уравнением (3), общее количество экстрагированного вещества за n экстракций будет равно: $\Sigma\Delta C_n = C_0 \cdot [1 - \exp(-n \cdot K)]$ (4).

Из данных табл. 1 методом наименьших квадратов были найдены соответствующие параметры уравнений (3) – (4) для ГК и ФК:

$$\Sigma C_n^{ГК} = 0{,}245 \cdot [1 - \exp(-0{,}75 \cdot n)], \quad (5)$$

$$\Sigma C_n^{ФК} = 0{,}495 \cdot [1 - \exp(-0{,}60 \cdot n)]. \quad (6)$$

Сравнение экспериментальных данных с расчетами, выполненными с помощью уравнений (5) и (6), демонстрирует хорошее их соответствие, что позволяет рассчитать степень извлечения (Q, %) гуминовых веществ за *n* ступеней экстракции:

$$Q_n^{ГК} = 100 \cdot [1 - \exp(-0{,}75 \cdot n)], \quad (7)$$

$$Q_n^{ФК} = 100 \cdot [1 - \exp(-0{,}60 \cdot n)]. \quad (8)$$

Полученные данные показывают, что наибольшее количество ГК и ФК (около 50 %) извлекается за первую экстракцию (табл. 1). Согласно этим расчетам, степень извлечения после пяти экстракций составляет 95 % для ФК и 97,7 % для ГК. Зная процент извлечения для одной, двух, трех, четырех или пяти экстракций, можно рассчитать, соответственно, каково полное содержание извлекаемых ГВ (ГК и ФК) в осадке.

Измерение концентрации ГВ в экстрактах. Существуют различные методы количественного определения концентрации ГВ в растворах [Орлов и др., 1969]. Наиболее простым в исполнении является спектрофотометрический метод. Исторически сложилось так, что в УФ области содержание ГВ измеряли при длине волны 254 нм [Mattson et al., 1974].

Все количественные оптические и спектральные измерения возможны при условии подчинения растворов веществ закону Ламберта-Бера. В спектрофотометрическом методе расчет концентрации анализируемого образца проводится по формуле:

$$C = \frac{D_\lambda}{\varepsilon_\lambda \, l}, \quad (9)$$

где C – концентрация исследуемого вещества (моль/л) или (г/л), D_λ – оптическая плотность при длине волны λ, ε_λ – коэффициент экстинкции при длине волны λ (л/(моль см)) или (л/(г см), l – длина кюветы (см). Уравнение (9) предполагает линейную зависимость между оптической плотностью и концентрацией исследуемого вещества.

Из стандартов ГВ (ГК и ФК) делали серию калибровочных растворов на основе 0,06N Na_2CO_3, которые приводились в равновесие с воздухом (pH растворов равно 8). Затем строили калибровочные графики. Проведенные измерения показали, что и в этом случае закон Ламберта-Бера выполняется: разности оптических плотностей $D_{254–600}$, $D_{254–500}$ и $D_{254–400}$ в зависимости от концентрации веществ также хорошо укладываются на прямую линию. Это очень важно, так как при использовании разности оптической плотности уменьшается влияние эффекта рассеяния света на количественные измерения ГВ. Нами использовался коэффициент экстинкции и оптическое поглощение при 254 нм по отношению к поглощению при 600 нм. Поэтому уравнение (9) можно переписать следующим образом:

$$C = \frac{D_{254-600}}{\varepsilon_{254-600} \, l}. \quad (10)$$

Важной задачей метода является установление коэффициента экстинкции. В исследованиях различных авторов отсутствует единое мнение по этому вопросу. ГВ являются неспецифичными соединениями, и их молекулярные массы могут изменяться в широких пределах. Поэтому в спектрофотометрических исследованиях растворов ГВ используются либо коэффициент удельной экстинкции, с размерностью л/(г см), либо коэффициент удельной экстинкции по углероду, с размерностью л/(гС см) [Орлов, 1990].

Для установления коэффициента удельной экстинкции по углероду нами были выделены экстракты ГК и ФК из осадков р. Раздольной (Приморский край). Затем были сняты спектры полученных экстрактов, после чего упаривали фиксированный объем этих растворов при t = 55 ºС. Сухой осадок взвешивали и определяли в нем концентрацию органического углерода на CHNS-анализаторе EvroVector EA 3000. Таким образом, была установлена концентрация органического углерода (гС/л) для растворов с известными оптическими характеристиками. Результаты этих измерений позволили рассчитать коэффициенты экстинкции по углероду для ГК и ФК при длинах волн 200–600 нм.

Расчеты показали, что коэффициенты экстинкции по углероду при длине волны 254 нм, по отношению к 600 нм, для ГК и ФК составили 42,7 и 30,7, соответственно. Тогда уравнение (10) для вычисления концентраций из данных по спектрофотометрии экстрактов ГК и ФК будет иметь вид, соответственно:

$$C_{ГК} = \frac{D_{254-600}}{42{,}7l}\ ,\ C_{ФК} = \frac{D_{254-600}}{30{,}7l} \qquad (11)$$

где $C_{ГК}$ и $C_{ФК}$ – концентрации ГК и ФК (гС/л), соответственно.

Распределение гуминовых и фульвокислот в осадках эстуария р. Раздольной. Опробование методики выполнено нами при проведении работ по изучению эстуария р. Раздольной (Амурский залив, Японское море). Объем водного стока р. Раздольной составляет 2,21 км^3/год, твердый сток (взвешенное вещество) при этом – 462 тыс. т в год [Состояние…, 2005]. Компоненты выносимого речным стоком вещества вызывают интенсивные биогеохимические процессы в области смешения речных и морских вод. В эстуарии происходит интенсивная седиментация минеральных и органо-минеральных частиц. Река выносит глинистые и органо-глинистые комплексы, а также коллоидные частицы с устойчивыми органическими соединениями гуминовых кислот и фульвокислот, связанные с лесными ландшафтами и концентрирующиеся в болотных фациях. Так, болотные руды могут содержать значительную примесь органических и органо-минеральных соединений (до 18 % и более органического вещества) [Македонов, 1966]. Особенно много гуминовых веществ содержится в торфяниках, которые слагают большую составляющую долины р. Раздольной в ее нижнем течении. В связи с этим указанный район представляет интерес для изучения ГВ. Пробы осадка отбирали трубкой (d = 10 см). Для извлечения ГВ брали верхний слой осадка 10 см. В этих же пробах определяли $C_{орг}$ (%).

Таблица 2

Содержание ГК (%), ФК (%), сумма ГК и ФК, $C_{орг.}$ (%) в осадках

№ пр	ГК, % (С)	ФК, % (С)	(ГК+ФК), % (С)	$C_{орг.}$, %
1	0,41	0,69	1,10	1,53
2	0,20	0,33	0,53	0,67
3	0,23	0,54	0,77	1,32
4	0,46	0,64	1,10	1,76
5	0,40	0,60	1,00	1,71
6	0,50	0,67	1,17	1,87
7	0,24	0,30	0,54	0,90
8	0,52	0,80	1,32	2,02
9	0,31	0,46	0,77	1,36

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами подобных исследований, опубликованными в литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-05-00241-а и 11-05-98543-р_восток-а.

Литература

Василевская Н.А. Исследование строения гуминовых кислот морских осадков методом деструктивного окисления: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 1982. 26 с.

Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распространения. М.: Наука, 1966. 284 с.

Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: МГУ, 1969. 160 с.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 328 с.

Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. 261 с.

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.

Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Калягин А.Н. и др. Роль гуминовых веществ в формировании конкреций в районе влияния речного стока // Тез. докл. Междунар. конф. «Полезные ископаемые Мирового океана – 4» (12–15 мая 2008 г.). СПб., 2008. С. 38–40.

Mattson J.S., Smith C.A., Jones T.T. et al. Continuous monitoring of dissolved organic matter by UV-visible photometry // Limnology and Oceanography. 1974. Vol. 19. P. 530–535.

УНИФИЦИРОВАННАЯ СТАНДАРТНАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИНФРАКРАСНЫМ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДАМИ

А.А. Назарова[1], Л.Ф. Павленко[2]
[1] Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
e-mail: ghi1@aaanet.ru
[2] Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, Ростов-на-Дону
e-mail: riasfp@aaanet.ru

При мониторинге нефтяного загрязнения водных объектов для определения углеводородов, отделенных от мешающих веществ и более полярных компонентов нефти и нефтепродуктов, методами колоночной или тонкослойной хроматографии наибольшее развитие получили методики, основанные на измерении интенсивности люминесценции и поглощения в инфракрасной области спектра.

Поскольку результаты определения углеводородов (УВ) оптическими методами в значительной степени зависят от соответствия состава стандарта составу УВ, присутствующих в исследуемых объектах, выбор стандартной смеси для градуировки используемых приборов относится к наиболее сложному и важному вопросу, определяющему адекватность получаемых результатов.

В настоящее время предложен широкий перечень (особенно для люминесцентного метода) отличающихся по составу стандартных образцов для определения углеводородов в питьевых, природных и сточных водах.

Например, в качестве стандарта для градуировки флюориметров используется хризен, при этом результаты выражаются в мкмольэкв. хризена [Massoud et al., 1996]. Разработчиками широко используемых для определения УВ люминесцентным методом «ФЛЮОРАТОВ» в качестве ГСО предлагается раствор турбинного масла Т 22 в гексане (ГСО 7950-2001). Известен также ГСО 8654-2005, изготовляемый фирмой «ЭКРОС» и представляющий собой раствор индустриального масла И-40А в воде.

При использовании ИК-спектроскопического метода в качестве стандарта широкое применение получила смесь углеводородов, состоящая из 37,6 % гексадекана, 33,8 % изооктана и 28,6 % бензола (весовые проценты), которая известна как «смесь Симарда» [Simard et al., 1951]. Считается, что количество и соотношение между группами CH_2, CH_3, CH в этой смеси близко к их содержанию в реальных нефтепродуктах. Это подтверждается близостью коэффициентов удельного поглощения углеводородов, выделенных из различных нефтепродуктов и нефтей, величины которых находятся в узком интервале ±12 % [Кленкин и др., 2007]. Известны подходы, когда вместо «смеси Симарда» предложено использовать смеси гексана, пристана и толуола [DIN EN ISO 9377-2-2001], гексадекана и диоктилсебацината [РД 52.10.243-92], сквалана и диоктилсебацината [Нестерова и др., 1979], имеющие аналогичные поглощающие свойства.

Довольно большое количество отличающихся по составу стандартных образцов, используемых для градуировки приборов, часто приводит к получению существенно различающихся результатов анализа одних и тех же проб при проведении межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). Из-за использования разных стандартных образцов оценка нефтяного загрязнения конкретного водного объекта в одни и те же сроки по результатам анализа, получаемых лабораториями разных ведомств, может различаться в десятки раз.

Проблема разработки единого стандартного образца, который бы позволял получать сопоставимые результаты ИК-спектроскопическим и люминесцентным методами, была поднята около 10 лет назад специалистами НПФ «ЛЮМЕКС». Но эта задача не решена до сих пор ни в России, ни за рубежом.

В основу предлагаемого стандартного образца взята смесь Симарда, в состав которой, наряду с гексадеканом, изооктаном и бензолом, не обладающими способностью люминесцировать, включен четырехъядерный флуорантен. Выбор флуорантена обусловлен его стойкостью к процессам деградации и присущими ему люминесцентными характеристиками. Соотношения гексадекана, изооктана, бензола и флуорантена подобраны таким образом, чтобы коэффициент поглощения этой смеси оставался равным коэффициенту поглощения смеси Симарда, а интенсивность люминесценции занимала промежуточное положение между наиболее различающимися по составу тяжелыми и легкими нефтепродуктами, например, мазутом и дизельным топливом. Унифицированная стандартная смесь содержит 37 % гексадекана, 33 % изооктана, 29,97 % бензола и 0,03 % флуорантена [Пат. RU 2398004 C1].

Измерения интенсивности люминесценции испытуемых смесей проводились при $\lambda_{возб}$= 370 нм и $\lambda_{люм}$= 460 нм, выбранные длины волн соответствуют максимумам в спектрах возбуждения и люминесценции флуорантена. При этих длинах волн максимумы в спектрах возбуждения и люминесценции углеводородов, выделенных из различных нефтяных образцов (легких и тяжелых нефтепродуктов, сырых нефтей) и из воды и донных отложений различных водных объектов, практически не отличаются между собой и находятся, соответственно, в области 360–380 нм и 450–470 нм.

Проверка сходимости результатов, получаемых инфракрасным и люминесцентным методами, проведена добавлением известных количеств УВ к дистиллированной воде. Углеводороды выделяли из льяльных вод, которые являются основным источником нефтяного загрязнения судоходных водных объектов. Инфракрасным методом обнаружено 95–102,8 % от добавленных УВ, люминесцентным – 87,5–100 %.

Расхождения между результатами определения УВ инфракрасным и люминесцентным методами составили 2,8–7,5 %. Полученные результаты в несколько раз меньше погрешностей, допускаемых согласно метрологическим характеристикам, практически любых методов определения нефтепродуктов.

Создание стандартной смеси из индивидуальных компонентов с гарантированной чистотой, в первую очередь, обеспечивает постоянство ее состава, что трудно достижимо для других смесей, состоящих из большого количества компонентов, включающих не только углеводороды различных классов, но и гетероциклические соединения (например, сырые нефти или нефтепродукты).

Преимуществом предлагаемой стандартной смеси является ее универсальность – возможность одновременного ее использования при проведении МСИ определения нефтепродуктов наиболее распространенными спектроскопическими методами – инфракрасным или люминесцентным.

Литература

Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73, № 2. С. 31–35.

Нестерова М.П., Немировская И.А., Лятиев Г.Г. и др. Калибровочные смеси для определения нефтепродуктов методом ИК-спектрофотометрии // Океанология. 1979. Т. XIX, вып. 2. С. 337–340.

Пат. RU 2398004 C1, МПК, C09K 11/00, C01N 21/00 Унифицированная смесь углеводородов для определения нефтепродуктов инфракрасным и люминесцентным методами / Павленко Л.Ф., Анохина Н.С., Клименко Т.Л., Скрыпник Г.В., Ларин А.А. – 2009106498/04; заявл. 24.02.2009; опубл. 27.08.2010. Бюл. № 24.

РД 52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометеоиздат, 1993. 264 с.

DIN EN ISO 9377-2-2001 Качество воды. Определение индекса жидких нефтепродуктов.

Massoud M.S., Al-Abdali F., Al-Ghadban A.N., Al-Saravi M. // Environmental pollution. 1996. Vol. 93, N 3. P. 271–284.

Simard R.G., Hasegawa J., Bandaruk W., Headindton C.E. Infrared spectrometric determination of oil and phenol in water // Anal. Chem. 1951. N 23. P. 1384–1389.

Алфавитный указатель авторов

Агатова А.И. *271*
Акулова О.Б. *415*
Александрова З.В. *316*
Андреев Ю.А. *247, 451, 454*
Анисимова Л.А. *237*
Аракелян В.С. *49*
Аржанова Н.В. *313*
Астраханцева О.Ю. *43, 44*
Базова М.М. *164*
Бакаева Е.Н. *370*
Барабанщиков Ю.А. *342*
Баренбойм Г.М. *430*
Барышев И.А. *424*
Баскакова Т.Е. *316*
Башенхаева Н.В. *39*
Беликов С.И. *57*
Белкина Н.А. *90, 93, 260*
Бикбулатов Э.С. *13, 129*
Бикбулатова Е.М. *129*
Боева Л.В. *447*
Болотова О.В. *247*
Бондаренко Н.А. *58*
Бородулина Г.С. *251, 254*
Букатый В.И. *415*
Бульон В.В. *356*
Вапиров В.В. *93, 251*
Вапирова Н.В. *93, 251*
Веницианов Е.В. *391*
Венскович А.А. *251*
Верес Ю.К. *204, 208, 412*
Верхозина В.А. *27*
Верхозина Е.В. *27*
Волкова Т.И. *458*
Воробьева Т.Я. *193, 282, 285*
Воякина Е.Ю. *229*
Глазунов О.М. *43*
Голубков М.С. *293*
Гончаров А.В. *70, 216*
Гречушникова М.Г. *148*
Григорьев М.Н. *309*
Григорьева И.Л. *137*
Гришанцева Е.С. *160*
Даценко Ю.С. *156, 381*
Двуреченская С.Я. *168*
Деменчук Е.Ю. *258, 300*
Домышева В.М. *23, 36*
Духова Л.А. *313*
Евдокимова Т.С. *447*
Емельянова В.П. *125*
Ерина О.Н. *152, 379*
Ермолаева Н.И. *168*
Ершова А.А. *184, 187*
Ефимова Л.Е. *164, 200*
Ефременко Н.А. *93*
Ефремова Т.А. *75, 373*
Жежеря В.А. *382*
Жуков А.Г. *438*
Жукова Т.В. *204, 208, 412*
Забелина С.А. *193, 387*
Заславская М.Б. *216*
Звалинский В.И. *335, 342, 346, 458*
Здоровеннов Р.Э. *279*
Зобков М.Б. *75, 399*
Иванечко Я.С. *109, 382*
Игнатьева Н.В. *99, 179*
Исаев В.А. *70, 216*
Калинкина Н.М. *90*
Картамышева Т.Б. *316*
Килейнова Е.С. *447*
Китаев С.П. *353*
Климов С.И. *193*
Ковалевская Р.З. *204*
Кокрятская Н.М. *193, 387*
Комиссаров А.Б. *221*
Комулайнен С.Ф. *226*
Кондратьева Л.М. *438*
Корнева Л.Г. *58*
Коробейник Г.С. *160*
Корпакова И.Г. *408*
Косолапов Д.Б. *132*
Косолапова Н.Г. *132*
Котовщиков А.В. *415*
Кочеткова М.Ю. *121*
Кревш А. *302*
Кременецкая Е.Р. *148*
Круглова А.Н. *424*
Кузьмин М.И. *55*
Кулакова Н.В. *57*
Кулакова Н.Е. *404*
Куликова Н.Н. *30, 32*
Курбатова С.А. *443*
Кухарев В.И. *424*
Кучинскене А. *302*
Лапина Н.М. *271, 322*
Лаптева Н.А. *427, 443*
Ларин А.А. *408*
Лебедев А.В. *282*
Лежнева Е.К. *82*
Леонов А.В. *326*
Линник П.Н. *109, 382*
Линник Р.П. *109, 382*
Лобченко Е.Е. *70, 125, 216*
Лозовик П.А. *361, 373*
Лопатина И.В. *309*
Лукин А.А. *93*
Лукьянова А.Н. *200*
Луценко Т.Н. *338*
Лысенко Е.В. *338*
Макаревич Т.А. *212*
Маккавеев П.Н. *319*
Мамонтов А.А. *19, 52, 55*
Мамонтова Е.А. *19, 52, 55*
Марьяш А.А. *346*
Матвеев А.А. *49*
Минеева Н.М. *58, 117*
Минина Л.И. *70, 125*
Михайленко О.А. *247, 454*
Михайлик Т.А. *342*
Морева О.Ю. *184, 187*
Морозова В.Е. *451*
Назарова А.А. *462*
Никаноров А.М. *49, 70*
Никитина Л.В. *412*
Ничипорова И.П. *70, 216*
Нисканен С.А. *86*
Новигатский А.Н. *279*
Онищук Н.А. *23*
Орлова Т.Ю. *330*
Остапеня А.П. *204, 208, 412*
Павленко Л.Ф. *408, 462*
Павлова Г.Ю. *342*
Павлова О.А. *66, 179*
Панченко М.В. *36*
Пестунов Д.А. *36*
Петрова Т.Н. *62*
Пищальник В.М. *326*
Погодаева Т.В. *309*
Покровский О.С. *182, 193, 196, 279, 285*
Политова Н.В. *279*
Полухин А.А. *304, 319*
Полякова А.В. *244*
Полякова Т.Н. *90, 244*
Потапова И.Ю. *274*

Предеина Л.М. *420*
Пуклаков В.В. *379*
Пырина И.Л. *129*
Расплетина Г.Ф. *66*
Резников С.А. *49*
Романова Т.Н. *93*
Румянцева Е.В. *132*
Рыбакова И.В. *427*
Рыжаков А.В. *75, 377*
Рябкова О.И. *300*
Сабылина А.В. *75, 373*
Савенко А.В. *244*
Савенко В.С. *366*
Саввичев А.С. *193*
Сагалаев С.Г. *342*
Сайбаталова Е.В. *32*
Сакирко М.В. *23, 36*
Сапелко Т.В. *218*
Сапожников В.В. *313*
Сафронова Н.С. *160*
Селезнев В.А. *113*
Селезнева А.В. *113*
Семкин П.Ю. *335, 342*
Серенькая Е.П. *164*
Сергеенкова Ю.А. *322*
Сиротский С.Е. *172*
Скакальский Б.Г. *396*
Скороход И.А. *316*
Соколов Д.И. *144*
Сластина Ю.Л. *226*
Сороковикова Л.М. *39*
Степанова В.И. *335, 342*
Степанова И.Э. *129*
Степанова С.В. *304, 319*
Стукова О.Ю. *438*
Сусарева О.М. *62*
Суторихин И.А. *415*
Сутурин А.Н. *30, 32*
Сярки М.Т. *78, 86*
Тарасова Е.Н. *19, 52, 55*
Тамбиева Н.С. *247, 454*
Теканова Е.В. *78, 276*
Телегина А.А. *237*
Телегина Е.А. *237*
Терская Е.В. *200*
Тимакова Т.М. *82*
Тимошкин О.А. *30, 32*
Титова К.В. *387*
Тищенко П.П. *342*
Тищенко П.Я. *335, 342, 458*
Томберг И.В. *39*
Торгунова Н.И. *271, 322*
Трифонова И.С. *66*
Трофимчук М.М. *435*
Феоктистов В.М. *232*
Филина К.В. *189, 387*
Фрумин Г.Т. *104*
Хаймина О.В. *297*
Халиков И.С. *49*
Харитончук А.Ю. *218*
Ходжер Т.В. *309*
Ходоренко Н.Д. *335, 342, 458*
Хуан Ж.Ж. *104*
Чаженгина Е.А. *251*
Чанцев В.Ю. *297*
Чекмарева Е.А. *140*
Чекмарева Н.А. *121*
Чекрыжева Т.А. *58*
Чернова Е.Н. *338*
Четверухина М.Д. *258*
Чиганова М.А. *430*
Чичерина О.В. *326*
Чудненко К.В. *43*
Чульцова А.Л. *289, 304*
Чупаков А.В. *182, 184, 187, 193, 285, 387*
Швецова М.Г. *342*
Шевченко В.П. *189, 279*
Шестеркин В.П. *172, 241*
Шестеркина Н.М. *172*
Шимараев М.Н. *23*
Широкова Л.С. *182, 193, 196, 279, 285*
Шкирникова Е.М. *342*
Шорина Н.В. *282*
Шулькин В.М. *330*
Щур Л.А. *58*
Явловская В.В. *297*
Ялынская Е.Е. *232*
Янин Е.П. *264*
Haldna M. *97*
Laugaste R. *97*
Mäemets H. *97*
Palmik K. *97*

Научное издание

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ И МОРСКИХ ВОДАХ

Материалы V Всероссийского симпозиума
с международным участием
10–14 сентября 2012 г.
г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия

Печатается по решению Ученого совета
Института водных проблем Севера
Карельского научного центра РАН

Фото на обложке *Н.Е. Кулакова*
Редакторы *М.А. Радостина, Л.В. Кабанова*
Оригинал-макет *М.И. Федорова*

Сдано в печать 02.07.12. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Уч.-изд. л. 50,0. Усл.-печ. л. 54,2. Тираж 500 экз. Изд. № 292. Заказ № 65

Карельский научный центр РАН
Редакционно-издательский отдел
185003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50