

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

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

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

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

8-10 сентября 2015 г.

г. Ростов-на-Дону

ЧАСТЬ 2

Ростов-на-Дону

2015

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

Компьютерная верстка: Е.Л. Селютина

© Федеральное государственное бюджетное учреждение «Гидрохимический институт»

СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МОЖАЙСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД

Соколов Д.И.

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

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

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

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

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

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

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

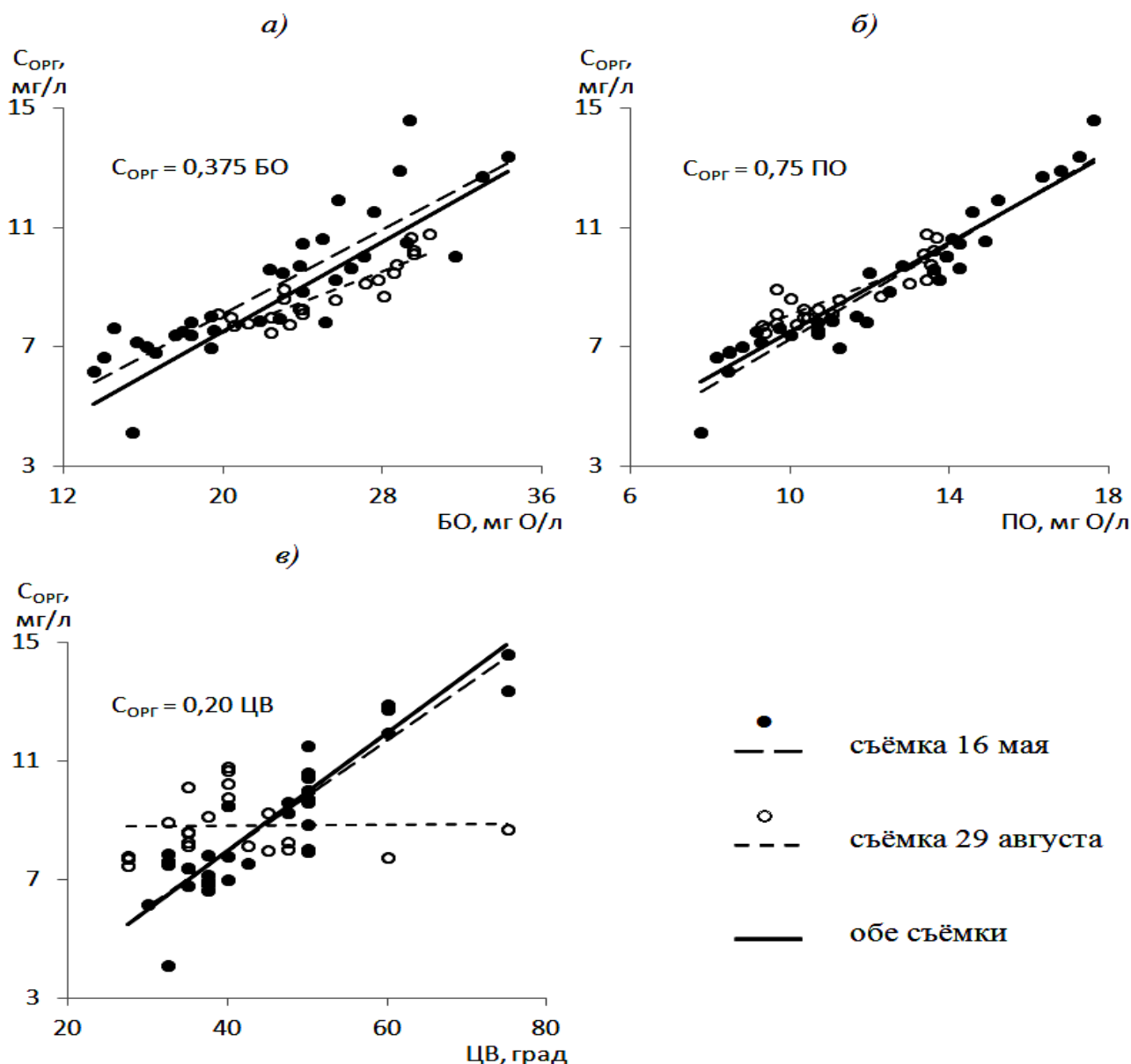


Рисунок 1 – Взаимосвязь $C_{\text{ОРГ}}$ с показателями БО (а), ПО (б), ЦВ (в) по данным съёмок Можайского водохранилища в 2012 г.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Список литературы

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