

www.thesa.ru  
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt\_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и  
Базы ВИНТИ РАН  
Сведения о журнале ежегодно публикуются  
в международной справочной системе по  
периодическим изданиям  
**Ulrich Periodical Directory**  
Одновременное издание на русском и  
английском языках делает его доступным  
для широкого круга читателей во многих странах мира  
Электронные версии журнала доступны  
через **Elibrary (www.elibrary.ru,**  
русскаяязычная версия) и **Springer**  
(**www.springer.com,** англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке  
издается в качестве отдельного выпуска к журналу  
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)  
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется  
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И  
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”  
+7(921)4021128



# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Потенциальная комплексообразующая  
способность органических веществ

Сезонная динамика содержания  
тяжелых металлов и мышьяка

Комплексный подход к сохранению  
и восстановлению лесных ресурсов

ТЕЗА  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

# Экологическая химия

Издается Санкт-Петербургским Государственным Университетом, ООО «Теза» и Санкт-Петербургским Государственным Технологическим институтом (Техническим Университетом)

## Редакционная коллегия

**А.В. Гарабаджу** – главный редактор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Р.В. Богданов** – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный университет  
**И.В. Шугалей** – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Я.В. Зачиняев** – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения  
**М.А. Илюшин** – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Г.Т. Фрумин** – член редакционной коллегии, Российский государственный гидрометеорологический университет  
**Ю.В. Миртенбаум** – выпускающий редактор, Издательство «Теза» (Санкт-Петербург)

## Редакционный совет

Я. Бохач, Чешская Республика	Г.Г. Дука, Молдова	О. Роотс, Эстония	Ю.М. Чернобережский, Россия
С.М. Гращенко, Россия	Д. Мёллер, Германия	Б.Р.Т. Симонейт, США	Г.Д. Ильницкая, Украина
Г.А. Заварзин, Россия	А. Милукайте, Литва	Г.А. Софронов, Россия	С.П. Рожков, Россия
Х.М. Зейп, Норвегия	Л.Н. Москвин, Россия	Дж. Спенглер, США	Н.Н. Рожкова, Россия
Ю.А. Золотов, Россия	С.А. Остроумов, Россия	В. Сулковский, Польша	Крупская Л.Т., Россия
Л.С. Ивлев, Россия	С. Павловски, Польша	Д.Ю. Ступин, Россия	Гордиенко П.С., Россия
В.А. Исидоров, Россия	Т.Г. Лупашку, Молдова	В.Д. Тонкопий, Россия	Ярусова С.Б., Россия
И.К. Ларин, Россия	В.Г. Поваров, Россия	Р.М. Фергюсон, США	Зорин В.В., Россия

## Тематика журнала

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры в соответствии с представленной ниже тематикой:

1. Экоотоксикология и влияние антропогенных экологических факторов на здоровье населения
2. Мониторинг атмосферы, гидросферы, литосферы (почвы) и построение моделей развития экосистем
3. Методы воздействия различных факторов на окружающую среду и достижения в области экологической аналитической химии
4. Проблемы экологического образования в высших учебных заведениях
5. Экологические проблемы мегаполисов: (экологические проблемы транспорта, жилища, переработки бытовых и промышленных отходов)
6. Экологические проблемы промышленных производств
7. Экологическая биотехнология
8. Экологические и токсикологические проблемы производства и применения наноматериалов
9. «Зеленый» органический синтез
10. Проблема тяжелых металлов в окружающей среде
11. Антропогенно-обусловленные процессы в окружающей среде
12. Пути восстановления качества окружающей среды
13. Радиационная экология
14. Технология защиты атмосферы и утилизация газовых выбросов
15. Экологические проблемы переработки возобновляемых и невозобновляемых ресурсов

Журнал «Экологическая химия» поступает в крупнейшие отечественные и зарубежные библиотеки, реферируется изданием «Chemical Abstracts», РЖ «Геофизика» и «Химия»

Журнал зарегистрирован Северо-Западным региональным управлением комитета по печати, Санкт-Петербург, № П 1435 от 25 мая 1999 г.

Авторы научных и рекламных материалов несут ответственность за достоверность представленных в редакцию журнала сведений и точность ссылок по цитируемой литературе. Редакция оставляет за собой право редакционной правки публикуемых материалов, не несет ответственности за присутствие в этих материалах данных, не подлежащих открытой публикации, и допускает к опубликованию статьи в порядке обсуждения, не всегда разделяя точку зрения авторов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Природные особенности формирования содержания органического вещества в основных притоках Ивановского водохранилища <i>Ю. С. Даценко</i>	117
Потенциальная комплексообразующая способность органических веществ поверхностных вод: I. Роль различных групп в связании ионов металлов <i>П. Н. Линник, В. А. Жежеря, В. П. Осипенко</i>	122
Превышение экологических норм содержания неорганических соединений азота в водах ледниковых рек центрального Кавказа за период 2017–2019 гг. <i>Л. З. Жинжакова</i>	136
Сезонная динамика содержания тяжелых металлов и мышьяка в воде и донных отложениях реки Шерепок (Вьетнам) <i>Н. А. Черных, Ю. И. Баева, Нго Тхе Кьонг</i>	143
Гидрохимические показатели в оценке экологического состояния вод озера Лача <i>О. Н. Мохова, А. К. Козьмин, Р. А. Мельник, А. С. Самодов</i>	153
Комплексный подход к сохранению и восстановлению лесных ресурсов России <i>И. В. Шугалей, А. П. Возняковский, Л. Т. Крупская</i>	159
Моделирование влияния основных загрязнителей на качество атмосферного воздуха в крупном промышленном центре <i>Т. В. Колобашкина, А. С. Смирнова, Р. Н. Целмс, Н. Н. Скориантов</i>	167



*Экологическая химия 2020, 29(3); 117–121.*

## **ПРИРОДНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСНОВНЫХ ПРИТОКАХ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

**Ю. С. Даценко\***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

*\*e-mail: yuri0548@mail.ru*

Поступило в редакцию 29 февраля 2020 г.

В статье на основе анализа многолетних рядов наблюдений за цветностью и перманганатной окисляемостью в реках Тверца и Волга в створе г. Тверь устанавливаются различия в составе природного органического вещества этих рек. Статистическими расчетами сезонных изменений тесноты связей цветности и перманганатной окисляемости показано, что в формировании цветности р. Волги доминирующую роль играют гуминовые соединения, в то время как в р. Тверце велика роль окрашенных соединений железа и марганца.

**Ключевые слова:** Цветность вод, перманганатная окисляемость вод, притоки Иваньковского водохранилища, статистические зависимости, коэффициенты корреляции

### **ВВЕДЕНИЕ**

Состав органических веществ (ОВ), содержащихся в природных водах, чрезвычайно разнообразен. В него входят высокомолекулярные соединения типа белков, полисахаридов и др.; простейшие вещества, такие как метан, формальдегид, низкомолекулярные кислоты, амины и т.п. В природных водах присутствуют также соединения с известным строением и свойствами, химическая природа которых до сих пор полностью не выяснена: водный гумус, терригенные гуминовые вещества. ОВ обнаруживаются в природных водах в истинно растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии. Основная фракция перечисленных выше соединений находится в растворенном виде [1].

В гидрохимическом мониторинге в качестве характеристики содержания в воде ОВ использу-

ются “интегральные” или “косвенные” показатели содержания ОВ: окисляемость воды (бихроматная, которую отождествляют с химическим потреблением кислорода – ХПК, перманганатная – ПО); величина биохимического потребления кислорода – БПК и цветность воды, характеризующая содержание окрашенных гуминовых соединений. Величины этих показателей и различные соотношения между ними позволяют оценить с известным приближением не только общее содержание ОВ в природных водах, но и получить некоторые представления об их природе, скорости образования и деструкции.

Особое значение имеет содержание ОВ в источниках питьевого водоснабжения, т.к. цветность относится к основным органолептическим показателям, а возможность образования хлорорганических соединений при обеззараживании воды тре-

бует строгого нормирования общего содержания органических соединений в исходной для станций водоподготовки воды.

Высокая цветность и окисляемость воды – главная проблема Волжского источника водоснабжения г. Москвы, базовым водным объектом которого является Иваньковское водохранилище. 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 причины повышенного содержания органического вещества в водах Верхней Волги. Водосбор Иваньковского водохранилища расположен в зоне смешанных лесов в пределах Валдайской возвышенности и верхневолжской низины. Условия избыточного увлажнения, характер рельефа и его история определили наличие в бассейне хорошо развитой речной сети, а особенности химического состава воды связаны с наличием обширного заболоченного района на водоразделе р. Волги и Медведицы [2].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для изучения процессов формирования качества воды источника водоснабжения г. Москвы проведена оценка закономерностей изменения окисляемости и цветности вод в реках Волга и Тверца – основных притоках Иваньковского водохранилища. Материалом для обобщения и анализа послужили данные многолетнего (1960–2008 гг.) гидрохимического мониторинга в рассматриваемых реках в створе г. Тверь. Частота регулярного отбора проб воды в реках за период наблюдений составляла 2 раза в месяц. Анализ проб воды проводился в лабораториях Мосводоканала по стандартным методикам.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интегральное представление о закономерностях изменений содержания органического вещества в воде притоков Иваньковского водохранилища получено статистическим анализом данных многолетнего гидрохимического мониторинга. В качестве наиболее общей и полной характеристики колебаний цветности и ПО вод рек Волга и Тверца в створе г. Тверь рассматривалась функция распределения вероятностей рассматриваемых показателей. Эмпирические ряды распределения цветности и ПО наилучшим образом аппроксимировались трехпараметрическим гамма-распределением при сравнительно небольшой величине асимметрии распределения. В табл. 1 представлены характеристики статистического распределения показателей содержания органического вещества воды рек Тверца и Волга.

Анализ распределений по сезонам года показал некоторое увеличение коэффициента вариации цветности и окисляемости зимой. Этот период представляет наибольший интерес для водоподготовки, т. к. при низких температурах обесцвечивание вод традиционными технологическими методами вызывает серьезные трудности. Вероятной причиной увеличения колебаний цветности в зимний период является глубина осеннего промерзания болотных массивов в бассейне рек. При неглубоком промерзании в зимнем стоке могут доминировать высокоцветные воды болот, в то время как при дренировании зимой только глубоких горизонтов подземных вод содержание органического вещества в реках невелико.

Величины этих показателей и различные соотношения между ними позволяют оценить не только общее содержание ОВ в природных водах, но и получить некоторые представления об их природе и особенностях внутригодовых изменений состава ОВ.

**Таблица 1.** Характеристики статистического распределения цветности и перманганатной окисляемости (ПО) в реках Волга и Тверца у г. Тверь

Река	Показатель	Тип распределения	Мат. ожидание	Стандартное отклонение
Тверца	ПО	Гамма	14.6	4.6
	Цветность	Гамма	68.0	24.0
Волга	ПО	Гамма	10.5	4.1
	Цветность	Гамма	54.0	25.0

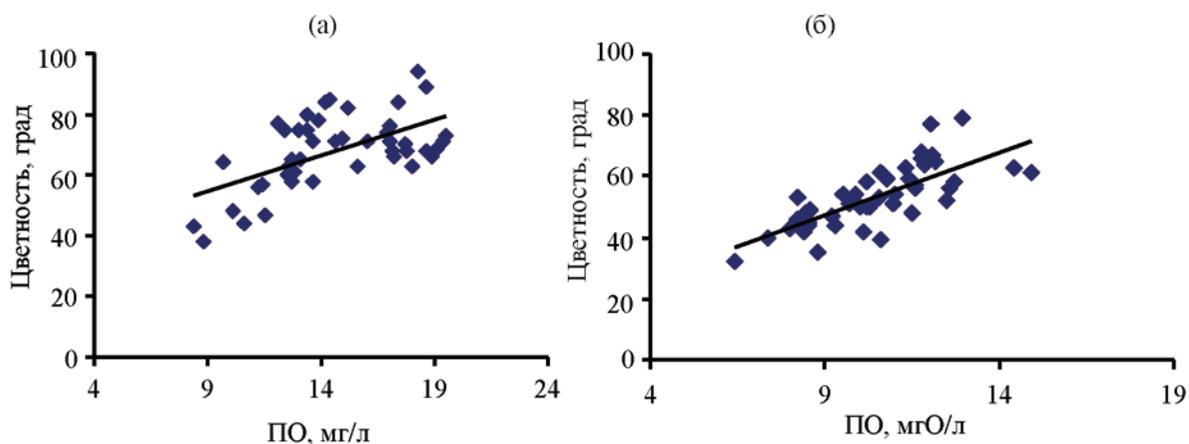


Рис. 1. Связи цветности и ПО для рек Тверцы (а) и Волги (б).

Цветность воды обусловлена наличием в природных водах истинно растворенных и коллоидных гумусовых соединений. В тоже время необходимо учитывать, что при определении цветности воды на ее величину влияет присутствие в воде солей железа и марганца. Так, 1 мг/л гидроокиси железа дает окраску соответствующую 20° платиново-кобальтовой шкалы. Соли марганца влияют еще сильнее [3]. Соотношения между косвенными показателями содержания ОВ и характер связей между ними могут служить основой для ориентировочной оценки состава ОВ в природных водах. Чем теснее связь цветности и ПО, тем большую долю ОВ в воде составляют истинно-растворенные и коллоидные соединения гуминовых кислот и фульвокислот. При увеличении доли соединений марганца и железа в воде, теснота связи ПО и цветности снижается. Таким образом, теснота связи между этими переменными может служить косвенной характеристикой качественного состава ОВ природных вод.

Полученные по многолетним данным связи среднегодовых значений ПО и Цветности рек Волга и Тверца характеризуются высокими коэффициентами корреляции. Для р. Волги эта связь оказалась существенно выше – коэффициент корреляции равен 0.73, для р. Тверцы – 0.58 (рис. 1). В 1978 г. крупнейший приток р. Волги на участке от истока до г. Тверь – р. Вазуза был зарегулирован, что неизбежно повлияло на формирование содержания и состава ОВ реки. Без учета этого влияния связь ПО и цветности р. Волга за период

1960–1978 гг. характеризуется очень высоким коэффициентом корреляции – 0.93 (соответственно после 1978 г. он снизился до 0.59).

Нетрудно предположить, что на тесноту этих связей определенное влияние оказывают закономерности внутригодовых изменений состава органического вещества в реках. Анализ многолетних рядов цветности и окисляемости по месяцам позволил проследить сезонные изменения тесноты этих связей. На рис. 2 показаны изменения коэффициента корреляции цветности и ПО в течение года в реках Волга и Тверца у г. Тверь.

Как видно из рис. 1, теснота связи показателей содержания ОВ в реках существенно различается по сезонам. Если в р. Волге максимальные значения коэффициента корреляции наблюдается зимой, то в р. Тверце эти связи в летний период намного теснее, чем в зимний. Причина этих различий заключается в различном генезисе природного ОВ этих рек. Снижение тесноты связи в р. Волге весной и летом обусловлено появлением в воде реки ОВ автохтонного (планктон и макрофиты) и аллохтонного ОВ, смываемого с поверхности водосбора в период половодья. В результате этих изменений существенно меняется угол наклона прямой регрессии связи ПО и цветности, поэтому в летний период увеличивается величина свободного члена в уравнении регрессии  $Cв = (a ПО - b)$ . Величина этого коэффициента характеризует содержание в воде так называемого “белого гумуса”, а его увеличение приводит к снижению тесноты связи цветности и ПО [3, 4].

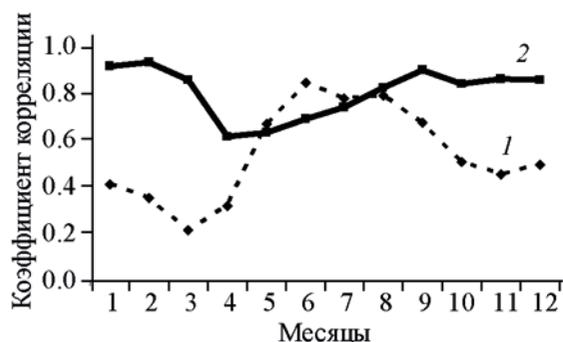


Рис. 2. Внутригодовык изменения тесноты связи ПО и цветности в (1) Тверце и (2) Волге.

Полученная зависимость коэффициентов корреляции рассматриваемых показателей ОБ с величиной свободно члена уравнения регрессии ( $R = 0.93$ ) (рис. 3) хорошо иллюстрируют эти сезонные изменения состава ОБ в р. Волга.

В р. Тверце эти изменения выражены гораздо слабее, хотя в летний период величина свободно члена уравнения регрессии также возрастает. В р. Тверце изменения в составе “белого гумуса” не являются определяющими в формировании цветности воды. На величину цветности этой реки в летний период оказывают влияние другие факторы, в частности отмеченные выше содержания соединений железа и марганца. Анализ многолетних рядов наблюдений за содержанием этих элементов в реках бассейна Иваньковского водохранилища показал, что их содержание в реках Тверца и Волга заметно различаются. Среднегодовое содержание железа и марганца в реках в створе г. Тверь в различные сезон представлены в табл. 2.

Именно повышенные содержания железа и марганца в р. Тверце по сравнению с р. Волгой определяют главные особенности содержания, сезонных изменений и цветности воды в этих реках. При этом в зимний период различия в концентра-

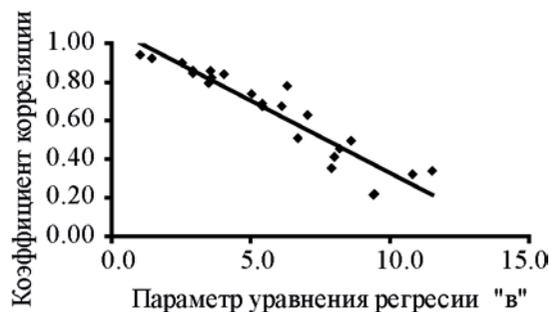


Рис. 3. Зависимость коэффициента корреляции связей цветности и ПО от свободного члена уравнения регрессии.

циях железа и марганца в реках значительно выше чем в летний, что является причиной отмеченного снижения тесноты связей показателей ОБ в р. Тверце в зимний период.

Таким образом, выявленные путем анализа многолетних рядов гидрохимических наблюдений в бассейне Иваньковского водохранилища особенности и различия в содержании и режиме показателей ОБ связаны с природными особенностями формирования химического состава вод на водосборах этих главных притоков Иваньковского водохранилища – реках Волга и Тверца. Эти особенности определяют доминирование различных процессов в формировании цветности вод Волжского источника водоснабжения г. Москвы.

## ВЫВОДЫ

Статистические распределения плотности вероятности цветности и ПО в реках Волга и Тверца у г. Тверь при их впадении в Иваньковское водохранилище аппроксимируются асимметричным гамма-распределением. Зимний период характеризуется более высокими значениями коэффициентов вариации этих показателей.

Таблица 2. Среднегодовое (1960–2004 гг.) значения концентраций железа и марганца в реках Волга и Тверца

Река	Железо, мг/л		Марганец, мг/л	
	зима	лето-осень	зима	лето-осень
Волга	0.36	0.28	0.07	0.09
Тверца	0.53	0.35	0.13	0.09

Регрессионные связи цветности и ПО в р. Волга характеризуются более высокими коэффициентами корреляции чем в р. Тверца. В сезонном аспекте изменения тесноты этих связей между этими показателями в реках существенно различаются. В р. Волга коэффициенты корреляции максимальны зимой, в р. Тверца – летом.

Основная причина снижения тесноты связи цветности и ПО в р. Тверце – высокое содержание железа и марганца, определяющее значительную роль негумусного генезиса цветности в этой реке. В р. Волга теснота этих связей снижается в летний период, когда в реке возрастает количество автохтонного ОВ.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-17-00209).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хумитаке Секи., *Органические вещества в водных экосистемах*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1986, 199 С.
2. Калмыкова, В.Г., В кн. *Природа и хозяйство Калининской области*, Калинин, 1960, сс. 82–122.
3. Цыцарин, Г.В., *Введение в гидрохимию*, Москва: Изд-во МГУ, 1988, 103 С.
4. Бердавцева, Л.Б., Лебедев, Ю.М., Мальцман, Т. С., В кн. *Комплексные исследования водохранилищ*. Вып. 1, Москва: Изд-во МГУ, 1971, сс. 149–163.

## Natural Features of Organic Matter Content Formation in the Main Tributaries of the Ivankovsky Reservoir

Y. S. Datsenko\*

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*  
\*e-mail: yuri0548@mail.ru

**Abstract**—Based on the long-term series observations analysis of water color and permanganate oxidability in the Tvertsa and Volga rivers at the Tver range, differences in the composition of natural organic matter of these rivers are established. Statistical calculations of seasonal changes in the closeness of color and permanganate oxidability relations show that humic compounds play a dominant role in the formation of color in the Volga river, while colored iron and manganese compounds play a large role in the Tvertsa river.

**Keywords:** The colour of the water, the permanganate oxidizability of water, the tributaries of the Ivankovo reservoir, statistical dependence, correlation coefficients



*Экологическая химия 2020, 29(3); 122–135.*

**ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ  
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ  
СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД:  
I. РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП В СВЯЗЫВАНИИ  
ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**

**П. Н. Линник\*, В. А. Жежеря, В. П. Осипенко**

*Институт гидробиологии НАН Украины, пр. Героев Сталинграда 12, Киев, 04210 Украина*

*\*e-mail: peter-linnik@ukr.net*

Поступило в редакцию 1 марта 2018 г.

В статье рассмотрены результаты экспериментальных исследований потенциальной комплексообразующей способности растворенных органических веществ (РОВ) поверхностных водоемов по отношению к ионам  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . В качестве объектов исследования были Каневское водохранилище (верхний участок) и оз. Вербное (г. Киев). Продолжительность эксперимента составляла 28 суток. Приведены данные о содержании в воде отдельных групп природных органических веществ, в частности гумусовых веществ, углеводов и белковоподобных соединений как наиболее вероятных комплексообразующих лигандов. Показано, что потенциальная комплексообразующая способность РОВ с учетом концентрации всех связанных металлов составляет 11.0–15.5 и 14.9–15.8 мкмоль/л соответственно для воды Каневского водохранилища и оз. Вербного и не претерпевает существенных сезонных изменений. Значительная часть ионов металлов связывается в комплексы в течение первых суток эксперимента, а равновесное состояние достигается, в основном, в течение 7-ми суток. Наибольшую роль в комплексообразовании играют гумусовые вещества как наиболее распространенная группа РОВ. В летне-осенний период возрастает также участие углеводов в связывании металлов. В наименьших количествах представлены катионные комплексы металлов с белковоподобными соединениями. Рассмотрены также особенности связывания ионов исследованных металлов отдельными группами РОВ в различные сезоны года.

**Ключевые слова:** потенциальная комплексообразующая способность, растворенные органические вещества, металлы, гумусовые вещества, углеводы, белковоподобные соединения, анионные, катионные и нейтральные комплексы

**ВВЕДЕНИЕ**

В поверхностных водах металлы мигрируют в растворенной форме в виде аква- и гидроксокомплексов, а также комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. Кроме того, для них характерны коллоидная (коллоиды, псевдоколлоиды и наночастицы) и взвешенная (ме-

таллы, адсорбированные взвешенными веществами и находящиеся в кристаллических решетках минералов, в составе биоты и детрита) формы [1–6].

Соотношение различных форм металлов в водной среде зависит в значительной степени от интенсивности протекания химических и физиче-

ских процессов, таких как гидролиз, комплексообразование, окисление-восстановление, коагуляция и адсорбция. В поверхностных водах гидролиз и комплексообразование протекают параллельно и конкурируют между собой. Если гидролиз приводит к образованию малорастворимых соединений, то комплексообразование, наоборот, способствует нахождению металлов в растворенном состоянии [1, 2]. Катионы металлов могут связываться в комплексы как с неорганическими (фторид-, фосфат-, сульфат-, силикат-ионами), так и с органическими (гумусовые вещества (ГВ), белковоподобные вещества (БПВ), углеводы, органические кислоты и другие) лигандами [1, 7–16]. Благодаря этому комплексообразованию, токсичность металлов существенно снижается, поскольку они становятся химически и биологически неактивными и одновременно безопасными для живых организмов [10]. Однако, комплексные соединения с молекулярной массой  $< 5$  кДа способны проникать через биологическую мембрану и, таким образом, они могут быть отнесены к потенциально биодоступным [17]. Связывание ионов металлов в комплексы с растворенными органическими веществами (РОВ) происходит с участием карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ), гидроксильных ( $-\text{OH}$ ), амино- ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $=\text{N}-$ ), фенольных ( $-\text{OH}_\text{ф}$ ) и карбонильных ( $=\text{C}=\text{O}$ ) групп [16, 18, 19]. В результате окислительно-восстановительных реакций меняется степень окисления поливалентных металлов, а это отражается на их токсичности. В частности, хром в степени окисления +6 проявляет высокую токсичность и канцерогенность, а Cr(III) относится к эссенциальным элементам. As(III) гораздо токсичнее, чем As(V), а токсичность ванадия в степени окисления +5 значительно больше, чем в степени окисления +4 [20–25]. Растворенные в воде Fe(II) и Mn(II) в аэробных условиях окисляются до Fe(III) и Mn(IV) с образованием малорастворимых оксидов и гидроксидов, что приводит к их седиментации и выведению из фазы раствора. Роль адсорбции в миграции металлов в поверхностных водах существенно возрастает при увеличении содержания взвешенных веществ минеральной природы. Большинство из рассмотренных выше процессов способствует детоксикации металлов в водной среде, что важно с экологических позиций.

Целью наших исследований было установление сезонных особенностей комплексообразования, определение потенциальной комплексообразующей способности РОВ поверхностных вод в целом и отдельных их групп в частности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментальных исследований использовалась природная вода из верхнего участка Каневского водохранилища (Оболонский залив) и оз. Вербного, которое относится к пойменному водоему Каневского водохранилища и имеет с ним гидравлическую связь. Избранные водные объекты отличаются между собой как количественным содержанием РОВ, так и соотношением в их составе ГВ, углеводов и БПВ.

Пробы воды отбирались весной (апрель), летом (июнь) и осенью (сентябрь) с поверхностного слоя исследуемых водоемов на глубине около 0.5 м в полиэтиленовые сосуды емкостью 5 л. Сразу же после отбора проб воду пропускали через мембранный фильтр СА “Fioconi” (КНР) с диаметром пор 0.45 мкм. В фильтрах природной воды определяли концентрацию ГВ, углеводов и БПВ и контролировали ее изменение в течение эксперимента. Кроме того, измеряли концентрацию растворенной формы исследуемых металлов (Al, Fe, Cu) в воде и исследовали их распределение среди комплексных соединений с РОВ. Затем к фильтрату природной воды одновременно добавляли по 500 мкг/л каждого из указанных металлов. Контролем служила очищенная водопроводная вода. В течение эксперимента, который длился 28 суток, измеряли рН воды с помощью рН-метра рН-150МИ (РФ). Содержание растворенных металлов определяли на 1-е, 7-е, 14-е и 28-е сутки эксперимента.

Для исследования распределения металлов среди соединений с различным знаком заряда и среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы применяли метод ионообменной хроматографии. Для этих целей использовали колонки с диэтиламиноэтилцеллюлозой (ДЭАЭ-целлюлозой) и карбоксиметилцеллюлозой (КМ-целлюлозой). Фильтрат природной воды без добавления и с добавлением металлов последовательно пропускали сначала через колонку с ДЭАЭ-целлюлозой, а затем – с КМ-целлюлозой.

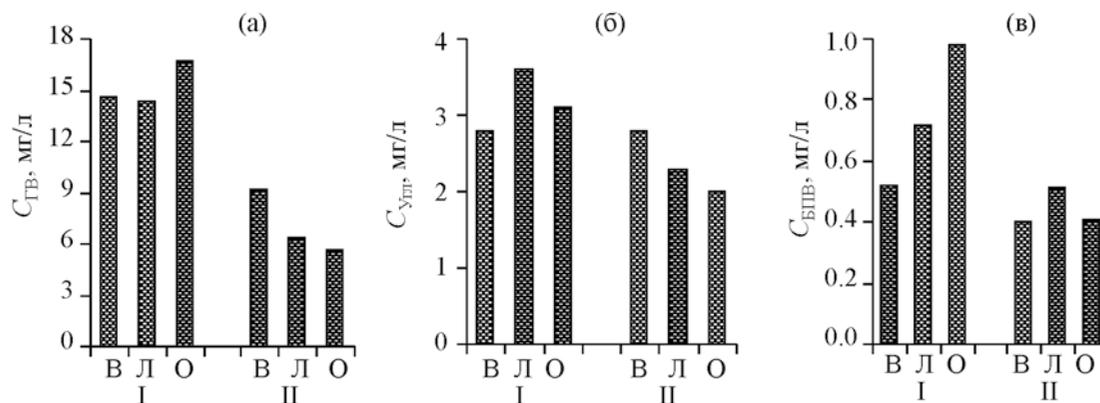


Рис. 1. Концентрация ГВ (а), углеводов (б) и БПВ (в) в исходной воде из Каневского водохранилища (I) и оз. Вербного (II) в различные сезоны 2019 г. В, Л, О – соответственно весна, лето и осень.

Для элюирования органических соединений из колонок использовали 0.3 моль/л раствор NaOH и 0.1 моль/л HCl. Анионная фракция, выделяемая из колонки с ДЭАЭ-целлюлозой, содержит соединения металлов с отрицательным знаком заряда и их комплексы с ГВ. В катионной фракции, которую получают из колонки с КМ-целлюлозой, содержатся соединения металлов с положительным знаком заряда и комплексы с БПВ. Нейтральная фракция, выделяемая после прохождения пробы воды через колонки с целлюлозными ионитами, содержит нейтральные соединения металлов и их комплексы с углеводами. Подробная информация о последовательности действий при использовании указанного выше метода ионообменной хроматографии изложена в ранее опубликованных статьях [26, 27].

Концентрацию металлов в составе анионной, катионной и нейтральной фракций определяли после фотохимической деструкции содержащихся в них органических соединений. Для этого аликвоты указанных фракций объемом по 25 мл вносили в кварцевые стаканы и к ним добавляли по 5 капель концентрированной  $HNO_3$  квалификации “х. ч.” и 35%-ного раствора  $H_2O_2$ . В дальнейшем пробу облучали ртутно-кварцевой лампой ДРТ-1000 в течение 2.0–2.5 ч.

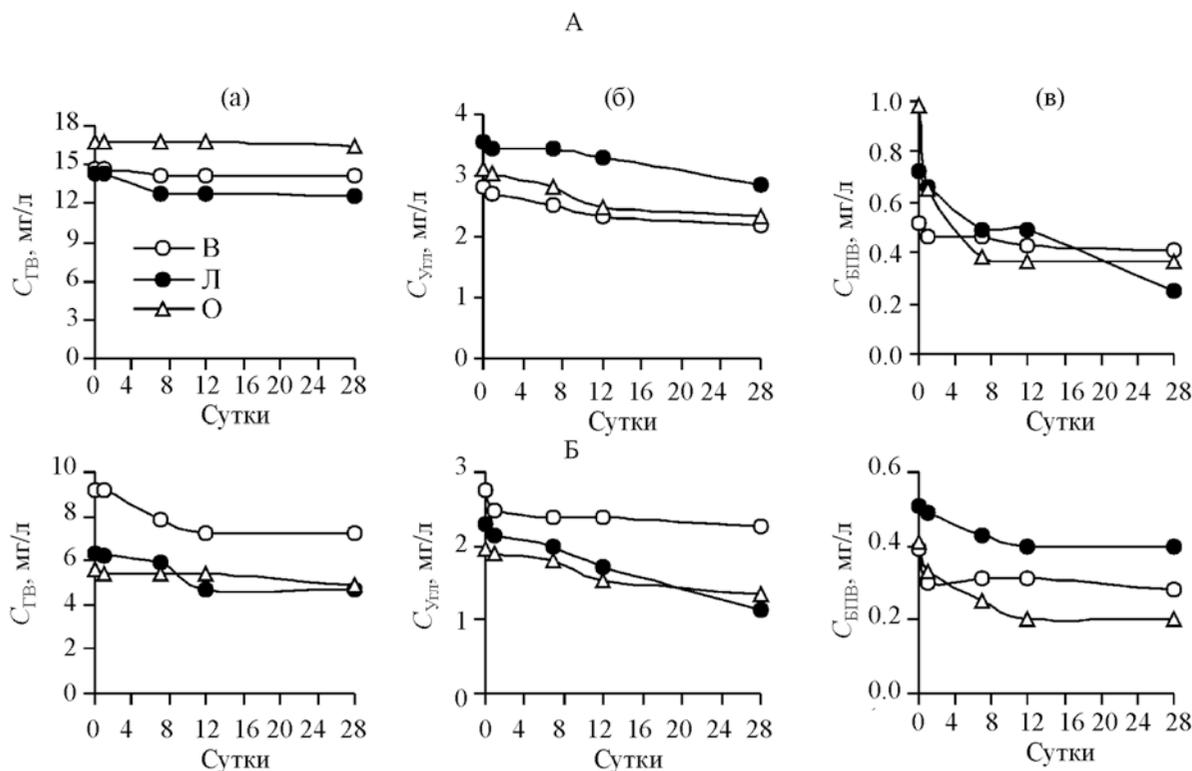
Для детектирования Al(III) и Fe(III) применяли методики фотометрического анализа с использованием, соответственно, реагентов хромазуrolа S и о-фенантролина [28, 29], а для Cu(II) – методику хемилюминесцентного анализа [30].

Концентрацию ГВ, углеводов и БПВ измеряли с помощью методик фотометрического анализа, описанных в [31–34].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Содержание отдельных групп органических веществ в исследованных водоемах.** Данные о концентрации различных групп РОВ в воде Каневского водохранилища и оз. Вербного в различные сезоны 2019 г. показывают, что в их составе доминируют ГВ (рис. 1). При этом в воде Каневского водохранилища их концентрация почти в 2.5 раза выше, чем в оз. Вербном. Что же касается углеводов, то различие в их содержании в исследованных водных объектах не столь велико. Причина этого состоит в том, что концентрация углеводов зависит от интенсивности развития в водоемах фитопланктона и высшей водной растительности, которые являются основным источником их поступления в водную среду. Наименьшая концентрация характерна для БПВ, тем не менее, она в среднем в 1.7 раза выше в воде Каневского водохранилища.

Для установления возможных изменений в содержании указанных групп РОВ измеряли их концентрацию в течение эксперимента. Оказалось, что в наименьшей степени изменялась концентрация ГВ (рис. 2), что и следовало ожидать, так как эти органические соединения наиболее устойчивы к окислению и деструкции по сравнению с другими группами РОВ [35]. Более заметное изменение



**Рис. 2.** Изменение концентрации ГВ (а), углеводов (б) и БПВ (в) в воде Каневского водохранилища (А) и оз. Вербного (Б) в течение эксперимента. В, Л, О – соответственно весна, лето и осень.

их концентрации летом возможно за счет меньшей устойчивости планктонного гумуса, который формируется в водоемах в этот период. Кроме того, в летнее время происходит трансформация высокомолекулярных их соединений в низкомолекулярные за счет фотохимического окисления и усиления микробиологической активности [36–39]. Нельзя исключать и то, что небольшая часть ГВ в течение экспериментов сорбировалась на поверхности мельчайших частиц гидроксидов алюминия и железа, которые могли образоваться в воде и частично седиментировать.

Концентрация углеводов и БПВ изменялась в большей степени, поскольку эти органические вещества относятся к легкоокисляемым. Так, содержание углеводов в воде к концу эксперимента снижалось в 1.2–2 раза, а БПВ – в 1.3–2.9 раза по сравнению с исходной их концентрацией (рис. 2). В определенной степени это отражалось и на содержании растворенной формы металлов,

поскольку некоторая их часть была связана в комплексы с этими группами РОВ.

#### Изменение концентрации растворенной формы металлов в течение эксперимента.

Продолжительность эксперимента существенным образом влияет на концентрацию растворенной формы металлов, поскольку многие из них при значениях рН природной воды гидролизуют, образуют мелкодисперсные частицы оксидов и гидроксидов, которые со временем седиментируют и адсорбируются на стенках сосудов. К концу проведения эксперимента содержание растворенных металлов резко снижалось (рис. 3). Так, концентрация  $Al_{\text{раств}}$  снизилась почти в 1.7 и 1.8 раза,  $Fe_{\text{раств}}$  – в 2.3 и 2.7 раза  $Cu_{\text{раств}}$  – в 5.1 и 4.2 раза соответственно в воде Каневского водохранилища и оз. Вербного. Как видно, наибольшее снижение растворенной формы характерно для  $Cu(II)$ , что, вероятней всего, объясняется соосаждением той части металла, которая не связана в комплексы с

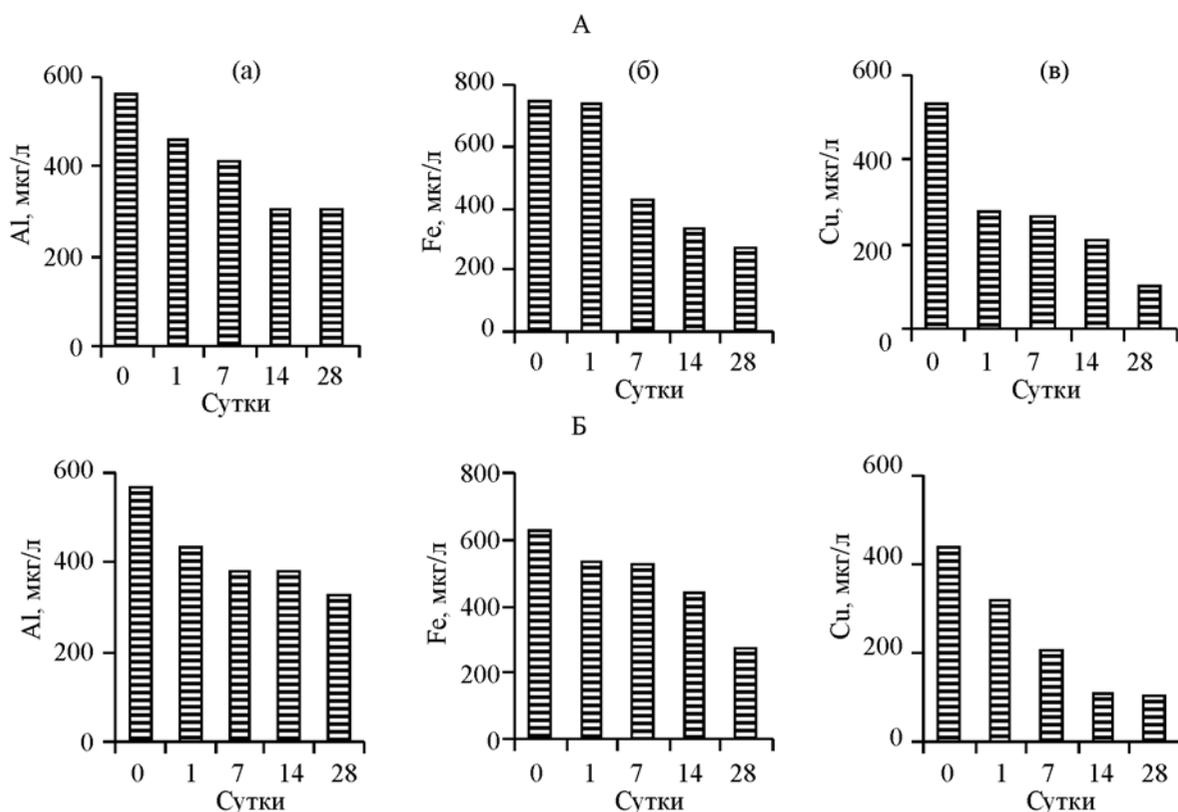
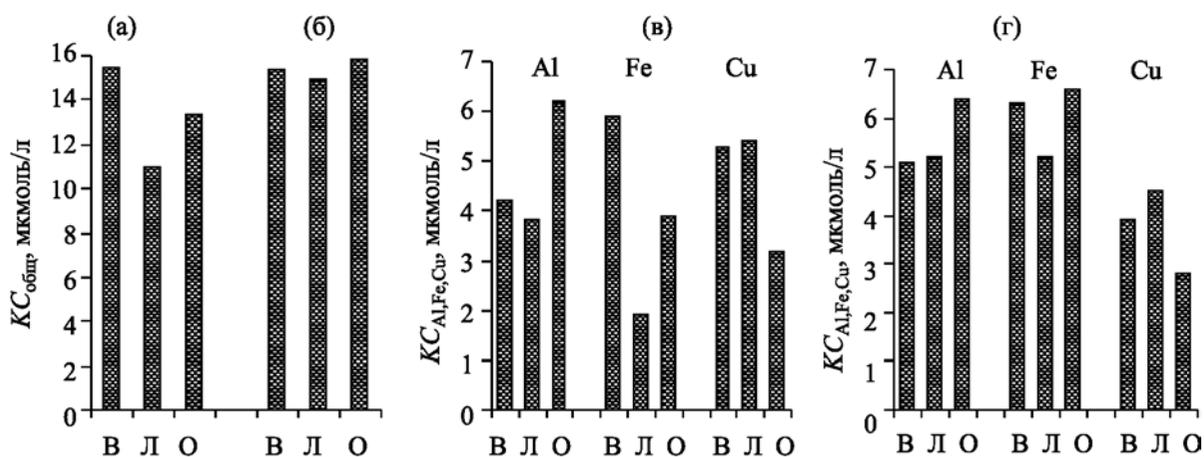


Рис. 3. Изменение концентрации растворенной формы (а) Al(III), (б) Fe(III) и (в) Cu(II) в воде из Каневского водохранилища (А) и оз. Вербного (Б) в течение эксперимента, осень 2019 г.

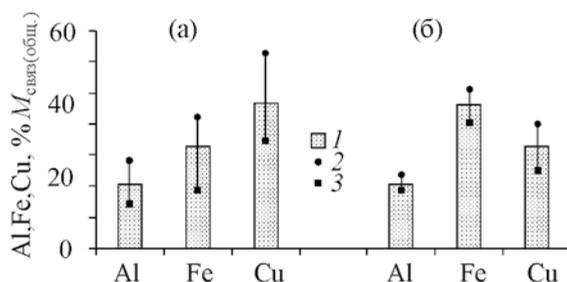
РОВ. Однако, с течением времени определенная часть  $Cu_{\text{раств}}$  адсорбируется также на поверхности образующихся оксидов Fe(III) и стенках сосудов. Поэтому комплексообразующую способность РОВ в целом и их отдельных групп по отношению к металлам методически правильнее определять в течение первых нескольких суток эксперимента.

**Потенциальная комплексообразующая способность (КС) РОВ.** Комплексообразование с участием природных органических веществ поверхностных водоемов имеет фундаментальное значение в химии металлов. Этот процесс влияет в значительной степени на концентрацию их так называемых “свободных” ионов как наиболее токсичной формы, определяет миграционную способность металлов, кислотно-щелочное равновесие среды, а соответственно растворимость металлов, их химическую и биологическую активность и, в конечном итоге, токсичность для водной биоты [40].

Потенциальная КС РОВ выражается через максимальную концентрацию металлов, которые могут быть связаны в комплексы с органическими лигандами природной воды в условиях “насыщения” комплексообразующих центров последних ионами металлов. Часто потенциальную КС РОВ поверхностных вод устанавливают по количеству какого-либо металла, связанного с ними в комплексы [41, 42]. Методология наших исследований ранее базировалась на этом же принципе, поскольку потенциальную КС РОВ мы оценивали по концентрации связанного в комплексы металла (например,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) [10, 30, 43, 44]. Однако, в природной водной среде всегда находится смесь металлов. Одни из них образуют прочные комплексные соединения с природными органическими лигандами, а другие, например  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , связываются ими в меньшей степени. Поэтому в самом начале эксперимента в природную воду одновременно вводились 3 металла.



**Рис. 4.** Комплексообразующая способность РОВ Каневского водохранилища (а, в) и оз. Вербного (б, г) в различные сезоны года.  $КС_{общ}$  – суммарная комплексообразующая способность,  $КС_{Al,Fe,Cu}$  – комплексообразующая способность, выраженная по концентрации каждого из металлов. В, Л, О – соответственно весна, лето и осень.



**Рис. 5.** Относительное содержание алюминия, железа и меди, связанных в комплексы с РОВ, в общем балансе комплексных соединений этих металлов в воде Каневского водохранилища (а) и оз. Вербного (б). 1 – среднее значение, 2, 3 – предельные величины.

Выбор в наших исследованиях Al(III), Fe(III) и Cu(II) обусловлен тем, что эти металлы образуют прочные комплексы с природными органическими лигандами, в частности с ГВ, и в растворенной форме они находятся в водной среде, как правило, в составе комплексных соединений [11, 26, 45–47].

Результаты наших исследований показали, что суммарная КС РОВ Каневского водохранилища и оз. Вербного составляет, соответственно, 11.0–15.5 и 14.9–15.8 мкмоль/л (рис. 4), то есть эти величины близки, хотя исследованные водоемы различаются между собой и по общему содержанию РОВ, и по их компонентному составу (рис. 1).

Это различие касается, прежде всего, концентрации ГВ, которая примерно в два раза больше в воде Каневского водохранилища, а именно эта группа РОВ активно связывает ионы металлов в

комплексы. Из приведенных данных можно видеть, что наибольшие показатели  $КС_{общ}$  приходятся на весенний период. Для оз. Вербного сезонные различия в величинах  $КС_{общ}$  не столь заметны. Если оценивать КС РОВ по отдельным металлам, то можно убедиться, что для Каневского водохранилища она мало отличается (в среднем 4.7, 3.9 и 4.6 мкмоль/л по Al(III), Fe(III) и Cu(II) соответственно). Для оз. Вербного КС РОВ по Cu(II) оказалась наименьшей (в среднем 3.7 мкмоль/л против 5.6 и 6.0 мкмоль/л по Al(III) и Fe(III) соответственно). Имеются различия и в сезонном связывании металлов в комплексы. Так, в воде Каневского водохранилища железо и медь в большей степени связывались в комплексы весной и летом, тогда как алюминий – осенью. В воде оз. Вербного максимальная КС РОВ по железу наблюдалась

## Комплексообразующая способность РОВ поверхностных водных объектов из различных регионов

Водные объекты	Металлы	КС РОВ, мкмоль/л	Литературный источник
р. Анлёнс (Anllóns), Испания	Cu(II)	1.10–1.70	[49]
р. Кирью (Kiryu), Япония	Cu(II)	0.56–0.75	[42]
Речные воды юго-восточной части США	Cd(II)	0.04–0.79	[41]
	Cu(II)	1.0–5.4	
	Pb(II)	5.0–17.8	
Реки и эстуарии США	Cu(II)	0.4–2.9	[48]
Реки и озера Канады	Cu(II)	23.0–49.0	[50, 51]
	Cd(II)	5.0	
	Pb(II)	19.0	
	Hg(II)	55.0	
Реки Австралии	Cu(II)	0.46–0.70	[52]
Реки Новой Зеландии	Al(III)	6.5–9.8	[53]
Киевское водохранилище, Украина	Cd(II)	0.34–1.18	[11, 44]
	Pb(II)	0.32–1.16	
	Zn(II)	1.14–3.37	
	Cu(II)	0.96–5.96	
Каневское водохранилище, Украина	Cd(II)	0.28–1.32	[44]
	Pb(II)	0.64–1.59	
	Zn(II)	1.38–2.84	
Кременчугское водохранилище, Украина	Cd(II)	0.42–1.38	[11, 44]
	Pb(II)	0.81–1.86	
	Zn(II)	1.56–5.08	
	Cu(II)	0.94–5.24	

весной и осенью, по алюминию – осенью, а по меди – весной и летом.

Мы попытались сравнить полученные нами данные о потенциальной КС РОВ по отдельным металлам с таковыми для водных объектов из других регионов (таблица). Оказалось, что они мало отличаются от тех, что получены другими авторами, и примерно такие же, как и установленные нами ранее для водохранилищ Днепровского каскада.

Как следует из данных рис. 5, в воде Каневского водохранилища доля Al(III), Fe(III) и Cu(II) в общем балансе связанных в комплексах металлов менялась в пределах, соответственно, 14.5–28.4% (в среднем 20.5%), 18.8–42.3% (в среднем 32.7%)

и 34.6–62.7% (в среднем 46.8%). Аналогичные показатели для оз. Вербного таковы: Al(III) – 18.7–24.0% (в среднем 20.8%), Fe(III) – 40.5–51.0% (в среднем 46.4%) и Cu(II) – 25.0–39.8% (в среднем 32.8%). Соответствующие расчеты выполнены с учетом максимального связывания металлов в комплексы с РОВ в различные сезоны года. Оказалось, что в воде Каневского водохранилища среди исследованных металлов в наибольшей степени связывалась в комплексы медь, а в воде оз. Вербного – железо.

Следует учитывать, что при совместном присутствии металлов в воде происходит конкуренция между ними за связывающие центры в макромолекулах ГВ, углеводов и БПВ. В определенной

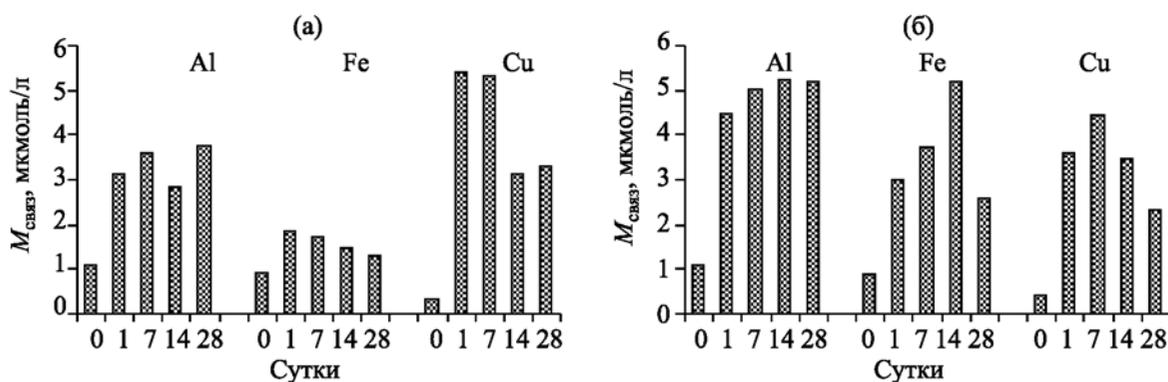


Рис. 6. Изменение концентрации связанных в комплексы металлов в течение эксперимента в воде Каневского водохранилища (а) и оз. Вербного (б) летом 2019 г. (для сравнения концентрация связанных металлов выражена в мкмоль/л).

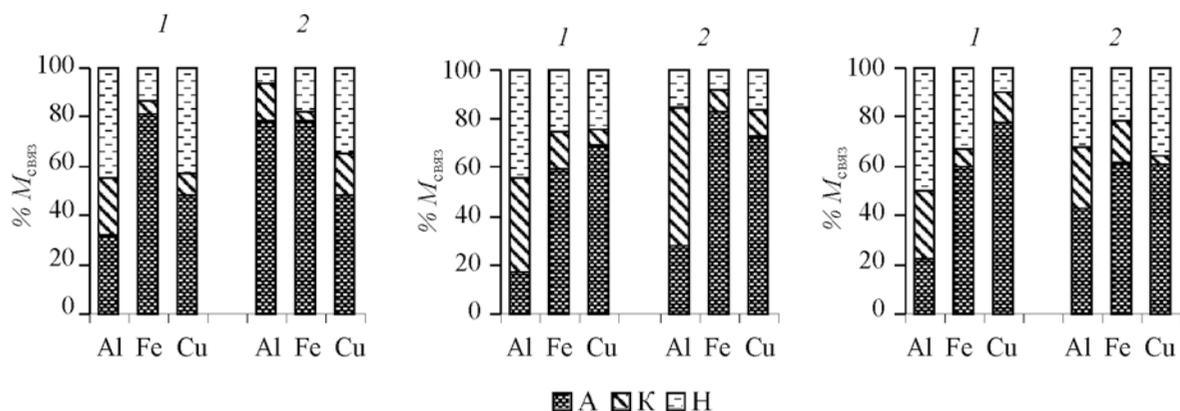
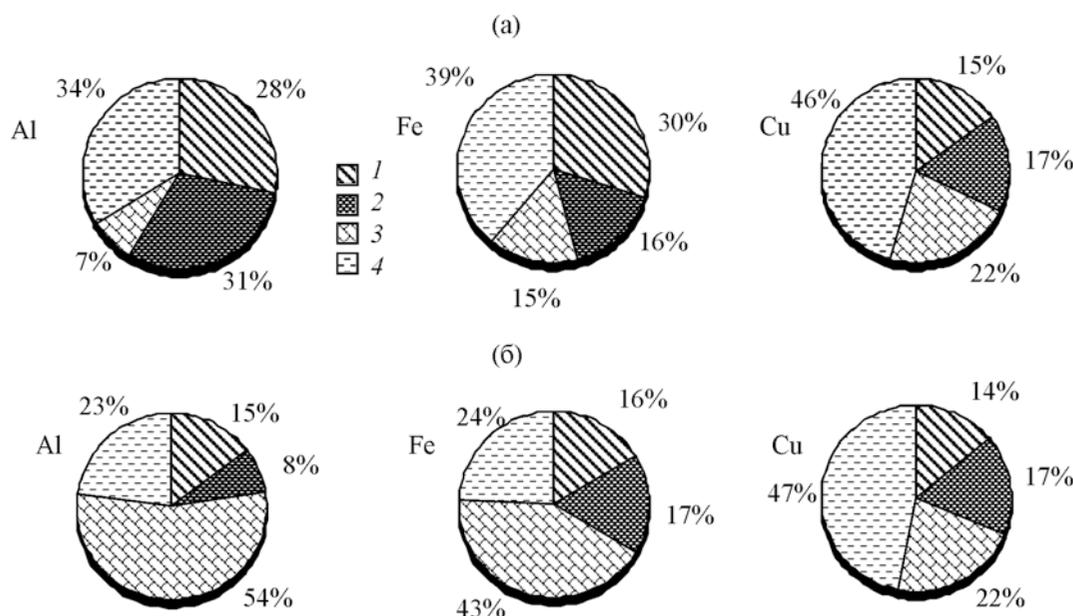


Рис. 7. Распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ анионной (А), катионной (К) и нейтральной (Н) фракций в воде Каневского водохранилища (1) и оз. Вербного (2) весной, летом и осенью (соответственно левая, центральная и правая часть рисунка) при максимальном их содержании во фракциях.

степени это подтверждается и результатами наших экспериментальных исследований.

Устойчивость образующихся комплексов металлов зависит как от химических свойств самих металлов, так и от природы органических веществ. Как известно [11, 45], наиболее устойчивые комплексы образуются между ионами Fe(III) и Cu(II) и ГВ. В то же время  $Al_{раств}$  в поверхностных водах с высоким содержанием ГВ находится преимущественно в виде комплексов с этими органическими веществами [26]. Вполне логично было предполагать, что комплексообразование будет происходить, прежде всего, с участием ГВ, так как они доминируют в составе РОВ исследованных водоемов (рис. 1). Летом в связывании металлов в комплек-

сы возрастает роль органических соединений – продуктов метаболизма, в частности углеводов и БПВ, концентрация которых в этот период года заметно увеличивается. Однако, эти органические вещества характеризуются меньшей устойчивостью к воздействию факторов среды. При повышении температуры и бактериальной активности они разлагаются и не способны накапливаться в воде. К тому же, они активно ассимилируются биотой. Следовательно, концентрации этих групп РОВ всегда ниже чем ГВ. Тем не менее, ранее нами было показано, что в поверхностных водных объектах с относительно низким содержанием ГВ заметным становится комплексообразование с участием углеводов [46, 54]. В ходе эксперимента было обнаружено, что определенная часть метал-



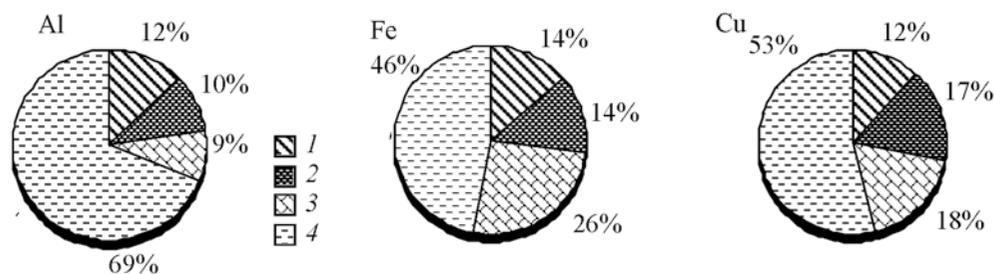
**Рис. 8.** Относительное содержание Al(III), Fe(III) и Cu(II) в составе анионных комплексных соединений металлов с различной молекулярной массой в воде Каневского водохранилища (а) и озера Вербного (б), 1-е сутки эксперимента, лето 2019 г. Молекулярная масса комплексов: 1 – >20 кДа, 2 – 20–5 кДа, 3 – 5–1 кДа, 4 – <1 кДа.

лов находилась в составе нейтральных комплексов с углеводами.

Относительно кинетики комплексообразования необходимо отметить следующее. Уже в течение первых суток эксперимента значительная часть металлов связывается в комплексы, а равновесное состояние достигается, в основном, в течение 7-ми суток. В качестве примера на рис. 6 приведены соответствующие данные для летнего периода. Оказалось, что в воде Каневского водохранилища в наибольших количествах связывалась Cu(II), тогда как образование комплексных соединений Fe(III) было заметно ниже. В воде оз. Вербного больше всех связывался в комплексы Al(III).

**Распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы.** Результаты экспериментальных исследований показали, что Fe(III) и Cu(II) связываются в комплексы преимущественно с ГВ и имеют отрицательный заряд. Относительное содержание указанных металлов в составе этих анионных комплексов достигает около 80% их общего содержания в связанном состоянии ( $M_{\text{связ}}$ ) (рис. 7). Лишь весной доля Cu(II) в составе анионных комплексов

ниже и не превышает 50%  $Cu_{\text{связ}}$ . В этот период становится заметным относительное содержание нейтральных комплексов Cu(II) с углеводами (от 43%  $Cu_{\text{связ}}$  в воде Каневского водохранилища до 35%  $Cu_{\text{связ}}$  в воде оз. Вербного). Распределение Al(III) среди образующихся комплексных соединений имеет свои особенности. Оказалось, что в составе анионных комплексов доля этого металла была наименьшей (от 17 до 32%  $Al_{\text{связ}}$  в воде Каневского водохранилища и от 27.5 до 43%  $Al_{\text{связ}}$  в воде оз. Вербного). Лишь весной в воде оз. Вербного относительное содержание алюминия в составе анионных комплексов превалировало, достигая почти 80%  $Al_{\text{связ}}$ . Эти результаты убеждают в том, что между исследованными металлами происходит конкуренция за связывающие центры в макромолекулах органических соединений. По всей видимости, доминирующее связывание Fe(III) и Cu(II) в комплексы с ГВ приводит к тому, что активные центры этих органических веществ уже заняты указанными металлами, а Al(III) в этой ситуации не способен с ними связаться. Поэтому в комплексообразовании этого металла заметную роль играют другие группы РОВ – углеводы и белковые соединения, хотя их концентрация в воде



**Рис. 9.** Относительное содержание Al(III), Fe(III) и Cu(II) в составе анионных комплексных соединений металлов с различной молекулярной массой в воде Каневского водохранилища, 28-е сутки эксперимента, лето 2019 г. Молекулярная масса комплексов: 1 – >20 кДа, 2 – 20–5 кДа, 3 – 5–1 кДа, 4 – <1 кДа.

намного ниже чем ГВ. Относительное содержание нейтральных комплексов Cu(II) выше в воде оз. Вербного, что можно объяснить более низкими концентрациями ГВ и преимущественным содержанием в их составе Fe(III) по сравнению с другими металлами.

В природных условиях, когда дополнительные концентрации металлов не вносятся, значительная часть растворенной Cu(II) в воде оз. Вербного также обнаруживается в составе нейтральных комплексов в отличие от Каневского водохранилища, где доминируют анионные соединения этого металла [46, 54]. О связывающей способности полисахаридов, выделяющихся фитопланктоном, по отношению к ионам металлов сообщается также в ряде работ других исследователей [55, 56].

В составе катионных комплексов с БПВ оказалось наименьшее содержание Fe(III) и Cu(II). Это объясняется тем, что концентрация БПВ очень низкая в воде исследованных водоемов, о чем уже говорилось выше. К тому же, они не устойчивы в природной водной среде и подвергаются деструкции под воздействием факторов водной среды, особенно в летний период года. Тем не менее, эта группа РОВ также участвует в комплексообразовании [57].

**Особенности связывания металлов в комплексы анионной фракцией РОВ.** В составе кислотной группы РОВ природной воды преобладают ГВ, которые образуют с ионами металлов анионные комплексы. При этом сами ГВ состоят из различных по молекулярной массе фракций, что, несомненно, сказывается на их комплексо-

образующей способности. Для сравнительной оценки связывающей способности отдельных фракций ГВ в отношении исследованных металлов, они были выделены методом гель-хроматографии, и в каждой из них определялось содержание металлов. Оказалось, что Cu(II) связывается в комплексы с ГВ преимущественно невысокой молекулярной массы ( $\leq 5$  кДа). В их составе обнаружено около 70% Cu<sub>анион</sub>, причем это характерно как для Каневского водохранилища, так и для оз. Вербного (рис. 8). Связывание в комплексы Al(III) и Fe(III) имеет некоторые особенности. Если в воде Каневского водохранилища значительная часть этих металлов (59% Al<sub>анион</sub> и 46% Fe<sub>анион</sub>) обнаружена в составе высокомолекулярных комплексов с молекулярной массой >20 и 20–5 кДа, то в воде оз. Вербного преобладали комплексы этих металлов с относительно невысокой молекулярной массой (< 5 кДа). Их доля составляла соответственно 77% Al<sub>анион</sub> и 67% Fe<sub>анион</sub>. По-видимому, это обусловлено определенными различиями в свойствах самих ГВ и их происхождении. В Каневское водохранилище они поступают с вышерасположенного Киевского водохранилища, где вначале концентрируются в Припятском отроге за счет стока р. Припять. В оз. Вербном некоторая часть гумуса имеет автохтонную природу, так как образуется в самом водоеме (так называемый “планктонный гумус”). Наверное, немаловажное значение оказывают и химические свойства самих металлов.

В течение эксперимента происходило перераспределение металлов между различными фракциями ГВ. При этом оно коснулось Cu(II) в меньшей

степени, чем Al(III) и Fe(III). В этом можно убедиться на примере результатов исследований для Каневского водохранилища (рис. 9).

К концу эксперимента доля анионных комплексов Al(III) и Fe(III) с молекулярной массой < 5 кДа составляла, соответственно, 78% Al<sub>анион</sub> и 72% Fe<sub>анион</sub>, то есть возросла соответственно в 1.9 и 1.3 раза по сравнению с началом эксперимента. Доля таких же комплексных соединений Cu(II) практически не изменилась (68% вначале и 71% Cu<sub>анион</sub> в конце эксперимента).

### ВЫВОДЫ

Установление потенциальной КС РОВ поверхностных вод представляет не только научный, но и практический интерес, прежде всего с экологических позиций. Комплексообразование существенным образом влияет на концентрацию так называемых “свободных” (гидратированных) ионов металлов, как наиболее токсичной формы для водной биоты. Результаты таких исследований позволяют оценить резистентность водных экосистем к токсическому воздействию металлов в условиях антропогенного загрязнения.

Суммарная потенциальная комплексообразующая способность РОВ воды Каневского водохранилища и оз. Вербного с учетом концентрации связанных металлов (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup>) составляет, соответственно, 11.0–15.5 и 14.9–15.8 мкмоль/л и незначительно меняется в сезонном аспекте.

Большая часть исследованных металлов связывается в комплексы с РОВ в течение первых суток эксперимента, а равновесное состояние достигается, в основном, в течение 7-ми суток. Это говорит о том, что комплексообразование с участием природных органических соединений происходит сравнительно медленно. Поэтому можно предположить, что при залповом сбросе сточных вод содержащих металлы и их поступлении в водные объекты, определяющую роль в судьбе металлов вначале будут играть процессы адсорбции на взвешенных веществах и седиментации, а затем – комплексообразования.

Наибольшую роль в комплексообразовании играют ГВ как доминирующая группа РОВ. В воде Каневского водохранилища и оз. Вербного с ними

была связана большая часть железа (59.6–81.5 и 27.5–78.9% Fe<sub>связ</sub>) и меди (48.0–77.5 и 48.5–73.2% Cu<sub>связ</sub>). В то же время Al(III) связывался в комплексы с ГВ в меньшей степени, что объясняется конкуренцией между ионами металлов за связывающие центры. Летом и осенью в комплексообразовании повышается роль углеводов как продуктов метаболизма фитопланктона и высшей водной растительности.

Следовательно, комплексообразование наряду с адсорбцией и седиментацией следует рассматривать как важнейшие факторы, влияющие на миграционную подвижность металлов, их распределение среди абиотических компонентов, химическую и биологическую активность, а, соответственно, и на токсичность для гидробионтов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Линник, П.Н., Набиванец, Б.И., *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1986, 272 С.
2. Папина, Т.С., *Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем*, Аналит. обзор, ГПНТБ СО РАН, ИВЭП СО РАН, Новосибирск, 2001, 58 С.
3. Allen, H.E., *Sci. Total Environ., Supplement*, 1993, pp. 23–45.
4. Priadi, C., Bourgeault, A., Ayrault, S., Gourlay-Francé, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Bonté, Ph., Mouchel, J.-M., *J. Environ. Monit.*, 2011, vol. 13, pp. 1470–1479.
5. Reeder, R.J., Schoonen, M.A.A., Lanzirotti, A., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, vol. 64, pp. 59–113. doi 10.2138/rmg.2006.64.3
6. Van Briesen, J.M., Small, M., Weber, C., Wilson, J., *Modeling of pollutants in complex environmental systems*, Edited by Grady Hanrahan: ILM Publications, 2010, vol. II, Chapter 4, pp. 133–149.
7. Bi, S.P., Yang, X.D., Zhang, F.P., Wang X.L., Zou G.W., *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, vol. 370, pp. 984–996. doi 10.1007/s002160100913
8. Инцкирвели, Л.Н., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Москва: ГЕОХИ АН СССР, 1975, 31 С.
9. Перминова, И.В., *Автореф. дис. ... докт. хим. наук*, Москва, 2000, 50 С.

10. Linnik, P.N., Vasilchuk, T.A., *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice*, Perminova, I.V., Hatfield, K., and Hertkorn, N., Eds., NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser., Dordrecht: Springer, 2005, vol. 52, pp. 135–154.
11. Osadchyy, V., Nabyvanets, B., Linnik, P., Osadcha, N., Nabyvanets, Yu., *Processes determining surface water chemistry*, Switzerland: Springer International Publishing, 2016, 270 P. doi 10.1007/978-3-319-42159-9\_5
12. Tipping, E., *Cation binding by humic substances*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004, 434 P.
13. Alekseev, Yu.E., Garnovskii, A.D., Zhdanov, Yu.A., *Russ. Chem. Rev.*, 1998, vol. 67, no. 8, pp. 649–669. doi org/10.1070/RC1998v067n08ABEN000343.
14. Gouvêa, S.P., Vieira, A.A.H., Lombardi, A.T., *Chemosphere*, 2005, vol. 60, pp. 1332–1339. doi 10.1016/j.chemosphere.2005.01.061
15. Lamelas, C., Wilkinson, K.J., Slaveykova, V.I., *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, pp. 6109–6116. doi 10.1021/es050445t
16. Попов, А.И., *Гуминовые вещества: свойства, строение, образование*, Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петербурга. у-та, 2004, 248 С.
17. Rubini, P., Lakatos, A., Champmartin, D., Kiss, T., *Coord. Chem. Rev.*, 2002, vol. 228, pp. 137–152. doi 10.1016/S0010-8545(01)00467-2
18. Elkins, K.M., Nelson, D.J., *Coord. Chem. Rev.*, 2002, vol. 228, pp. 205–225. doi 10.1016/S0010-8545(02)00040-1
19. Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S.E., Hamilton-Taylor, J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, vol. 66, no. 18, pp. 3211–3224. doi 10.1016/S0016-7037(02)00930-4
20. Linnik, P.N., *Hydrobiol. J.*, 2015, vol. 51, no. 6, pp. 84–106. doi: 10.1615/HydrobJ.v51.i6.100
21. Linnik, P.N., *Hydrobiol. J.*, 2015, vol. 52, no. 6, pp. 75–93. doi 10.1615/HydrobJ.v52.i6.90
22. Pereira, C.D., Techy, J.G., Ganzarolli, E.M., Quináia, S.P., *J. Environ. Monit.*, 2012, vol. 14, pp. 1559–1564. doi 10.1039/C2EM10949B
23. Fendorf, S., Wielinga, B.W., Hansel, C.M., *Int. Geol. Rev.*, 2000, vol. 42, pp. 691–701. doi 10.1080/00206810009465107
24. Bielicka, A., Bojanowska, I., Wiśniewski, A., *Polish J. Environ. Studies*, 2005, vol. 14, no. 1, pp. 5–10.
25. Akter, K.F., Owens, G., Davey, D.E., Naidu, R., *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2005, vol. 184, pp. 97–149. doi 10.1007/0-387-27565-7\_3
26. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 13, pp. 2572–2587. doi 10.1134/S1070363214130143
27. Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., Zhezherya, V.A., *J. Water Chem. and Technol.*, 2013, vol. 35, no 6, pp. 295–304. doi 10.3103/S1063455X1306009X
28. Савранский, Л.И., Наджафова, О.Ю., *Журн. аналит. химии*, 1992, Т. 47, № 9, сс. 1613–1617.
29. Набиванець, Б.Й., Осадчий, В.І., Осадча, Н.М., Набиванець, Ю.Б., *Аналітична хімія поверхневих вод*, Київ: Наук. думка, 2007, 456 С.
30. Linnik, P.N., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, vol. 376, pp. 405–412. doi: 10.1007/s00216-003-1882-5
31. Попович, Г.М., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Киев, 1990, 23 С.
32. Lowry, O.H., Rosbraigh, N. J., Farr, G.A., Randall, R.I., *J. Biol. Chem.*, 1951, vol. 193, no. 1–2, pp. 265–268.
33. Дебейко, Е.В., Рябов, А.К., Набиванец, Б.И., *Гидробиол. журн.*, 1973, Т. 9, № 6, сс. 109–113.
34. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши*, Семенова А.Д. ред., Ленинград: Гидрометеиздат, 1977, 542 С.
35. Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., Zhezherya, V.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, vol. 83, no. 13, pp. 2715–2730. doi 10.1134/S1070363213130185
36. Carvalho, S.I.M., Otero, M., Duarte, A.C., Santos, E.B.H., *Chemosphere*, 2008, vol. 71, pp. 1539–1546. doi 10.1016/j.chemosphere.2007.11.046
37. Mostofa, K.M.G., Wu, F., Liu, C.-Q., Vione, D., Yoshioka, T., Sakugawa, H., and Tanoue, E., *Geochem. J.*, 2011, vol. 45, pp. 235–254. doi.org/10.2343/geochemj.1.0113
38. Lou, T., Xie, H., *Chemosphere*, 2006, vol. 65, no. 11, pp. 2333–2342. doi 10.1016/j.chemosphere.2006.05.001
39. Brooks, M.L., Meyer, J.S., McKnight, D.M., *Hydrobiologia*, 2007, vol. 79, pp. 95–113. doi 10.1007/s10750-006-0387-6
40. Mostofa, K.M.G., Liu, C.-Q., Feng, X., Yoshioka, T., Vione, D., Pan, X., and Wu, F., *Photobiogeochemistry of Organic Matter, Environmental Science and Engineering*, Mostofa, K.M.G., Yoshioka, T., Mottaleb, A., and

- Vione, D., Eds., Berlin: Springer, 2013, pp. 769–849. doi 10.1007/978-3-642-32223-5\_9
41. Alberts, J.J., Giesy, J.P., Evans, D.W., *Environ. Geol. Water Sci.*, 1984, vol. 6, no. 2, pp. 91–101. doi 10.1007/BF02509915
42. Itabashi, H., Kawamoto, H., Niibe, N., Tsunoda, K., Akaiwa, H., *Analytical Sci.*, 1995, vol. 11, pp. 263–265. doi 10.2116/analsci.11.263
43. Linnik, P.N., Nabivanets, Yu.B., Iskra, I.V., Chubar', N.I., *Hydrobiol. J.*, 1997, vol. 33, no. 1–3, pp. 1–13.
44. Linnik, P.M., *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, 2000, vol. 5, pp. 261–270. doi 10.1046/j.1440-1770.2000.00126x.
45. Tang, D., Warnken, K.W., Santschi, P.H., *Limnol. Oceanogr.*, 2001, vol. 46, no. 2, pp. 321–330. doi 10.4319/lo.2001.46.2.0321
46. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Linnik, R.P., Ignatenko, I.I., Zubenko, I.B., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 13, pp. 2965–2984. doi 10.1134/S1070363215130162
47. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Linnik, R.P., *Hydrobiol. J.*, 2018, vol. 54, no. 6, pp. 3–26. doi 10.1615/HydrobJ.v54.i6.10
48. Ryan, D.K., Weber, J.H., *Environ. Sci. Technol.*, 1982, vol. 16, no. 12, pp. 866–872. doi.org/10.1021/es00106a009
49. Antello, J.M., Arce, F., Penedo, F.J., *Chem. Spec. Bioavail.*, 2000, vol. 12, no. 1, pp. 9–15. doi 10.3184/095422900782775580
50. Guy, R.D., Chakrabarti, C.L., *Can. J. Chem.*, 1976, vol. 54, no. 16, pp. 2600–2611. doi.org/10.1139/v76-369.
51. Ramamoorthy, S., Kushner, D.J., *J. Fish. Res. Board Can.*, 1975, vol. 32, no. 10, pp. 1755–1766. doi.org/10.1139/t75-209.
52. Hart, B.T., Davies, S.H.R., *Environ. Technol. Lett.*, 1981, vol. 2, pp. 205–214. doi.org/10.1080/09593338109384042.
53. Hawke, D.J., Powell, K.J., Gregor, J.E., *Mar. Freshwater Res.*, 1996, vol. 47, no. 1, pp. 11–17. doi 10.1071/MF9960011
54. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., and Linnik, R.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 13, pp. 3233–3243. doi 10.1134/S1070363217130187
55. Strmečki, S., Plavšić, M., Steigenberger, S., Passow, U., *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 2010, vol. 408, pp. 33–46. doi 10.3354/meps08555
56. Kaplan, D., Christianen, D., Arad, S., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1987, vol. 53, no. 12, pp. 2953–2956.
57. Lorenzo, J.I., Nieto-Cid, M., Álvarez-Salgado, X.A., Pérez, P., Beiras, R., *Mar. Chem.*, 2007, vol. 103, pp. 61–75. doi 10.1016/j.marchem.2006.05.009

# Potential Complexing Capacity of Surface Water Organic Substances: I. Role of Different Groups in Binding of Metal Ions

P. N. Linnik\*, V. A. Zhezherya, and V. P. Osipenko

*Institute of Hydrobiology, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Geroyiv Stalingrada prospect, 12, Kyiv, 04210 Ukraine  
\*e-mail: peter-linnik@ukr.net*

**Abstract**—The article discusses the results of experimental studies of the potential complexing capacity of dissolved organic substances (DOM) of surface water bodies with respect to  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  ions. The objects of study were the Kanevskoe Reservoir (upper section) and Lake Verbnoye (Kiev). The duration of the experiment was 28 days. Data are presented on the water concentration of certain groups of natural organic substances, in particular humic substances, carbohydrates and protein-like compounds, as the most likely complexing ligands. It is shown that the potential complexing ability of DOM taking into account the concentration of all bound metals is 11.0–15.5 and 14.9–15.8  $\mu\text{mol/L}$ , respectively, for the water of the Kanevskoe reservoir and lake Verbnoye and does not undergo significant seasonal changes. A significant part of metal ions binds to complexation the first day of the experiment, and the equilibrium state is reached mainly within 7 days. The greatest role in complex formation is played by humic substances as the most common group of DOM. In the summer-autumn period, the participation of carbohydrates in the binding of metals also increases. The cationic metal complexes with protein-like compounds are present in the smallest quantities. Peculiarities of ion binding of the studied metals by different groups of DOM in various seasons are also considered.

**Keywords:** potential complexing capacity, dissolved organic substances, metals, humic substances, carbohydrates, protein-like compounds, anionic, cationic and neutral complexes



*Экологическая химия 2020, 29(3); 136–142.*

## **ПРЕВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НОРМ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ВОДАХ ЛЕДНИКОВЫХ РЕК ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА ЗА ПЕРИОД 2017–2019 гг.**

**Л. З. Жинжакова \***

*ФГБУ “Высокогорный геофизический институт”,  
пр. Ленина 2, г. Нальчик, 360030 Россия  
\*e-mail: zhinzhakova@mail.ru*

Поступило в редакцию 28 ноября 2019 г.

Получены результаты наблюдений за составом вод ледниковых рек Центрального Кавказа. В статье приведены данные исследования нитратов, нитритов и аммонийного азота в зимнюю межень и летнее половодье за период 2017–2019 гг. Выявлены высокие концентрации, изменяющие соотношение компонентов в сторону накопления нитритов и аммония. Прослежена динамика распределения изменения концентраций загрязняющих веществ по годам и выявлено, что в 2019 г. отмечалась тенденция к уменьшению концентраций загрязняющих веществ в водах ледниковых рек. Проведена оценка фактического качества вод по экологическим классам и по предельно допустимым концентрациям.

**Ключевые слова:** экология, ледниковые реки, концентрация, аммонийный азот, нитраты, нитриты, мониторинг

### **ВВЕДЕНИЕ**

В условиях глобального изменения климата происходит смещение сезонов “зима-лето-осень” за счет изменения температурного режима. Сезонные температурные значения изменяются с высотой водосбора. За счет резких колебаний температуры происходят изменения в частоте и количестве выпадающих осадков, усиливая таяние ледников, из которых формируются основные водные артерии Центрального Кавказа, оказывающих совместное влияние на общий сток рек [1–3].

В последнее время в республике отмечают сильные половодья, наводнения, сход лавин, наблюдается сброс недостаточно очищенных стоков и загрязненных без очистки сточных вод.

Наибольший сброс недостаточно очищенных сточных вод осуществляется предприятиями в реки Баксан, Малка, Терек. Резкое снижение качества воды исследуемых рек республики также обусловлено деятельностью спиртодрожжевых и крахмальных предприятий республики, катастрофической изношенностью очистных сооружений, загрязнением русел и пойм рек бытовыми отходами и отходами сельскохозяйственных предприятий. Негативное воздействие на окружающую среду оказывают отходы производства и потребления, количество которых имеет тенденцию к росту. Все перечисленное может привести к разнообразным экологическим последствиям, связанным с эрозивно-аккумулятивными процессами, влияющими

Таблица 1. Ледниковые воды рек Центрального Кавказа

Река	От истока, км	Годы отбора	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					
			NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
			I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup>	I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup>	I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup>
Малка	88	2017	0.001	0.010	7.30	4.30	0.63	0.19
		2018	0.020	0.011	15.5	2.85	0.00	0.82
		2019	0.310	0.016	5.41	3.29	0.04	0.14
	145	2017	0.040	0.046	9.20	7.10	0.20	0.48
		2018	0.220	0.073	50.3	2.49	0.82	0.57
		2019	0.040	0.028	7.85	3.72	0.00	0.38
	190	2017	0.360	0.031	11.9	4.30	0.21	0.10
		2018	0.140	0.053	18.0	2.49	0.47	0.30
		2019	0.001	0.031	11.4	2.90	0.00	0.38
Баксан	100	2017	0.080	0.013	7.4	2.25	0.42	0.19
		2018	0.020	0.005	9.20	2.18	0.28	0.61
		2019	0.190	0.005	5.41	2.56	0.00	0.21
	168	2017	0.180	0.049	10.5	4.30	1.00	0.13
		2018	0.130	0.066	18.0	2.18	0.95	0.62
		2019	0.001	0.015	8.89	4.21	0.00	0.21
Чегем	68	2017	0.000	0.016	4.30	2.56	0.16	0.29
		2018	0.010	0.005	4.80	2.18	0.23	0.47
		2019	0.000	0.074	4.22	2.56	0.00	0.14
	87	2017	0.120	0.015	5.60	2.25	0.20	0,20
		2018	0.010	0.008	6.65	2.18	0.17	0.76
		2019	0.000	0.093	5.41	2.26	0.00	0.35
Черек	54	2017	0.000	0.047	5.60	2.56	0.44	0.50
		2018	0.010	н/о <sup>В</sup>	12.0	н/о <sup>В</sup>	0.13	н/о <sup>В</sup>
		2019	0.000	0.007	4.22	2.26	0.42	0.10
	110	2017	0.000	0.052	9.20	9.70	0.06	0.22
		2018	0.480	0.088	20.0	2.85	0.62	0.49
		2019	0.000	0.008	11.4	5.41	0	0.29
Урух	76	2017	0.010	0.054	2.60	2.56	0.05	0.86
		2018	0.000	0.003	10.0	1.91	0.17	0.17
		2019	0.000	0.016	4.22	2.90	0.17	0.11
	105	2017	0.010	0.039	24.8	2.50	0.22	0.71
		2018	0.000	0.011	4.80	4.26	0.08	0.19
		2019	0.000	0.029	14.6	5.41	0.00	0.33

Таблица 1. (продолжение)

Река	От истока, км	Годы отбора	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					
			NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
			I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup>	I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup>	I <sup>a</sup>	II <sup>b</sup>
Ардон	65	2017	0.010	0.031	1.70	2.50	0.03	0.62
		2018	0.010	0.008	4.80	1.12	0.53	0.17
		2019	0.010	0.002	2.90	2.26	0.10	0.13
Терек	151	2017	0.210	0.075	9.20	9.70	0.14	0.68
		2018	0.190	0.030	14.0	2.49	1.56	0.28
		2019	0.000	0.110	11.4	3.72	0.11	0.85
	195	2017	0.010	0.038	10.5	4.30	0.00	0.75
		2018	0.090	0.130	14.0	2.85	0.91	0.34
		2019	0.000	0.005	11.4	4.77	0.00	0.19
230	2017	0.260	0.049	10.5	4.30	0.14	0.69	
	2018	0.140	0.049	15.0	2.85	0.72	0.32	
	2019	0.010	0.002	10.1	4.77	0.00	0.28	
ПДК			0.08		40		0.5	

<sup>a</sup> I – зимняя межень; <sup>b</sup> II – летнее половодье; <sup>в</sup> н/о – воду не отбирали.

на изменение химического состава и ухудшение качества речных вод, которые широко используются местным населением в различных целях. Своевременное предупреждение, сохранение водных артерий и наблюдение за, возможно, возникающими экологическими проблемами является одной из важных задач третьего тысячелетия, когда вода становится одним из ценных дорогих продуктов для жизни человека и всего живого. На основании многолетних наблюдений за содержанием соединений азота в речных водах Центрального Кавказа установлен состав и уровень загрязнения основных ледниковых рек.

Целью исследования является определение содержания соединений азота и их соотношения в воде ледниковых рек с разным уровнем антропогенной нагрузки в условиях изменяющегося климата. Содержания нитратов, нитритов и аммонийного азота являются важными показателями химического состава воды, которые используются при проведении экологической оценки и нормировании качества природных вод.

Анализ содержания неорганических соединений азота проводился в Высокогорном геофизиче-

ском институте с 2004 г. Уровни загрязнения речных вод отражены в результатах ранее опубликованных работ [4–8].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб воды проводили в зимнюю межень и летнее половодье по руководству для поверхностных вод суши [9]. Пункты отбора проб воды ледниковых рек располагались в предгорной и равнинной территории республики. Содержание NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в речных водах определяли методами химического анализа [10–11]. Прослежено изменение уровня загрязнения и качества вод ледниковых рек. Данные за трехлетний период наблюдений представлены в табл. 1 и 2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа данных, представленных в табл. 1, следует, что диапазон концентраций неорганических соединений азота в водах рек с ледниковым питанием в период зимней межени варьировался в широком диапазоне.

В водах 7 рек загрязняющие вещества составили: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> от нуля до 0.48 мг/дм<sup>3</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> от 2.6 до 20 мг/дм<sup>3</sup> (1 случай по р. Малка 145 км в

**Таблица 2.** Превышение ПДК в водах ледниковых рек

Река	Годы наблюдений					
	2017		2018		2019	
	межень	половодье	межень	половодье	межень	половод
Малка	4.5 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.26 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		2.8 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.75 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.64 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.26 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.64 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.14 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.88 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Баксан	1.0 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 2.25 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 2.0 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		1.62 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.9 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.22 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.24 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.37 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Чегем	1.45 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			1.52 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		1.16 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Черек	6.04 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.10 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.24 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.0 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
Урух		1.72 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.42 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
Ардон		1.24 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.06 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			
Терек	2.63 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 3.25 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.36 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.50 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 3.38 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.42 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.11 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.70 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 3.12 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.82 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.44 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.63 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		1.4 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.7 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

2018 г. – 50.3 мг/дм<sup>3</sup>), по NH<sub>4</sub><sup>+</sup> от 0 до 1.56 мг/дм<sup>3</sup>.

Основными загрязняющими соединениями азота ледниковых вод в зимнюю межень являются токсикологические ионы нитритов и аммония. Максимальные концентрации нитритов в водах зимней межени отмечались в воде р. Малка и составили 0.14–0.36 мг/дм<sup>3</sup> (1.8–4.5 ПДК) при допустимой норме 0.08 мг/дм<sup>3</sup>; в водах р. Баксан значения концентраций изменялись в пределах 0.06–0.19 мг/дм<sup>3</sup> (1–2.4 ПДК). В речных водах Чегема единожды за трехлетний период зафиксирована концентрация 0.12 мг/дм<sup>3</sup>, что составляет 1.5 ПДК. В ледниковой воде Черика зимнего отбора в 2018 году наблюдалось самое высокое превышение концентрации NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, равное 0.48 мг/дм<sup>3</sup> (6 ПДК).

Отметим, что воды р. Терек в этот период были также загрязнены соединениями азота, в основ-

ном в нижнем течении на 151 и 230 км в период 2017–2018 гг. Концентрация нитритов изменялась от 0.19 до 0.26 мг/дм<sup>3</sup>, составляя 3.3–3.4 (летнее половодье и зимняя межень 2017 г. по NH<sub>4</sub><sup>+</sup> соответственно) и 2.4 ПДК (межень 2018 г. по NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ПДК.

В табл. 2 представлены значения концентраций соединений азота превышающие ПДК. За исследуемый период зафиксированы высокие значения по NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (6 ПДК) и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (3.38 ПДК), что позволяет воды ледниковых рек оценить по экологическим классам качества поверхностных вод и оценить степень их загрязненности по ПДК [12–15]. В течение всего периода наблюдений содержание нитритов почти во всех реках превышало ПДК, превышая содержание NO<sub>2</sub><sup>-</sup> над содержанием NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, что свидетельствует о смещении баланса нитратного азота в сторону нитритов.

Значительный рост концентрации  $\text{NH}_4^+$  может быть вызван поступлением хозяйственно-бытовых сточных вод.

### ВЫВОДЫ

Дана оценка эколого-санитарного состояния рек Центрального Кавказа ледникового происхождения по содержанию соединений азота в основные фазы гидрологического режима за период 2017–2019 гг. Проведен анализ вод рек Центрального Кавказа, представлены результаты измерений за трехлетний период исследований. В речных пробах воды определены концентрации нитратов, нитритов и ионов аммония с использованием аттестованных методик. Приводятся результаты исследования вод 7 рек ледникового происхождения в период зимней межени и летнего половодья. Об уровнях концентраций  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  свидетельствуют данные за период исследований, представленные в виде таблицы. Отмечена межгодовая и межсезонная изменчивость по их содержанию. При исследовании водотоков ледниковых рек выявлено, что воды 2017–2018 гг. загрязнены ионами  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$  в обе фазы гидрологического режима и по качеству вод не соответствуют нормативам пригодности для питья, а по классам качества поверхностных вод суши относятся к “грязным” и “очень грязным” водам.

В 2019 г. наблюдалась тенденция к понижению значений концентраций всех соединений азота в обе фазы гидрологического режима.

В ледниковых водах исследованных территорий протекания рек концентрация  $\text{NO}_3^-$  в период 2017–2019 гг. была относительно постоянной и изменялась от 1.1 мг/дм<sup>3</sup>. Отметим, что воды р. Терек в этот период были также загрязнены соединениями азота, в основном в нижнем течении на 151 и 230 км в период 2017–2018 гг. Концентрация нитритов изменялась от 0.19 до 0.26 мг/дм<sup>3</sup>, составляя 3.3–3.4 (летнее половодье и зимняя межень 2017 г. по  $\text{NH}_4^+$  соответственно) и 2.4 (межень 2018 г. по  $\text{NO}_2^-$ ) ПДК.

В табл. 2 представлены значения концентраций соединений азота превышающие ПДК. За исследуемый период зафиксированы высокие значения по  $\text{NO}_2^-$  (6 ПДК) и  $\text{NH}_4^+$  (3.38 ПДК), что позволяет воды ледниковых рек оценить по экологическим классам качества поверхностных вод и оценить степень их загрязненности по ПДК [12–15]. В течение всего периода наблюдений содержание

нитритов почти во всех реках превышало ПДК, превышая содержание  $\text{NO}_2^-$  над содержанием  $\text{NO}_3^-$ , что свидетельствует о смещении баланса нитратного азота в сторону нитритов.

Значительный рост концентрации  $\text{NH}_4^+$  может быть вызван поступлением хозяйственно-бытовых сточных вод.

В воде всех исследованных территорий протекания рек концентрация  $\text{NO}_3^-$  в период 2017–2019 гг. была относительно постоянной и изменялась от 1.7 мг/дм<sup>3</sup> до 24.8 мг/дм<sup>3</sup> и составляла в среднем 10.6 мг/дм<sup>3</sup> в зимнюю межень и 3.48 мг/дм<sup>3</sup> в период активной вегетации. На протяжении исследований зафиксирован 1 случай повышенной концентрации  $\text{NO}_3^-$ , равной 50.3 мг/дм<sup>3</sup> (1.3 ПДК) в водах Малки зимнего отбора на 145 км. При этом сохранялась тенденция к повышению содержания нитратов в зимних пробах и уменьшению концентрации в водах летнего отбора. Отметим, что воды р. Терек в этот период были также загрязнены соединениями азота, в основном в нижнем течении на 151 и 230 км в период 2017–2018 гг. Концентрация нитритов изменялась от 0.19 до 0.26 мг/дм<sup>3</sup>, составляя 3.3–3.4 (летнее половодье и зимняя межень 2017 г. по  $\text{NH}_4^+$  соответственно) и 2.4 (межень 2018 г. по  $\text{NO}_2^-$ ) ПДК. При этом сохранялась многолетняя тенденция к повышению содержания нитратов в зимних пробах и уменьшению концентрации в водах летнего отбора.

В табл. 2 представлены значения концентраций соединений азота превышающие ПДК. За исследуемый период зафиксированы высокие значения по  $\text{NO}_2^-$  (6 ПДК) и  $\text{NH}_4^+$  (3.38 ПДК), что позволяет воды ледниковых рек оценить по экологическим классам качества поверхностных вод и оценить степень их загрязненности по ПДК [12–15]. В течение всего периода наблюдений содержание нитритов почти во всех реках превышало ПДК, превышая содержание  $\text{NO}_2^-$  над содержанием  $\text{NO}_3^-$ , что свидетельствует о смещении баланса нитратного азота в сторону нитритов.

Значительный рост концентрации  $\text{NH}_4^+$  может быть вызван поступлением хозяйственно-бытовых сточных вод. Климатические условия определяют гидрохимическую зональность поверхностных вод, интенсивность биологических процессов в водных экосистемах.

Полученные результаты показывают, что для ледниковых рек Центрального Кавказа в зимнюю межень значения загрязняющих компонентов в речных водах выше, чем в период максимального таяния ледников и сезонного снега. С изменением климата увеличивается интенсивность таяния ледников и снежников, что приводит к подъему уровня водотоков, вызывающее эрозию почв, оказывая влияние на химический состав поверхностных вод и экологическое состояние водотоков. Определенный вклад вносят атмосферные осадки, которые являются источником загрязнения снегового и почвенного покрова территории. Необходимо продолжать наблюдения за составом и качеством речных вод, используемых в различных целях для выявления фактического загрязнения.

Реки республики, берущие начало в высокогорной зоне от ледников, являются важным “сырьем” для поддержания экологического равновесия и питания водотоков рек равнинной зоны. Необходимость наблюдений за составом и качеством речных вод связана со значением ее для использования в рыболовстве, туризме, поливе сельскохозяйственных угодий, обеспечения населения питьевой водой и использования в промышленном производстве. Исследования содержания вредных веществ в водных объектах, в том числе и опасных соединений азота, является одной из важных задач, решению которой способствует дальнейшее проведение мониторинга ледниковых рек Центрального Кавказа.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ефремов, Ю.В., Панов, В.Д., Лурье, П.М., Ильичев, Ю.Г., Панова, С.В., Лутков, Д.А., *Орография, оледенение, климат Большого Кавказа: опыт комплексной характеристики и взаимосвязей*, Краснодар, 2007, 338 С.
- Разумов, В.В., Курданов, Х.А., Разумова, Л.А., Крахмаль, А.Г., Батырбекова, Л.М., *Экосистемы гор Центрального Кавказа и здоровье человека*, Москва: Илекса, 2003, 448 С.
- Аджиева, А.А., Кондратьева, Н.В., *Международный научный журнал “Устойчивое развитие горных территорий”*, Владикавказ, 2009, сс. 68–72.
- Воробьева, Т.И., Реутова, Т.В., Жинжакова, Л.З., Гущина, Л.П., Чередник, Е.А., *Материалы Всероссийской научно-практической конференции. Западно-Каспийское БВУ*. В сб.: *Паводковые потоки и водные бассейны: Проблемы регулирования водотоков, безопасность и надежность ГТС, мониторинг водных объектов и защита водоохраных зон*, Махачкала, 2007, сс.183–192.
- Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Чередник, Е.А., Жинжакова, Л.З., *Материалы III Международной конференции. Сборник: Моделирование устойчивого регионального развития*, Нальчик, 2009, сс. 172–177.
- Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., Машуков, Х.Х., *Материалы научной конференции с международным участием. Сборник: Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод Ростов-на-Дону*, Ростов-на Дону, 2010, сс. 93–96.
- Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., *Труды ВГИ*, Нальчик, 2013, Вып. 97, сс. 103–115.
- Воробьева, Т.И., Жинжакова, Л.З., Чередник, Е.А., Отарова, А.С., *Коллективная монография. Геолого-геофизические исследования глубинного строения Кавказа: Геология и геофизика Кавказа; Современные вызовы и методы исследований*, Владикавказ, 2017, сс. 535–542.
- РД 52.24.353-2012. Рекомендации. *Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод*, 2012, 27 С.
- ФР.1.31.2005.01724.(МВИ) *Методика выполнения измерений массовой концентрации анионов методом ионной хроматографии*, 2008, 30 С.
- РД 52.24.367-2010 Руководящий документ. *Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ИСЭ*, 2010, 22 С.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов ПДК и ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) вредных веществ в водных объектах, имеющих рыбохозяйственное значение*, Москва: ВНИРО, 1999, 304 С.
- Нежиховский, Р.А., *Гидролого-экологические основы водного хозяйства*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1990, 229 С.
- СанПиН 2.1.4.1175-02. *Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников*, 2002, 20 С.
- ГН 2.1.5.1315-03. *ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Нормативы распространяются на воду подземных источников и поверхностных водотоков, используемых для централизованного и нецентрализованного водоснабжения населения*, 2003, 84 С.

# Exceedment of Ecological Norms for the Content of Inorganic Nitrogen Compounds in the Glacier Rivers of the Central Caucasus for the Period 2017–2019

L. Z. Zhinzhakova\*

*State Establishment “High-Mountain Geophysical Research Institute”, ul. Lenina 2, Nalchik, 360030 Russia  
\*e-mail: zhinzhakova@mail.ru*

**Abstract**—The results of observations of the composition of the water of the glacial rivers of the Central Caucasus are obtained. The article presents research data on nitrates, nitrites and ammonium nitrogen in the winter low-water and summer high waters for the period 2017–2019. High concentrations were detected that change the ratio of components towards the accumulation of nitrites and ammonium. The dynamics of the distribution of changes in the concentrations of pollutants over the years is tracked and it is revealed that in 2019 there was a tendency to a decrease in the concentrations of pollutants in the waters of glacial rivers. The actual water quality was assessed by environmental classes and maximum permissible concentrations.

**Keywords:** ecology, glacial rivers, concentration, ammonium nitrogen, nitrates, nitrites, monitoring



*Экологическая химия 2020, 29(3); 143–152.*

## **СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕКИ ШЕРЕПОК (ВЬЕТНАМ)**

**Н. А. Черных, Ю. И. Баева\*, Нго Тхе Кыонг**

*Российский университет дружбы народов  
ул. Миклухо-Маклая 6, Москва, 117198 Россия  
\*e-mail: baeva\_yulya@mail.ru*

Поступило в редакцию 21 января 2020 г.

Проведена оценка накопления тяжелых металлов (Fe, Cu, Zn, Cd и Pb) и мышьяка в воде и донных отложениях р. Шерепок в зависимости от сезона года (сезон дождей и сухой сезон). Отмечены значительные колебания концентрации элементов в воде в зависимости от сезона года. При этом концентрация Fe, Cu, Zn, As, Pb в донных отложениях от сезона не зависела, а концентрация Cd была выше в сезон дождей. Показано, что в определенные периоды времени концентрация изучаемых элементов в речной воде превышала значения, рекомендованные национальным техническим регламентом Вьетнама: Fe – в 2.3–9.5 раз; Cu – в 1.2–2.8 раза; Zn – в 1.2–4.5 раза; Cd – в 1.7–6.8 раз; Pb – в 1.1–17 раз; As – в 1.1–3.7 раза. При этом в речной воде и донных отложениях промышленных зон концентрации всех тяжелых металлов и мышьяка имели тенденцию к увеличению. Согласно полученным результатам, исследуемые элементы образуют группы, в которых их концентрации тесно взаимосвязаны. В речной воде это группа Fe, Cu, Zn и Pb, в донных отложениях – Cu, Zn, As и Pb. На основе проведенных исследований доказана необходимость осуществления контроля за уровнем содержания тяжелых металлов и мышьяка в речной воде и донных отложениях промышленных зон.

**Ключевые слова:** Вьетнам, река Шерепок, промышленные зоны, речная вода, донные отложения, тяжелые металлы, мышьяк, уровни содержания

### **ВВЕДЕНИЕ**

Основным вектором развития страны правительство Вьетнама определяет индустриализацию и модернизацию. Все больше в последние годы появляется развитых промышленных зон и предприятий, с большей интенсивностью работает горнодобывающая отрасль, расширяется сельская ремесленная модель. Следствием этих процессов, как правило, является загрязнение окружающей природной среды, в том числе водных экосистем. Реки Вьетнама испытывают очень большую нагрузку, являясь приемниками прямых и косвенных потоков отходов от бытовой, сельскохозяйствен-

ной, промышленной, сервисной деятельности человека [1]. Большая часть таких загрязняющих потоков не обрабатывается, либо обрабатывается очень примитивным способом и только перед сбросом в реку. Именно поэтому необходим постоянный мониторинг экологического состояния бассейнов рек, их загрязнения, в том числе тяжелыми металлами и мышьяком.

Река Шерепок играет важную роль в сельскохозяйственной, промышленной и бытовой деятельности людей населяющих территории по которым она протекает. Ее воды используются для орошения сельскохозяйственных земель, на которых

выращиваются рис (26.457 га), кофе (46.163 га), фруктовые растения (1095 га) и другие культуры (140 га). На нужды промышленных предприятий ежегодно подается около  $14.4 \times 10^6$  м<sup>3</sup> воды, на нужды скотоводства –  $36 \times 10^6$  м<sup>3</sup>. То есть река Шерепок не избежала отрицательного влияния хозяйственной деятельности человека. Однако, помимо ежегодного мониторинга на небольшом количестве точек с частотой 4 раза в год [2], никаких комплексных исследований аккумуляции тяжелых металлов и мышьяка в речных экосистемах не проводилось.

Многочисленными исследованиями установлено, что уровни концентрации и закономерности распределения химических элементов в речной воде и донных отложениях имеют значительные различия в зависимости от географического местоположения рек и сезонов года [3–14].

Известно, что тяжелые металлы накапливаются в водных организмах, воздействуют на них и через пищевую цепь влияют на здоровье человека. Донные отложения в водоемах играют важную роль в поглощении тяжелых металлов, адсорбируя оседающие взвешенные частицы органических и неорганических веществ. При этом во многих странах мира определение концентрации тяжелых металлов в воде и донных отложениях является обязательным компонентом программ мониторинга качества воды и относится к ряду приоритетных [5, 9, 15–16].

В связи с этим, целью исследования являлось определение концентрации таких тяжелых металлов (Fe, Cu, Zn, Cd и Pb) и мышьяка (As) в воде и донных отложениях р. Шерепок.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись вода и донные отложения р. Шерепок на участке от промышленных зон Хоа Фу и Там Тханг до ГЭС на водохранилище Шерепок 3.

Учитывая топографические особенности местности и распределение источников отходов, точки сбора образцов на реке были разделены на 4 участка (зоны):

(а) зона 1 – участок реки до промышленных зон; немного подвержен влиянию сточных вод от города;

(б) зона 2 – участок реки в пределах промышленных зон; подвержен влиянию сточных вод от промышленных зон Хоа Фу и Там Тханг и влиянию сточных вод от города, поступающих через небольшие ручьи и дождевые стоки;

(в) зона 3 – участок после промышленных зон до ГЭС на водохранилище Дрей Хлин (расстояние от промышленных зон до ГЭС на водохранилище Дрей Хлин составляет 7.5 км); частично подвержен влиянию сточных вод от города и промышленных зон;

(г) зона 4 – ГЭС на водохранилище Шерепок 3; находится в 17.4 км от промышленных зон ниже по течению р. Шерепок. Участок расположен далеко от промышленных зон и города, поэтому влияние сточных вод поступающих из этих источников незначительно.

Время взятия образцов (в соответствии с 2 сезонами в году) – сезон дождей и сухой сезон. Исследование проводилось в 4 этапа:

(а) этап 1: 10.2015 (сезон дождей);

(б) этап 2: 03.2016 (сухой сезон);

(в) этап 3: 10.2016 (сезон дождей);

(г) этап 4: 03.2017 (сухой сезон).

Образцы воды отбирали на глубине 30 см с помощью батометра. Измерения проводили как на месте отбора, так и в лабораторных условиях, сохраняя образцы с помощью 2 мл концентрированного  $\text{HNO}_3$ /1 л образца.

Образцы отложений брали на расстоянии 5 см от поверхности дна реки с помощью ковша для взятия образцов. После отбора проб образцы хранились в полиэтиленовых пакетах с охлаждением ( $< 4^\circ\text{C}$ ) и передавались в лабораторию для анализа.

Анализ отложений проводился сразу после взятия образцов. Образцы гомогенизировали, затем их часть помещали в лоток из нержавеющей стали, лоток ставили в сушильный шкаф для сушки при температуре  $40^\circ\text{C}$ ; оптимальное время сушки выбирали в зависимости от влажности образца (как правило, около 24 ч). Высушенные образцы измельчали и просеивали для удаления частиц

**Таблица 1.** Концентрация тяжелых металлов и мышьяка в речной воде по сезонам года

Элемент	Концентрация, мг/л	
	сезон дождей	сухой сезон
Fe	2.084 ± 1.289	0.312 ± 0.065
Cu	0.150 ± 0.149	0.066 ± 0.072
Zn	0.808 ± 0.818	0.434 ± 0.480
As	0.011 ± 0.012	0.014 ± 0.007
Cd	0.015 ± 0.007	0.023 ± 0.008
Pb	0.114 ± 0.109	0.020 ± 0.010

диаметром более 2 мм. Навеску образца 0.35 г помещали в емкость для смешивания, добавляли 45 мл деионизированной воды и смесь из 4 мл HNO<sub>3</sub> (65%) и 1 мл HCl (37%). Сушку проводили с помощью микроволнового оборудования MW680. Температура образца поднималась до 170 ± 5°C в течение 10 мин, в течение следующих 10 мин продолжали поддерживать эту температуру. После окончания сушки образцов включали вентилятор на 5 мин чтобы поглотить токсичный газ и охладить емкости. Содержимое охлажденных емкостей фильтровали с помощью фильтровальной бумаги и фильтрующей воронки, затем разбавляли в колбе деионизированной водой до 50 мл. Каждый показатель анализировали отдельно по соответствующему методу.

Анализ образцов проводили соответствующими методами. Методы определения содержания тяжелых металлов и мышьяка в воде:

- (а) для As: вьетнамский стандарт 6626:2000;
- (б) для Pb: SMEWW 3113B:2012;
- (в) для Cd: SMEWW 3113B:2012;
- (г) для Cu: вьетнамский стандарт 6193:1996;
- (д) для Zn: вьетнамский стандарт 6193:1996;
- (е) для Fe: SMEWW 3111.B:2012.

Методы определения содержания тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях:

- (а) для As: EPA 3051A и вьетнамский стандарт 6626:2000;
- (б) для Pb: EPA 3051A и SMEWW 3113B:2012;
- (в) для Cd: EPA 3051A и SMEWW 3113B:2012;

- (г) для Cu: EPA 3051A и SMEWW 3111B:2012;
- (д) для Zn: EPA 3051A и SMEWW 3111B:2012;
- (е) для Fe: EPA 3051A и SMEWW 3111.B:2012.

Каждый образец исследовали в трехкратной повторности. Полученные результаты отображали в виде среднего арифметического и стандартного отклонения ( $M \pm m$ ). Данные обрабатывались с помощью программ Microsoft Excel 2010, SPSS и Statistica.

Для сравнения различий между группами металлов по зонам, сезонам и местам отбора проб использовался однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) в сочетании с тестом Tukey в случае равной дисперсии и тестом Tamhane's – в случае неравной дисперсии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Содержание тяжелых металлов и мышьяка в речной воде.** Точки отбора образцов по исследуемому участку р. Шерепок (через промышленные зоны Хоа Фу и Там Тханг до водохранилища ГЭС Шерепок 3) распределены равномерно, поэтому 4 этапа сбора образцов дают достаточно точные показатели изменения концентрации изучаемых элементов в речной воде. Диапазон концентраций Fe, Cu, Zn, As, Cd и Pb в воде на указанном участке составлял соответственно 0.25–2.96; 0–0.26; 0–1.46; 0–0.02; 0.01–0.03 и 0–0.19 мг/л. В целом концентрация исследуемых тяжелых металлов и мышьяка изменялась в широких пределах в зависимости от сезона и места отбора проб; иногда коэффициент вариации приближался к 100%. Это согласуется с результатами ряда других исследований [14, 17–19]. В определенные периоды концентрация элементов в речной воде во многих точках пре-

**Таблица 2.** Концентрация тяжелых металлов и мышьяка в речной воде исследуемых зон протекания р. Шерепок

Элемент	Концентрация, мг/л			
	Зона 1	Зона 2	Зона 3	Зона 4
Fe	1.033 ± 0.413	3.171 ± 1.845	1.251 ± 0.665	0.948 ± 0.455
Cu	0.019 ± 0.004	0.332 ± 0.105	0.122 ± 0.037	0.037 ± 0.023
Zn	0.153 ± 0.069	1.901 ± 0.454	0.561 ± 0.188	0.210 ± 0.057
As	0.028 ± 0.006	0.011 ± 0.002	0.003 ± 0.003	0.001 ± 0.000
Cd	0.015 ± 0.010	0.024 ± 0.004	0.012 ± 0.003	не обнаружен
Pb	0.014 ± 0.013	0.097 ± 0.047	0.210 ± 0.128	0.033 ± 0.014

вышала требования национального технического регламента QCVN 08:2015/BTNMT: Fe – в 2.3–9.5 раза; Cu – в 1.2–2.75 раза; Zn – в 1.2–4.5 раза; As – в 1.1–3.7 раза; Cd – в 1.7–6.8 раза; Pb – в 1.1–17 раз.

Концентрации тяжелых металлов и мышьяка в речной воде по сезонам представлены в табл. 1. Как следует из полученных данных, содержание элементов в речной воде по сезонам изменяется неоднородно. Различия в концентрациях Zn и As в сезон дождей и сухой сезон не достоверно при  $p < 0.05$ . При этом различия в концентрациях Fe, Cu, Cd и Pb по сезонам статистически значимы. Концентрация Fe и Pb в речной воде в сезон дождей значительно выше чем в сухой, а концентрация Cd в сезон дождей ниже чем в сухой сезон.

Закономерности изменения концентраций по сезонам для каждого конкретного металла и конкретной зоны изменяются в значительной степени. В этом плане интересно сравнение полученных нами данных по реке Шерепок с результатами похожих исследований рек Ньюэ и То Лить (Вьетнам) и рек Гомти и Сабармати (Индия). При исследовании р. Ньюэ [17] было обнаружено, что в сезон дождей концентрация Pb в речной воде выше чем в сухой сезон, в то время как для других металлов (Mn, Ni, Zn) была характерна обратная тенденция. Различия в концентрациях As, Cr, Cu в воде данной реки по сезонам не являлись статистически значимыми. Согласно результатам этого же исследования, в воде р. То Лить по сезонам значимых различий в концентрации тяжелых металлов не обнаружено. По данным исследований, проведенных на других участках р. То Лить, в большинстве точек отбора образцов концентрация Cd, Cr, Cu, Ni,

Pb, Zn в речной воде в сухой сезон была выше чем в сезон дождей [20]. При исследовании содержания элементов в воде реки Гомти (Индия) была отмечена тенденция к повышению концентраций Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn в воде в сезон дождей [21]. Результаты исследования реки Сабармати вблизи города Ахмадабад (Индия), проведенного авторами [22] в 2013 г. показали, что в большинстве случаев концентрация тяжелых металлов в речной воде в сухой сезон была выше чем в сезон дождей. Однако концентрация Ni, Zn, Cr в ряде зон была выше в сезон дождей.

Согласно национальному техническому регламенту по качеству бытовой воды (QCVN 02:2009/BYT, 2009), концентрация Fe в воде р. Шерепок в сезон дождей превышает допустимые пределы. Согласно национальному техническому регламенту по качеству поверхностных вод (QCVN 08:2008/BTNMT, 2008), концентрация всех исследуемых тяжелых металлов и мышьяка в речной воде в сезон дождей превышает значения, приведенные в данном регламенте.

Концентрации тяжелых металлов и мышьяка в речной воде значительно изменяются в зависимости от того, насколько близко или далеко расположены отдельные участки (зоны) реки от источников загрязнения (табл. 2).

Согласно данным табл. 2, концентрация Fe, Cu, Zn в речной воде зоны 2 значительно выше чем в речной воде других зон; в зонах 1 и 4 значительной разницы в концентрации этих металлов нет. Концентрация As в речной воде зоны 1 выше чем в зонах 2–4. В речной воде зон 2 и 3 содержание Pb одинаковое, но выше чем в зонах 1 и 4. Таким

**Таблица 3.** Концентрация тяжелых металлов и мышьяка в речной воде в зависимости от места отбора проб

Элемент	Концентрация, мг/л		
	у берега провинции Дак Лак	на середине реки	у берега провинции Дак Нонг
Fe	1.684 ± 1.417	1.488 ± 1.417	1.601 ± 1.329
Cu	0.134 ± 0.139	0.111 ± 0.126	0.133 ± 0.150
Zn	0.773 ± 0.799	0.628 ± 0.724	0.698 ± 0.775
As	0.010 ± 0.010	0.011 ± 0.011	0.013 ± 0.013
Cd	0.016 ± 0.007	0.016 ± 0.009	0.019 ± 0.008
Pb	0.097 ± 0.111	0.075 ± 0.084	0.089 ± 0.110

**Таблица 4.** Коэффициенты корреляции концентраций тяжелых металлов и мышьяка в воде исследуемых зон р. Шерепок

Элемент	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Fe	1					
Cu	0.86 <sup>a</sup>	1				
Zn	0.85 <sup>a</sup>	0.98 <sup>a</sup>	1			
As	-0.20	-0.46 <sup>a</sup>	-0.38 <sup>a</sup>	1		
Cd	0.26	0.48 <sup>a</sup>	0.49 <sup>a</sup>	-0.11	1	
Pb	0.92 <sup>a</sup>	0.94 <sup>a</sup>	0.90 <sup>a</sup>	-0.45 <sup>a</sup>	0.36 <sup>a</sup>	1

<sup>a</sup> Обозначена статистически значимая взаимосвязь при  $p < 0.05$ .

образом, отмечается общая тенденция: концентрация элементов в речной воде в зонах 2 и 3 (промышленные зоны Хоа Фу и Там Тханг) значительно выше. Это свидетельствует о том, что данные промышленные зоны негативно влияют на качество речной воды.

Согласно национальному техническому регламенту по качеству воды для орошения (QCVN 39:2011/VTNMT, 2011), концентрация Cu и Zn в зоне 2 приблизилась к допустимому пределу; концентрация Cd превысила допустимый предел в зонах 1–3; концентрация Pb превысила регламент в зонах 2 и 3.

Согласно национальному техническому регламенту по качеству воды для бытовых нужд (QCVN 02:2009/BYT, 2009), стандартные значения концентраций превышены по Fe в речной воде всех 4 зон и по As в зонах 1 и 2.

В соответствии с национальным техническим регламентом по качеству поверхностных вод (QCVN 08:2008/VTNMT, 2008), концентрация Fe в речной воде всех 4 зон превышает значения ре-

гламента по воде для бытовых нужд. Концентрации As в речной воде зон 1 и 2, Cu и Zn в воде зон 2 и 3 также превышают значения данного регламента (по воде для бытовых нужд). Концентрация Cd в речной воде в зонах 1–3, а также концентрация Pb в зонах 2 и 3 превышают все значения, приведенные в национальном техническом регламенте для различных видов водопользования, то есть речная вода не подходит для использования ни в каких целях.

Изменения концентрации тяжелых металлов и мышьяка в речной воде в зависимости от места отбора проб приведены в табл. 3.

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что различия в концентрациях исследуемых тяжелых металлов и мышьяка у берега провинции Дак Лак на середине реки и у берега провинции Дак Нонг не достоверны, то есть изучаемые элементы в водном потоке распределяются относительно равномерно. Это можно объяснить тем, что оба берега реки сходны по естественным и экономическим условиям, на обоих берегах есть промышленные зоны и довольно сходные структуры сельскохозяй-

**Таблица 5.** Содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях р.Шерепок по сезонам года

Элемент	Содержание, мг/кг	
	сезон дождей	сухой сезон
Fe	2919.2 ± 407.2	3020.4 ± 60.5
Cu	60.8 ± 32.5	61.4 ± 41.9
Zn	162.0 ± 133.9	171.2 ± 148.3
As	5.25 ± 3.31	3.54 ± 2.08
Cd	0.993 ± 0.562	0.274 ± 0.270
Pb	41.8 ± 15.1	44.5 ± 21.4

**Таблица 6.** Содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях исследуемых зон р. Шерепок

Элемент	Содержание, мг/кг			
	зона 1	зона 2	зона 3	зона 4
Fe	2584 ± 265	2774 ± 201	3111 ± 39	3317 ± 238
Cu	25.9 ± 2.4	110.8 ± 7.4	73.4 ± 5.1	33.7 ± 5.9
Zn	61.7 ± 9.1	391.1 ± 13.5	136.5 ± 22.6	68.9 ± 7.9
As	3.92 ± 0.96	9.38 ± 1.88	4.37 ± 0.77	1.50 ± 0.30
Cd	0.753 ± 0.339	1.57 ± 0.57	0.525 ± 0.276	0.341 ± 0.188
Pb	25.8 ± 4.0	67.4 ± 6.7	42.80 ± 5.54	34.2 ± 8.2

ственного производства. Кроме того, необходимо учитывать тот факт, что в речном потоке происходит сильное перемешивание воды.

Весьма интересны выявленные нами взаимосвязи концентраций различных элементов в воде исследуемой реки. Результаты расчета коэффициентов корреляции тяжелых металлов и мышьяка на участке протекания р. Шерепок через промышленные зоны Хоа Фу и Там Тханг до водохранилища ГЭС Шерепок 3 представлены в табл. 4.

Согласно данным табл. 4, концентрация Fe в речной воде имеет тесную взаимосвязь с концентрацией Cu, Zn и особенно Pb. Коэффициент корреляции содержаний Cu и Zn и Cu и Pb также очень высок. Тесная корреляционная связь была отмечена и между концентрациями Pb и Zn. Таким образом, Fe, Cu, Zn и Pb образуют группу металлов, концентрации которых в речной воде тесно взаимосвязаны. Концентрация As в речной воде находится в отрицательной корреляции, имеющей статистическое значение с концентрацией Cu, Zn и Pb, но на слабом уровне.

Сравнение результатов нашего исследования с результатами аналогичных исследований пока-

зало, что концентрация Fe в воде р. Субарнареха (Swarnarekha, Индия) тесно коррелирует с концентрацией Pb [23], что согласуется с данными полученными нами. В воде р. Хошк (Khoshk, Иран) также наблюдается тесная корреляция концентраций Cu, Zn и Pb [27]. Однако, в ряде других исследований [22–24] отмечается только средний или низкий уровень корреляции концентраций Cu, Zn и Pb.

**Содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях.** Сбор образцов донных отложений р. Шерепок и анализ уровней содержания в них тяжелых металлов и мышьяка также проводился на отрезке течения реки через промышленные зоны Хоа Фу и Там Тханг до водохранилища ГЭС Шерепок 3. По результатам исследования концентрация Fe, Cu, Zn, As, Cd и Pb в донных отложениях на данном участке реки составляет соответственно 2946.8 ± 350.0; 61.0 ± 34.8; 164.6 ± 136.3; 4.79 ± 3.10; 0.80 ± 0.59 и 42.6 ± 16.9 мг/кг.

Сравнительный анализ показал, что в целом содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях р. Шерепок значительно ниже чем в донных отложениях р. То Лить [20, 25, 26].

**Таблица 7.** Концентрация тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях р.Шерепок в зависимости от места отбора проб

Элемент	Концентрация, мг/кг		
	у берега провинции Дак Лак	на середине реки	у берега провинции Дак Нонг
Fe	2969 ± 357	2832 ± 301	2960 ± 367
Cu	73.6 ± 34.5	43.1 ± 27.7	54.0 ± 34.1
Zn	174.1 ± 139.2	121.7 ± 128.7	168.6 ± 140.2
As	4.03 ± 2.50	3.67 ± 3.35	5.90 ± 3.35
Cd	0.873 ± 0.645	0.337 ± 0.245	0.865 ± 0.570
Pb	50.2 ± 16.9	32.3 ± 9.2	38.1 ± 15.9

Полученные нами значения концентрации изучаемых элементов находятся в допустимых пределах, установленных национальным техническим регламентом по качеству отложений (QCVN 43:2012/BTNMT, 2012). Содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях по сезонам года приведено в табл. 5.

Результаты исследований показывают, что различия в содержании Fe, Cu, Zn, As и Pb в речных отложениях по сезонам статистически незначительны. При этом концентрация Cd в речных отложениях в сезон дождей выше, чем в сухой. Таким образом, очевидно, что содержание тяжелых металлов и мышьяка в речных отложениях р. Шерепок колеблется в довольно стабильном диапазоне и не имеет значительных колебаний по сезонам.

Согласно национальному техническому регламенту по качеству отложений (QCVN 43:2012/BTNMT, 2012), уровни концентраций всех исследуемых элементов (за исключением Fe, не включенного в регламент) в речных отложениях по сезонам лежат в допустимых пределах.

В табл. 6 показано изменение содержания тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях по зонам (участкам) протекания р. Шерепок.

Согласно данным табл. 6, в целом содержание изучаемых элементов в донных отложениях по зонам сильно колеблется. Содержание Fe в донных отложениях зон 1 и 2 ниже чем в донных отложениях зон 3 и 4. Наиболее высокий уровень концентрации Cu, Zn, As, Cd и Pb отмечался в зоне 2, несколько ниже – в зоне 3. Различия в концентрации Zn и Cd в зонах 1 и 4 не имеет статистического

значения, но есть статистически значимая разница в концентрации Fe, Cu, As и Pb. Концентрация Fe, Cu, Pb в донных отложениях в зоне 4 выше чем в зоне 1, в случае с As – наоборот.

Повышение содержания тяжелых металлов в донных отложениях зон 2 и 3, так же как и повышение их концентрации в речной воде этих же зон, скорее всего связано с функционированием промышленных предприятий на территории Хоа Фу и Там Тханг.

В соответствии с национальным техническим регламентом по качеству отложений (QCVN 43:2012/BTNMT, 2012), концентрация почти всех изучаемых элементов в донных отложениях исследуемых зон лежит в допустимых пределах. Превышение нормы отмечено только по Zn в донных отложениях зоны 2. Концентрация Cu, As, Cd, Pb в донных отложениях зон 2 и 3 лежит в допустимых пределах, но значительно выше чем в других зонах.

Изменения содержания тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях в зависимости от места взятия проб отображены в табл. 7.

Результаты анализа показали, что различия в содержании Fe, Cu, Zn, As и Cd в донных отложениях у берегов провинций Дак Лак и Дак Нонг и на середине реки недостоверно. Концентрация Pb у берега провинции Дак Лак выше чем на середине реки, но эти значения незначительно отличаются от значений концентрации этого металла у берега провинции Дак Нонг. Стабильность содержания тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях

**Таблица 8.** Коэффициенты корреляции содержания тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях исследуемых зон р. Шерепок

Элемент	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Fe	1					
Cu	-0.05	1				
Zn	-0.22	0.94 <sup>a</sup>	1			
As	-0.52 <sup>a</sup>	0.80 <sup>a</sup>	0.87 <sup>a</sup>	1		
Cd	-0.57 <sup>a</sup>	0.59 <sup>a</sup>	0.71 <sup>a</sup>	0.91 <sup>a</sup>	1	
Pb	0.10	0.93 <sup>a</sup>	0.93 <sup>a</sup>	0.71 <sup>a</sup>	0.53 <sup>a</sup>	1

<sup>a</sup> Обозначена статистически значимая взаимосвязь при  $p < 0.05$ .

ях у берегов двух провинций и на середине реки аналогична стабильности их содержания в речной воде данных зон.

Коэффициенты корреляции концентраций тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях по зонам приведены в табл. 8.

В донных отложениях концентрация Fe имеет отрицательную корреляцию с концентрацией As и Cd, однако, коэффициент корреляции находится на среднем уровне. Корреляция концентрации Fe и Cu, Zn, Pb не имеет статистического значения, то есть недостоверна. При этом отмечается тесная взаимосвязь Cu с Zn, As и Pb, а взаимосвязь Cu с Cd средняя. Тесная связь отмечалась в парах Zn – As и As – Pb, корреляция Zn – Cd находится на среднем уровне. Коэффициент корреляции As и Cd высокий, а коэффициент корреляции As и Pb находится на среднем уровне. Очевидно, что в донных отложениях Cu, Zn, As и Pb образуют группу тесно взаимосвязанных металлов.

Сравнительный анализ результатов наших исследований с результатами ряда аналогичных исследований показал, что в донных отложениях р. Ньюэ также наблюдалась тесная корреляция в группе Cd, Cu, Pb и Zn (коэффициент корреляции Cu и Pb достигал 0.97) [27–28]. В донных отложениях р. Гомти (Индия) Cd, Cu, Pb и Zn также образуют группу металлов с тесной корреляцией, для пары Cu–Zn коэффициент корреляции достигал 0.99 [21]. Следует отметить, что коэффициент корреляции между парами металлов сильно изменялся по сезонам. Зимой коэффициент корреляции Cu и Cd составлял всего 0.65, но в сезон дождей увеличивался до 0.91. Коэффициент корреляции Zn и

Pb летом составлял 0.77, зимой достигал значения 0.93. Другая тенденция наблюдается в донных отложениях рек Рио-Тинто и Одиэль (Rio Tinto and Odiel, Испания), или Каувери и Кабини (Cauvery and Cabini, Индия) Корреляция Cu, Pb и Zn находилась на среднем, или низком уровне [29–32].

## ВЫВОДЫ

По результатам исследования уровней содержания тяжелых металлов и мышьяка в воде и донных отложениях р. Шерепок можно сделать следующие выводы:

(а) В определенные периоды года концентрация тяжелых металлов в речной воде во многих точках превышала значения, рекомендуемые национальным техническим регламентом QCVN 08:2015/BTNMT: Fe – в 2.3–9.5 раза; Cu – в 1.2–2.75 раза; Zn – в 1.2–4.5 раза; As – в 1.1–3.7 раза; Cd – в 1.7–6.8 раза; Pb – в 1.1–17 раз.

(б) Концентрация ряда элементов тяжелых металлов в речной воде значительно изменяется по сезонам: содержание Fe и Pb в сезон дождей выше, чем в сухой сезон, а содержание Cd в сезон дождей ниже чем в сухой сезон.

(в) В речной воде промышленных зон Хоа Фу и Там Тханг наблюдается тенденция к повышению концентрации тяжелых металлов в сравнении с их концентрацией на участках, расположенных до и после промышленных зон.

(г) В соответствии с государственным техническим регламентом по качеству отложений (QCVN 43:2012/BTNMT), концентрация всех ис-

следуемых элементов (за исключением Fe, не включенного в регламент) в донных отложениях по сезонам лежит в допустимых пределах.

(д) Содержание Fe, Cu, Zn, As, Pb в донных отложениях не изменяется по сезонам года, в то время как содержание Cd в донных отложениях в сезон дождей выше чем в сухой сезон.

(е) В большинстве случаев уровни содержания исследуемых тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях зон 2 и 3 выше чем в донных отложениях зон 1 и 4.

(ж) Увеличение концентрации исследуемых тяжелых металлов и мышьяка в речной воде и донных отложениях в зонах 2 и 3 связано с деятельностью промышленных предприятий на территориях Хоа Фу и Там Тханг.

(з) Исследуемые элементы образуют группы, в которых их концентрации тесно взаимосвязаны: в речной воде это Fe, Cu, Zn и Pb; в донных отложениях – Cu, Zn, As и Pb.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Vietnam National Environmental Report 2010, (Обзор состояния окружающей среды во Вьетнаме в 2010 г.)*. <http://vea.gov.vn/vn/hientrangmoitruong/baoc-aomtquocgia/Pages/> (дата обращения: 25.12.19)
2. *Action Plan to Combat Climate change in Dak Lak Province together with a short project report Climate change assessment and scenario development. Dak Lak Provincial People's Committee. Decision № 2309/QĐ-UBND of 27 August 2015, Climate change, 2015, pp. 43–54.*
3. Баева, Ю.И., Черных, Н.А., *Судебная экология: учебное пособие в 6 томах. Том II. Исследование экологического состояния водных объектов*, Москва: Изд-во РУДН, 2018. 332 С.
4. Веницианов, Е.В., Мирошниченко, С.А., Лепихин, А.П., Губернаторова, Т.Н., *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление, 2015, № 3, сс. 50–64.*
5. Давыдова, О.А., Климов, Е.С., Ваганова, Е.С., Ваганов, А.С., *Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах*, Ульяновск: УлГТУ, 2014, 167 С.
6. Данилов-Данильян, В.И., *Водные ресурсы мира и перспективы водохозяйственного комплекса России*, Москва: ООО "Типография ЛЕВКО", Институт устойчивого развития, Центр экологической политики России, 2009, 88 С.
7. Джамалов, Р.Г., Медовар, Ю.А., Юшманов, И.О., *Анализ, прогноз и управление природными рисками в современном мире (ГЕОРИСК-2015)*, Москва, 2015, сс. 176–182.
8. Нуртаева, К.С., Таракова, К.А., *Международный журнал экспериментального образования, 2016, № 6, сс. 223–224.*
9. Черных, Н.А., Сидоренко, С.Н., *Экологический мониторинг экотоксикантов в биосфере*, Москва: Изд-во РУДН, 2003, 430 С.
10. Bui Thi Nga, Nguyen Van Tho, *Tạp chí Khoa học, 2009, vol. 11, pp. 356–364.*
11. Ferati, F., Kerolli-Mustafa, M., Kraja-Ylli, A., *Environmental Monitoring and Assessment, 2015, vol. 187, pp. 338.*
12. Karadede-Akin, H., Unlu, E., *Environmental Monitoring and Assessment, 2007, vol. 131, pp. 323–337.*
13. MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, vol. 39, pp. 20–31.*
14. Salati, S., Moore, F., *Environmental Monitoring and Assessment, 2010, vol. 164, pp. 677–689.*
15. Chernykh, N.A., Cuong, N.T., Chan, H.K., Baeva, Y.I., Grachev, V.A., *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2018, vol. 10(4), pp. 800–804.*
16. Baeva, Y.I., Chernykh, N.A., Kurganova, I.N., Lopes de Gerenyu, V.O., Ovsepyan, L.A., *19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM 2019), 2019, pp. 483–490.*
17. Kikuchi, T., Furuichi, T., Huynh Trung Hai, Tanaka S., *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, vol 83, pp. 575–582.*
18. Simeonov, V., Stratis, J.A., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A., Sofoniou, M., Kouimtzis, Th., *Water Research, 2003, vol. 37, pp. 4119–4124.*
19. Vega, M., Pardo, R., Barrado, E., Deban, L., *Water Research, 1998, vol. 32(12), pp. 3581–3592.*
20. Nguyen, T.T., Yoneda, M., Shimada, Y., Matsui, Y., *Environmental Earth Sciences, 2015, vol. 73(7), pp. 3925–3936.*
21. Gaur, V.K., Sanjay, K.G., Pandey, S.D., Gopal, K., Misra, V., *Environmental Monitoring and Assessment, 2005, vol. 102, pp. 419–433.*
22. Kumar, R.N., Solanki, R., Kumar, J.I.N., *Environmental Monitoring and Assessment, 2013, vol. 185, pp. 359–368.*

23. Manoj, K., Padhy, P.K., Chaudhury, S., *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences*, 2012, vol. 1(10), pp. 7–15.
24. Kucuksezgin, F., Uluturhan, E., Batki, H. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, vol. 141, pp. 213–225.
25. Nguyen, T.L.H., Ohtsubo, M., Li, L.Y., Higashi, T., *Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University*, 2007, vol. 52 (1), pp. 141–146.
26. Nguyen, T.L.H., Ohtsubo, M., Li, L.Y., Higashi, T., Nguyen, T., Yoneda, M., Ikegami, M., Takakura, M., *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, vol. 185, pp. 8065–8075.
27. Huong, N.T.L., Ohtsubo, M., Higashi, T., Kanayama, M., *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2012, vol. 21, pp. 364–381.
28. Nguyen, T.L.H., Kanayama, M., Higashi, T., Le, V.C., Doan, T.H., Chu, A.D., *Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University*, 2014, vol. 59(1), pp. 143–147.
29. Borrego, J., Morales, J.A., Torre, M.L., Grande, J.A., *Environmental Geology*, 2002, vol. 41, pp. 785–796.
30. Sanchiz, C., García-Carrascosa, A.M., Pastor, A., *Marine Ecology*, 2000, vol. 21(1), pp. 1–16.
31. Hejabi, A.T., Basavarajappa, H.T., Karbassi, A.R., Monavari, S.M., *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, vol. 182, pp. 1–13.
32. Raju, K.V., Somashekar, R.K., Prakash, K.L., *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, vol. 184, pp. 361–373.

## Seasonal Dynamics of the Heavy Metals and Arsenic Content in Water and Bottom Sediments of the Sherepok River (Vietnam)

N. A. Chernykh, Yu. I. Baeva\*, and Ngo The Cuong

*Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University)*

*ul. Miklukho-Maklaya 6, Moscow, 117198 Russia*

*\*e-mail:baeva\_yulya@mail.ru*

**Abstract**—The accumulation of heavy metals (Fe, Cu, Zn, Cd and Pb) and arsenic in water and bottom sediments of the Sherepok River is estimated depending on the season of the year (rainy season and dry season). There are significant fluctuations in the concentration of elements in the water, depending on the season of the year. At the same time the concentration of Fe, Cu, Zn, As, Pb in bottom sediments from the season did not depend, and the concentration of Cd was higher in the rainy season. It was shown that at certain time periods the concentration of the elements studied in the river water exceeded the values recommended by the National Technical Regulations of Vietnam: Fe – 2.3–9.5 times; Cu – in 1.2–2.8 times; Zn – in 1.2–4.5 times; Cd – in 1.7–6.8 times; Pb – 1.1–17 times; As – in 1.1–3.7 times. In the river water and bottom sediments of industrial zones, the concentrations of all heavy metals and arsenic tended to increase. According to the results obtained, the elements under study form groups in which their concentrations are closely interrelated. In the river water this group is Fe, Cu, Zn and Pb, in the bottom sediments – Cu, Zn, As and Pb. Based on the studies carried out, it has been proved necessary to control the level of heavy metals and arsenic in river water and bottom sediments of industrial zones.

**Keywords:** Vietnam, the Sherepok River, industrial zones, river water, bottom sediments, heavy metals, arsenic, levels of concentration



*Экологическая химия 2020, 29(3); 153–158.*

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ В  
ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ  
ВОД ОЗЕРА ЛАЧА**

**О. Н. Мохова\*, А. К. Козьмин, Р. А. Мельник, А. С. Самодов**

*Полярный филиал ФГБНУ “Всероссийский научно-исследовательский институт  
рыбного хозяйства и океанографии”,  
ул. Урицкого 17, г. Архангельск, 163002 Россия  
\*e-mail: mohova@pinro.ru*

Поступило в редакцию 27 марта 2020 г.

Представлены результаты гидрохимических исследований вод оз. Лача в летний период 2018 г. Приведены данные по содержанию в воде кислорода, БПК<sub>5</sub>, биогенных веществ, определена минерализация и pH среды. В результате оценки качества вод оз. Лача по гидрохимическим показателям значимого антропогенного влияния не выявлено. На всей обследованной акватории содержание нормируемых биогенных соединений не превышало предельно допустимый уровень. Распределение гидрохимических параметров соответствовало летнему сезону, выраженному в насыщении вод растворенным кислородом и низким содержании на большей части станций биогенных веществ (особенно минеральных форм азота и фосфора). Трофический статус оз. Лача характеризуется как мезотрофный.

**Ключевые слова:** гидрохимические параметры, трофический статус, озеро Лача

#### ВВЕДЕНИЕ

В условиях возрастающего антропогенного воздействия, проблема экологического состояния водных экосистем обостряется вследствие их повышенной уязвимости и ограниченных способностей к самоочищению. В Архангельской области насчитывается более 200 тыс. озер, большая часть которых расположена на юго-западе региона. Одним из них является оз. Лача – самое большое озеро и главный пресноводный промысловый водоем Архангельской области (добывается до 30% улова озёрной рыбы). Озеро мелководное: средняя глубина 1.3 м, максимальная – не превышает 5 м. Озеро проточное, из притоков наиболее крупным является р. Свидь, впадающая в южную часть озера и дающая почти половину поверхностного стока. В северной части из озера вытекает р. Онега – одна из крупнейших рек на северо-западе России

[1]. В 1971 г. южная часть акватории озера вошла в Лачский государственный природный биологический заказник регионального значения, созданный с целью сохранения, воспроизводства и восстановления численности водоплавающей дичи, среды её обитания и поддержания общего экологического баланса. В 1993 г. границы заказника были изменены и в настоящий момент на его территории находится юго-западная часть озера, от устья р. Тихманьга до устья р. Свидь. Озеро находится в районе активной хозяйственной деятельности, поэтому определение гидрохимических показателей важно проводить с целью оценки качества воды, которое является необходимым условием обитания гидробионтов, в том числе рыб. В качестве гидрохимических параметров воды, рассмотренных в статье, представлены: кислород, БПК<sub>5</sub>, биогенные вещества, минерализация и pH среды.

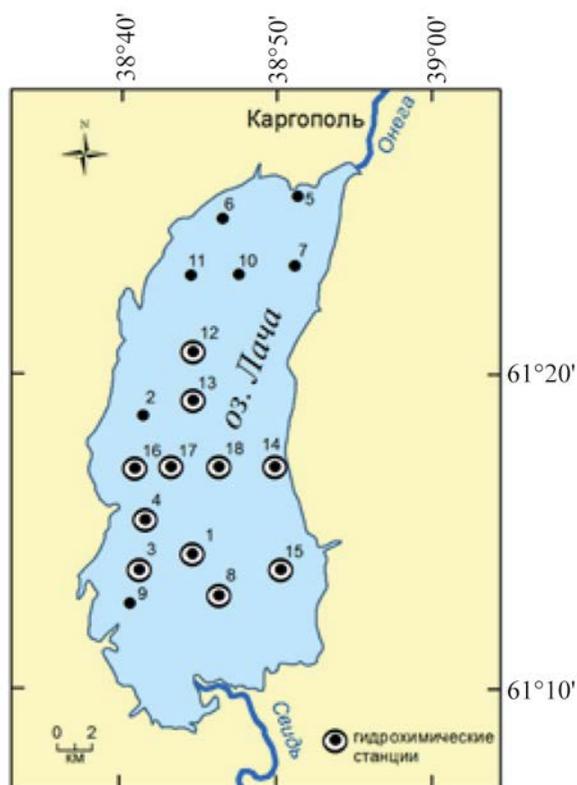


Рис. 1. Схема расположения станций на оз. Лача.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В августе 2018 г. были проведены комплексные исследования акватории оз. Лача. Ихтиологические исследования выполнялись на станциях № 1–18, гидрохимические – на станциях № 1, 3, 4, 8, 12–18 (рис. 1). Измеряли следующие гидрохимические параметры водной среды: минерализацию, рН, насыщенность кислородом, БПК<sub>5</sub>, концентрацию биогенных веществ (азота нитритного, аммонийного, нитратного и валового (общего), фосфора фосфатного и валового (общего), кремния).

Отбор проб осуществлялся из поверхностного слоя. Химические анализы выполнялись общепринятыми в гидрохимической практике методами [2, 3]. “Органическую” составляющую азота и фосфора находили вычитанием минеральной составляющей из общего количества соответствующего элемента.

Качество вод оценено на основе значений предельно допустимых концентраций (ПДК) нормируемых гидрохимических показателей [4].

Математическая обработка данных производилась с помощью традиционных статистических параметров в программе SPSS.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурный режим озер зависит от погодных условий. Вследствие мелководности (на гидрохимических станциях глубина варьировала в пределах 1.2–2.7 м) оз. Лача водная масса быстро и равномерно нагревается, в исследуемый период температура соответствовала 17–18.1°C.

Минерализация воды является одной из важнейших характеристик озера, это показатель количества содержащихся в воде растворенных веществ (неорганические соли, органические вещества). Наибольшие показатели минерализации в оз. Лача были отмечены в центральной части, а изменялись в диапазоне 132–177 мг/л (табл. 1, рис. 2). В соответствии с классификацией Баранова И.В. [5], воды оз. Лача характеризовались как среднеминерализованные. По литературным данным предыдущих лет, минерализация к концу летней межени в оз. Лача составляла 140–180 мг/л [1].

На всех станциях в период обследования, вода в озере имела слабощелочную среду. Величина водородного показателя (рН) варьировалась от 8.0 до 8.35, максимальные значения были отмечены в центральной части озера (табл. 1, рис. 2). Сходные показатели рН 7.4–8.5 были отмечены ранее [6]. В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов рыбохозяйственного назначения, величина рН не должна выходить за пределы интервала значений 6.5–8.5.

Кислород – один из важных элементов, постоянно присутствующий в природных водах. Режим растворенного кислорода сильно влияет на жизнь водного объекта. В поверхностных водах концентрация растворенного кислорода изменяется от нуля до 14 мг/дм<sup>3</sup> [7]. Для водоемов рыбохозяйственного назначения его концентрация в летний период не должна быть ниже 6 мг/дм<sup>3</sup>. Дефицит кислорода чаще наблюдается в водных объектах с высоким содержанием загрязняющих органических веществ и в эвтрофных водоемах. Концентрации кислорода в оз. Лача варьировались в диапазоне 11.64–14.55 мг/дм<sup>3</sup> (среднее 13.07 мг/дм<sup>3</sup>).

Воды озера хорошо насыщены кислородом, средняя насыщенность им составляла 138% (при варируемости 123–154%) (табл. 1, рис. 3). Озеро сильно зарастает высшими водными растениями, большое их количество способствует процессам продуцирования и образования кислорода. По литературным данным, содержание растворенного кислорода в период интенсивного развития фитопланктона и высшей водной растительности возрастало до 110–130%, а в зарослях высшей водной растительности – до 200% [1, 6].

Биохимическое потребление кислорода (БПК) – это количество кислорода, потребляемого за определенное время при биохимическом окислении содержащихся в воде веществ в аэробных условиях. Наиболее часто употребляется значение БПК<sub>5</sub> – биохимическое потребление кислорода в течение 5 суток. Значения БПК используются для оценки степени загрязненности водного объекта и содержания легкоокисляющихся органических веществ [7]. Диапазон изменения БПК<sub>5</sub> в оз. Лача составил от 2.55 до 3.46 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, при среднем значении 2.99 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> (табл. 1, рис. 3), степень загрязненности вод по данному показателю на обследованных станциях, согласно классификации [8, 9], изменяется от “умеренно загрязненных” до “загряз-

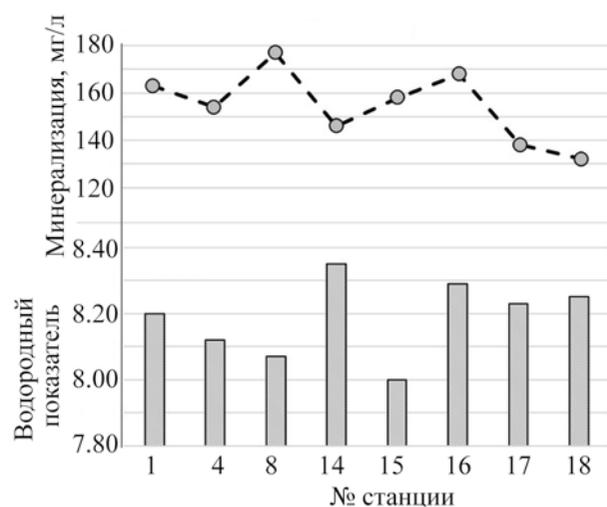


Рис. 2. Гидрохимические показатели: минерализация и pH среды на обследованных станциях оз. Лача в августе 2018 г.

ненных”. По литературным данным, содержание БПК<sub>5</sub> в летне-осенний период варьировалось в интервале от 2 до 3 мг/дм<sup>3</sup> [1, 6]. Также повышенные концентрации БПК<sub>5</sub> до 1.6 и 1.8 ПДК фиксировались в 2013–2014 гг. соответственно [10, 11].

К биогенным веществам (БВ), наиболее активным участвующим в жизнедеятельности водных организмов, относятся соединения азота, фосфора и

Таблица 1. Статистические характеристики гидрохимических показателей в водах оз. Лача в августе 2018 г.

Статистические характеристики	Среднее (минимум-максимум)	Стандартное отклонение	Стандартная ошибка	Медиана
Минерализация, мг/л	155 (132–177)	15	5	156
pH	8.19 (8.00–8.35)	0.12	0.04	8.22
Кислород, мг/дм <sup>3</sup>	13.07 (11.64–14.55)	1.13	0.40	13.25
Кислород, % нас.	138 (123–154)	12	4	140
БПК <sub>5</sub> мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	2.99 (2.55–3.46)	0.40	0.18	3.07
Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0.003 (0.002–0.003)	0.000	0.000	0.003
Азот нитратный, мг/дм <sup>3</sup>	0.017 (0.003–0.056)	0.023	0.010	0.005
Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>	0.075 (0.072–0.082)	0.004	0.002	0.074
Азот органический, мг/дм <sup>3</sup>	0.609 (0.542–0.639)	0.038	0.017	0.622
Азот общий, мг/дм <sup>3</sup>	0.703 (0.674–0.740)	0.024	0.011	0.702
Фосфор фосфатный, мг/дм <sup>3</sup>	0.024 (0.022–0.027)	0.002	0.001	0.024
Фосфор органический, мг/дм <sup>3</sup>	0.018 (0.016–0.019)	0.001	0.000	0.018
Фосфор общий, мг/дм <sup>3</sup>	0.042 (0.040–0.044)	0.002	0.001	0.042
Кремний, мг/дм <sup>3</sup>	0.160 (0.112–0.215)	0.049	0.022	0.145

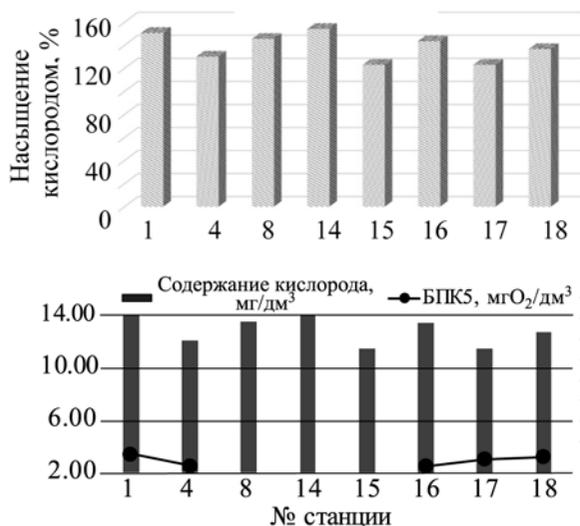


Рис. 3. Гидрохимические показатели: насыщение кислородом, содержание кислорода и БПК<sub>5</sub> на обследованных станциях оз. Лача в августе 2018 г.

кремния. Азот и фосфор необходимы всем группам водорослей, их роль в природных водах аналогична роли азотных и фосфорных удобрений для сельскохозяйственных культур, без них не могли бы развиваться водные растения, а, следовательно, и животные [12]. Кремний необходим для образования твердых скелетных частей и тканей растительных и животных организмов [7].

Несмотря на важную роль БВ в функционировании водных экосистем, повышенное содержание их может негативно отразиться на жизнедеятельности организмов. Избыточное количество нитратов нарушает нормальный ход функционирования природных экосистем и живых организмов, происходит снижение биологической ценности продукции и возрастает негативное воздействие на человека и животных. Повышенные концентрации нитритов указывают на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления нитритов в нитраты, что говорит о загрязнении водоема. Фосфаты, попадающие в окружающую среду, приводят к эвтрофикации водоемов. Типичная причина эвтрофирования водоемов – увеличение биогенной нагрузки, а типичное последствие – бурное “цветение” цианобактерий с последующим отмиранием их избыточной биомассы, выделением токсинов, нарушением кислородного режима, проявлениями гниения и т.д. [13]. В

процессе эвтрофирования происходят принципиальные изменения в трофической структуре экосистемы, начиная от бактерио-, фито- и зоопланктона и кончая рыбами [14].

В оз. Лача количество фосфатного фосфора изменялось в диапазоне от 0.022 до 0.027 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1, рис. 4). Концентрации нитритного азота составляли 0.002–0.003 мг/дм<sup>3</sup>, аммонийного азота – 0.072–0.082 мг/дм<sup>3</sup>, количество нитратного азота колебалось в интервале 0.003–0.056 мг/дм<sup>3</sup>. Основными “потребителями” минеральных форм биогенных соединений являются фитопланктон и другие водные растения, поэтому летом, в результате их активной жизнедеятельности, питательные соли истощаются. Это относится, в основном, к минеральному азоту и фосфору.

Содержание кремния значительно больше в озерах, чем минерального азота и фосфора и обычно не доходит до нуля, но из-за усвоения его некоторыми водорослями (особенно диатомовыми, у которых кремний может составлять до 40% их сухой массы) в распределении его наблюдается зависимость от интенсивности развития организмов [15]. Колебания кремния в оз. Лача составили 0.112–0.215 мг/дм<sup>3</sup> при среднем значении 0.160 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1).

Средняя концентрация общего азота в природных водах колеблется в значительных пределах и зависит от трофности водного объекта: для олиготрофных изменяется обычно в пределах 0.3–0.7 мг/дм<sup>3</sup>, для мезотрофных – 0.7–1.3 мг/дм<sup>3</sup>, для эвтрофных – 0.8–2.0 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация общего растворенного фосфора (минерального и органического) в незагрязненных природных водах изменяется от 0.005 до 0.2 мг/дм<sup>3</sup> [16].

Содержание общего азота и общего фосфора в оз. Лача составляет в среднем 0.703 мг/дм<sup>3</sup> азота и 0.042 мг/дм<sup>3</sup> фосфора при вариациях 0.674–0.740 мг/дм<sup>3</sup> и 0.040–0.044 мг/дм<sup>3</sup> соответственно (табл. 1, рис. 4). По их содержанию озеро можно отнести к α-мезотрофному типу [17, 18].

В вегетационный период значительная часть биогенных элементов содержится преимущественно в форме органических соединений. Так, азот органический составил в среднем 86.5%, при максимуме 88.7% от общего содержания, а

фосфор органический – 42.9%, при максимуме 46.3%. Колебания концентраций органического азота составили 0.542–0.639 мг/дм<sup>3</sup>, органического фосфора 0.016–0.019 мг/дм<sup>3</sup>. По содержанию органического азота озеро можно отнести к  $\alpha$ -мезотрофному типу [17].

Очень важным показателем для характеристики трофических условий является отношение содержания азота (минерального, органического, или их сумма) к содержанию общего фосфора (N/P). По отношению N/P все водоемы можно классифицировать на семь классов: очень низкий показатель – менее 5; низкий – 5–10; умеренный – 10–20; средний – 20–30; повышенный – 30–40; высокий – 40–50; и очень высокий – более 50 [17]. В оз. Лача N/P составляет в среднем 16.7 и классифицируется как умеренный показатель.

Наиболее оптимальные условия по величине N/P для развития фитопланктона, по данным разных авторов, изменяются в широких пределах. В своей работе Н. Hillebrand и У. Sommer указывают на наиболее оптимальные значения для фитопланктона N/P – 13–22 [19].

Считается, что при соотношении N/P менее 10 наблюдается дефицит азота, а более 17 – фосфора [20]. Соотношение N/P (16.7) оз. Лача свидетельствует об отсутствии лимитирования развития фитопланктона в водоеме обоими элементами.

Для определения зависимостей между изученными компонентами водной экосистемы был использован метод корреляционного анализа. Статистический анализ выявил высокий уровень корреляции по критерию Спирмена содержания БВ в парах: положительная связь азота аммонийного с азотом общим и органическим ( $r_s = 0.975$ ,  $r_s = 0.975$ ;  $p = 0.01$ ), фосфора фосфатного с фосфором общим ( $r_s = 0.872$ ;  $p < 0.05$ ). Также выявлена сильная обратная взаимосвязь фосфора фосфатного с азотом аммонийным, органическим и общим ( $r_s = -0.947$ ;  $p = 0.05$ ,  $r_s = -0.975$ ,  $r_s = -0.975$ ;  $p = 0.01$  соответственно), фосфора общего с азотом аммонийным, органическим и общим ( $r_s = -0.872$ ,  $r_s = -0.800$ ,  $r_s = -0.800$ ;  $p < 0.05$  соответственно). Выявленная высокая корреляция

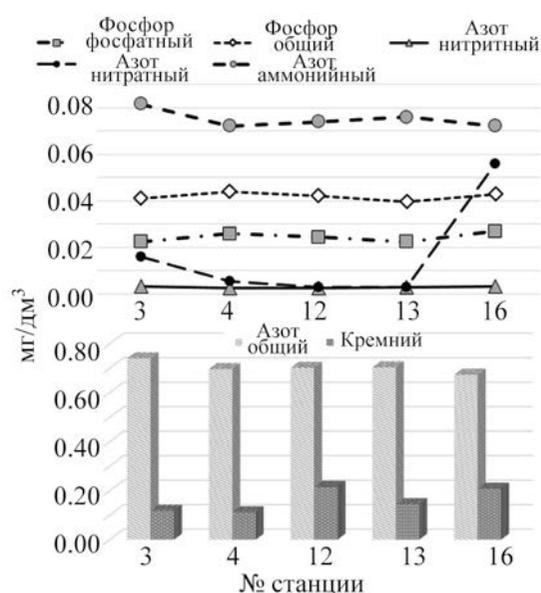


Рис. 4. Содержание биогенных веществ на обследованных станциях оз. Лача в августе 2018 г.

по критерию Спирмена говорит о существовании сильной связи между приведенными параметрами.

## ВЫВОДЫ

В результате оценки качества вод оз. Лача по полученным гидрохимическим показателям значимого антропогенного влияния не выявлено. Это подтверждается тем, что на всей обследованной акватории концентрации кислорода на поверхности воды не опускались ниже 6 мг/дм<sup>3</sup>, показатели БПК<sub>5</sub> составляли порядка 1–2 ПДК, содержание нормируемых биогенных соединений не выходило за рамки природной изменчивости и не превышало предельно допустимый уровень.

Распределение гидрохимических параметров соответствовало летнему сезону, выраженному в насыщении вод растворенным кислородом и низким содержании на большей части станций БВ (особенно минеральных форм азота и фосфора).

Для данного периода и по использованным критериям, оз. Лача относится к мезотрофному типу, а его воды практически по всем гидрохимическим показателям (за исключением, незначительно превышающим по БПК<sub>5</sub>) отвечают требованиям рыбохозяйственных водоемов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Гидрология озер Воже и Лача (в связи с переброской северных вод в бассейн р. Волги)*, Ленинград: Наука, 1979, 288 С.
2. *Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов*, Москва: ВНИРО, 1988, 119 С.
3. *Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоёмов и перспективных для промысла районов Мирового океана*, Москва: ВНИРО, 2003, 202 С.
4. *Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 12.10.2018 г.): приказ Минсельхоза РФ от 13.12.2016 г. № 552, Министерство юстиции РФ. 2016 г., № 45203, Москва, 2016, 128 с.*
5. Баранов, И.В., *Лимнологические типы озер СССР*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1962, 226 С.
6. *Гидробиология озер Воже и Лача (в связи с прогнозом качества вод, перебрасываемых на юг)*, Ленинград: Наука, 1978, 275 С.
7. Зенин, А.А., Белоусова, Н.В., *Гидрохимический словарь*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1988, 239 С.
8. Косов, В.И., Иванов, В.Н., *Охрана и рациональное использование водных ресурсов. Ч.1. Охрана поверхностных вод: уч. пособие*, Тверь: Твер. гос. техн. ун-т, 1995, 124 С.
9. *Химия воды*, <http://wwtec.ru/index.php/id=210>.
10. *Обзор загрязнения окружающей среды на территории деятельности ФГБУ "Северное УГМС" за 2013 год*, Архангельск, 2014, 236 С.
11. *Обзор загрязнения окружающей среды на территории деятельности ФГБУ "Северное УГМС" за 2014 год*, Архангельск, 2015, 222 С.
12. Алекин, О.А., *Основы гидрохимии*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1970, 444 С.
13. Фруммин, Г.Т., Халдна, М., Таммеорг, О., *Экол. хим.*, 2017, Т. 26, № 6, сс. 316–322.
14. *Экосистемы пресных водоемов*, <http://www.biodat.ru/doc/biodiv/part6b.htm>.
15. Алекин, О.А., *Общая гидрохимия (Химия природных вод)*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1948, 207 С.
16. Гусева, Т.В., Молчанова, Я.П., Заика, Е.А., Виниченко, В.Н., Аверочкин, Е.М., *Справочные материалы*, Москва: "Эколайн", 2000, 87 С.
17. Китаев, С.П., *Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов*, Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007, 395 С.
18. Окснюк, О.П., Жукинский, В.Н., Брагинский, Л.П., Линник, П.Н., Кузьменко, М.И., Кленус, В.Г., *Гидробиол. журн.* 1993, Т. 29, № 4 сс. 62–76.
19. Hillebrand, H., Sommer, U., *Limnol. and Oceanogr.*, 1999, vol. 44(2), pp. 440–446.
20. Smith, V.H., *Limnol. and Oceanogr.*, 1982. vol. 27(6). pp. 1101–1112.

## Hydrochemical Indicators in Assessing the Ecological Conditions of the Waters of Lake Lacha

O. N. Mokhova\*, A. K. Kozmin, R. A. Melnik, and A. S. Samodov

*Polar Branch of Federal State Budgetary Scientific Institution  
"Russian Research Institute of Fisheries and Oceanography",  
ul. Uritskogo, 17, Arkhangelsk, 163002 Russia*

*\*e-mail: mohova@pinro.ru*

**Abstract**—The results of hydrochemical studies in Lake waters Lacha in the summer of 2018 are presented. Data on the content of oxygen, BOD<sub>5</sub> (biochemical oxygen demand) and biogenous matters in the water are presented, mineralization and pH are determined. As a result of estimating the quality of waters in Lake Lacha by hydrochemical indicators, no significant anthropogenic influence was found. In the entire surveyed water area the content of normalized biogenic compounds did not exceed the maximum permissible level. The distribution of hydrochemical parameters corresponded to the summer season, expressed in the saturation of water with dissolved oxygen and the low content of biogenous matters (especially mineral forms of nitrogen and phosphorus) at most stations. The trophic status of Lake Lacha is characterized as mesotrophic.

**Keywords:** hydrochemical parameters, trophic status, Lake Lacha



*Экологическая химия 2020, 29(3); 159–166.*

## КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К СОХРАНЕНИЮ И ВОССТАНОВЛЕНИЮ ЛЕСНЫХ РЕСУРСОВ РОССИИ

И. В. Шугалей<sup>а</sup>, А. П. Возняковский<sup>а,б</sup>, Л. Т. Крупская<sup>в</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет).  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: shugalei@mail.ru

<sup>б</sup> НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

<sup>в</sup> Тихоокеанский государственный университет, ул. Тихоокеанская 136, Хабаровск, 680032 Россия

Поступило в редакцию 3 февраля 2020 г.

В работе рассмотрены проблемы использования лесных ресурсов и предложен путь замыкания ресурсного цикла в лесной отрасли через использование продуктов переработки отходов лесного комплекса в углеродный наноматериал с его последующим использованием в качестве основы для биопрепаратов, стимулирующих лесовосстановление.

**Ключевые слова:** лесные экосистемы, биоэтанол, утилизация лесной биомассы, восстановление лесных экосистем, 2D наноуглероды, нанесенные биопрепараты

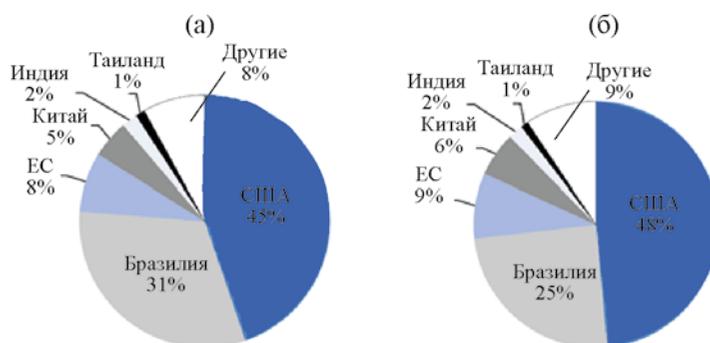
### ВВЕДЕНИЕ

Техногенное воздействие на экосистемы как следствие изъятия ее неотъемлемых составляющих частей – добыча рудных ископаемых, переработка лесной биомассы – самым серьезным образом ставит вопрос о самом существовании экосистем. Соответственно, при эксплуатации как возобновляемых, так и невозобновляемых ресурсов необходимо учитывать структурные изменения в экосистемах и необходимость их восстановления после антропогенного вмешательства.

Особенное беспокойство вызывает состояние лесов России. В России леса занимают 45% территории и являются важнейшим природным ресурсом. При этом следует подчеркнуть, что лес — это не только сырьевой ресурс. Лесные экосистемы России составляют значительную часть лесного климатообразующего модуля планеты и являются

важнейшим фактором устойчивого развития биосферы [1, 2].

Российская Федерация обладает 20% мировых лесных запасов, а промышленные запасы древесины достигают 30 млрд. куб. м. Однако, заготовка леса методом сплошных вырубок привела к тому, что значительная часть лесных массивов представляет собой территории покрытые молодой порослью с менее ценной древесиной и более примитивными экосистемами. Серьезной проблемой лесопользования является отсутствие восстановления лесов после вырубки в необходимом объеме. В 2016 г. искусственное восстановление лесов было проведено на площади в 178.8 тыс. га (17.9% от площади разрешенной сплошной вырубки). Более 26% сплошных вырубок не будут восстановлены даже естественным путём. Таким образом, вопрос восстановления лесов промышленной значимости



**Рис. 1.** Региональное распределение этанола в мире к 2023 г. по прогнозам продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН [9]. (а) Производство этанола, (б) использование этанола.

в России стоит чрезвычайно остро и требует новых подходов для интенсификации восстановления и пополнения запасов деловой древесины. Решение вопроса пополнения, сохранения и восстановления лесных запасов чрезвычайно актуально, так как древесина – важнейший источник возобновляемого растительного сырья [3–5].

Направления использования древесного сырья чрезвычайно разнообразны. Однако, одним из актуальных продуктов лесохимического комплекса является биоэтанол. Биоэтанол рассматривается как эффективная добавка к топливам, получаемым на основе природных углеводов, бензинам. Кроме этого биоэтанол – востребованное сырье для промышленности органического синтеза [6].

На территории СССР было запущено порядка 50 заводов по получению этилового спирта с использованием кислотного гидролиза древесного сырья. Основной причиной столь интенсивного развития этой области биотехнологии было бурное развитие промышленности синтетического каучука, который являлся эффективной заменой крайне дефицитного для страны натурального каучука. Разработка в 60-х годах прошлого века катализатора Циглера-Натта и переход на использования продуктов нефтепереработки резко снизил потребности отрасли в этаноле [7–8]. Так, в настоящее время в России работает не более 10 предприятий, выпускающих порядка 50 млн. литров этанола.

Однако, необходимость решения глобальных экологических проблем, переход на максимально возможное использование возобновляемого сырья и переход на “зеленые технологии” при-

вели к росту потребности в биоэтаноле. Так, в США к 2022 г. планируется произвести порядка 1362 млн. литров этанола. Другие страны также планируют расширение производства и потребления биоэтанола (рис. 1)

Наблюдаемые тенденции неизбежно приведут к росту потребления древесной биомассы, созданию мощных биотехнологических комплексов по глубокой переработке древесины, перевод предприятий химической промышленности на возобновляемое сырье.

Однако, при переходе к экстенсивному использованию возобновляемого сырья необходимо все же учитывать и возможные негативные последствия принятия такого решения [10, 11].

В процессе лесозаготовок из лесных экосистем выносятся большое количество органического вещества и имеет место серьезное истощение лесных почв, прежде всего по азоту. Так, при рубке 80-летних сосен из почвы выносятся из процесса возобновления до 800 кг азота на гектар [12]. Проблема отходов лесного комплекса и восстановление лесных экосистем имеют разную подведомственность, и в настоящее время остро стоит вопрос объединения усилий различных ведомственных структур для повышения эффективности использования лесных запасов России. Главной целью объединения таких усилий является решение задач повышения эффективности эксплуатации лесного комплекса [13].

Можно выделить следующие наиболее существенные проблемы, требующие безотлагательно решения.

**Восстановление азотофиксирующей микрофлоры.** Активное лесовосстановление без систематической помощи человека в настоящее время невозможно. Одной из мер стимулирования лесовосстановления является внесение азотных удобрений под лесопосадки, что приводит к росту биологической продуктивности лесной экосистемы и накоплению углерода в растениях. Однако, характер влияния внесенного азота в лесные почвы на биопродукцию имеет сложный характер [14]. Внесение азота может приводить как к накоплению, так и к потере почвенного углерода, серьезно влияя при этом на минерализацию органического вещества, в процессе которой также высвобождаются доступные минеральные формы азота. Таким образом, прямое внесение азота при лесопосадках может неоднозначно сказаться на биопродуктивности лесных экосистем. Дополнительное, часто не регулируемое, внесение азотных удобрений приводит к быстрому накоплению избыточного азота, что серьезно изменяет структуру лесного сообщества и приводит к замене медленно растущих с низкой активностью азотного цикла хвойных пород на быстрорастущие лиственные леса со значительно менее ценной древесной биомассой. Наиболее перспективным направлением восстановления лесного фонда является стимулирование естественных процессов лесовосстановления через поддержание устойчивых микробных сообществ, регулирующих цикл азота в почвах лесных экосистем. Значительная часть ценных лесных ресурсов России сосредоточена на территории Сибири и Дальнего Востока, для которых характерно низкое поступление азота в лесные экосистемы, которое не превышает 0.25–1 кг на гектар в год. Пополнение пула азота в лесных почвах осуществляется в результате деятельности свободно обитающих азотфиксаторов и некоторых симбиотических видов (некоторые виды папоротников, лишайников), способных связывать молекулярный азот. Кроме азотфиксации потребность в азоте древесных пород восполняется за счет минерализации почвенного органического вещества с последующим превращением соединений азота микроорганизмами. Вблизи крупных промышленных центров, наоборот, лесные массивы испытывают повышенную нагрузку азотом. Антропогенная

деятельность привела к нарушениям глобального цикла азота. При этом негативные сдвиги в цикле азота значительно более существенны, чем сдвиги в цикле углерода. Наиболее перспективным направлением эффективного лесовосстановления с преобладанием ценных древесных пород является регулирование цикла азота в лесных экосистемах путем внесения биопрепаратов на основе микроорганизмов, участвующих в реализации цикла азота. Основные процессы азотного цикла хорошо известны: азотфиксация, аммонификация, нитрификация и денитрификация. В лесных почвах процесс азотфиксации протекает с низкой интенсивностью и не превышает 1–1.5–2.0–3.8 кг на га. Основная потребность в азоте в лесных экосистемах покрывается за счет минерализации органического вещества в почве, т.к. потребность в азоте для зрелых древостоев составляет 100–150 кг на га. Азотфиксация является важной составляющей для поддержания азотного статуса микробного сообщества. При этом интенсивность отдельных процессов азотного цикла сильно отличается в зависимости от преобладающего типа растительности. Так, скорость нитрификации в почве под лиственницей и сосной различаются в 100 раз. Например, содержание иона аммония под сосной и лиственницей составляет примерно 4.9 и 8.0 мг на кг, а содержание нитрат-иона соответственно 0.6 и 6.8 мг на кг почвы. Прямое внесение азота при лесопосадках далеко не всегда приводит к желаемому результату. Наиболее перспективным является использование биопрепаратов микроорганизмов цикла азота, что позволит тонко регулировать все стадии превращения азота в почве и оптимизировать поступление азота к саженцам ценных пород. Новыми перспективными биопрепаратами являются препараты на основе углеродных наноматериалов, в которых наноуглеродные материалы служат матрицей, иммобилизующей клетки микроорганизмов, обеспечивая высокую выживаемость и длительное сохранение жизнеспособности культур, участвующих в цикле азота [15, 16]. Кроме того, используемый в качестве матрицы углеродный наноматериал также может служить основой для создания другой группы препаратов, включающих культуры микроорганизмов-лигнинодеструкторов. Внесение препа-

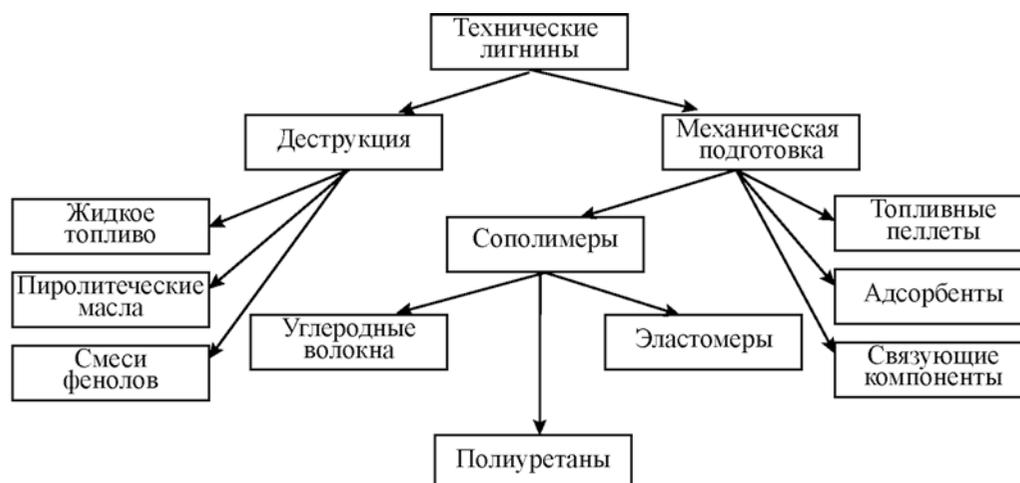


Рис. 2. Схема утилизации технических лигнинов.

ратов данной группы улучшит минерализацию детритной биомассы и активизирует поступление доступных форм углерода и азота к саженцам на лесопосадках.

**Утилизация отходов переработки лесной биомассы.** Древесная биомасса, которая является экологичным возобновляемым сырьем, в процессе глубокой переработки приводит к накоплению огромных количеств отходов, которые представляют собой химически измененный материал, который чрезвычайно трудно перерабатывается в природных экосистемах. Одной из популярных идей снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду является пропагандирование перехода на биотопливо. Однако, разрабатывая данную концепцию часто упускают из виду наработку огромного количества отходов – прежде всего гидролизного лигнина. Лигнин, составляющий до 50% перерабатываемой лесной биомассы, практически не подвергается процессам биоразложения, что приводит к его постоянному накоплению и формированию серьезной нагрузки на окружающую среду. Необходимо учитывать, что закрытие многих предприятий гидролизной промышленности привело к тому, что отвалы отходов лигнина остались без надлежащего присмотра. Так, только в отвалах Архангельского гидролизного завода лигнин хранится более 15 лет. А суммарное количество гидролизного лигнина в отвалах действующих и остановленных биохимических предприятий России составляет десятки миллионов тонн.

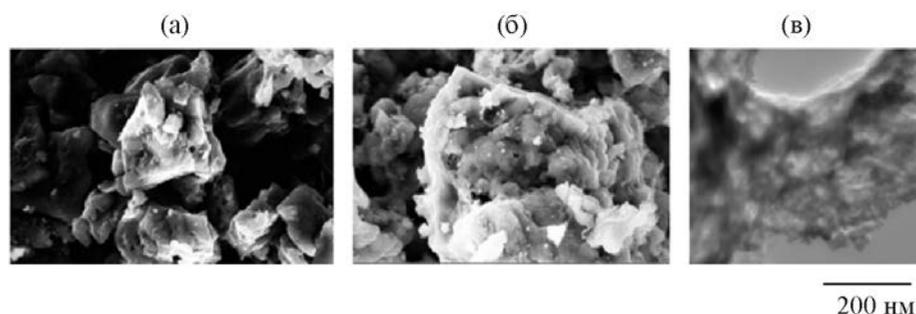
Восстановление гидролизной промышленности в соответствии с прогнозируемым ростом потребности в биотопливе приведет к еще большему усугублению проблемы с утилизацией отходов лигнина.

До настоящего времени, основными направлениями утилизации технических лигнинов остаются сжигание и использование в качестве наполнителей при производстве комбинированных строительных материалов (рис. 2).

В настоящее время усилиями многих исследовательских групп спектр направлений использования технических лигнинов постоянно расширяется. Однако, продукты переработки отходов лесного комплекса используются в других промышленных циклах, не возвращаются в лесной цикл.

**Комплексный подход к решению проблемы снижения рисков при интенсификации вовлечения биоресурсов в промышленное производство.** Комплексный подход к решению обозначенных выше проблем может заключаться в разработке последовательных схем утилизации отходов переработки лесной биомассы с последующим возвращением продуктов переработки в истощенные в результате техногенного воздействия лесные массивы.

В настоящее время биологическая наука переходит от традиционного представления о микробных клетках, как строго индивидуальных организмах, к представлению о микробных сообществах как целостных структурах, регулирующих свои



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии карбонизированного продукта (разрешение 200 нм). (а) – карбонизированная кора сосны; (б) – карбонизированная кора ели; (в) – карбонизированный лигнин ели.

физиолого-биохимические особенности в зависимости от внешних условий. Эти представления логично привели к идее создания биопрепаратов в форме иммобилизованных микробных сообществ на поверхности подходящего носителя.

Учитывая высокий уровень выноса азота из лесных экосистем при заготовке древесины, важным направлением разработки биопрепаратов в конкретном случае восстановления лесопосадок остро стоит проблема создания биопрепаратов на основе высоко жизнеспособных клеток азотфиксирующих микроорганизмов на нетоксичном носителе при соблюдении условия удобства внесения препарата при посадке. В последнее время внимание многих исследовательских групп привлекают биопрепараты на основе графеновых структур [17, 18]. Преимуществом графеновых структур является их высокая химическая инертность, а также возможность иммобилизации на поверхности одного листа значительного количества клеток микроорганизмов [19], что обеспечивает необходимую для эффективного действия биопрепарата высокую концентрацию клеток. Кроме того, углеродная природа компонента обуславливает возможность его включения в биогеохимический цикл.

Однако, необходимо отметить, что результаты разных исследовательских групп по использованию графеновых структур в биологических исследованиях носят противоречивый характер. Так, в работах, посвященных взаимодействию наиболее доступных для реального использования оксида графена и восстановленного оксида графена, описывают их явно выраженные фунгицидные свойства [20, 21]. С другой стороны, имеются сообще-

ния о высокой выживаемости клеток микроорганизмов, нанесенных на поверхность, об успешном использовании в биохимических процессах нанесенных на поверхность наночастиц углерода [22, 23]. Наблюдаемое противоречие можно связать с тем, что жизнеспособность и активность клеток микроорганизмов критически зависит от совокупности особенностей морфометрических и химических параметров графенового материала и может значительно варьироваться для разных микроорганизмов в зависимости от их физиолого-биохимических особенностей.

Ранее нами было продемонстрировано, что получение графена карбонизацией биополимеров (на примере крахмала) в условиях процесса твердопламенного горения позволяет получить многослойный графен, использование частиц которого для иммобилизации микробов-нефтедеструкторов позволяет получить биопрепараты, сохраняющие свою активность как минимум в течении шести месяцев (срок текущего контроля) [24].

Дальнейшие наши эксперименты были направлены на карбонизацию лигнина, отобранного с площадок его длительного хранения (площадок Архангельского ЦБК), в условиях процесса твердопламенного горения. Эта же методика была адаптирована для карбонизации такого многокомпонентного биополимера как кора хвойных деревьев. Такой выбор исходного сырья позволяет частично компенсировать экологический вред, наносимый лесным массивам лесоперерабатывающей промышленностью. Микрофотографии полученных карбонизированных продуктов представлены на рис. 3.

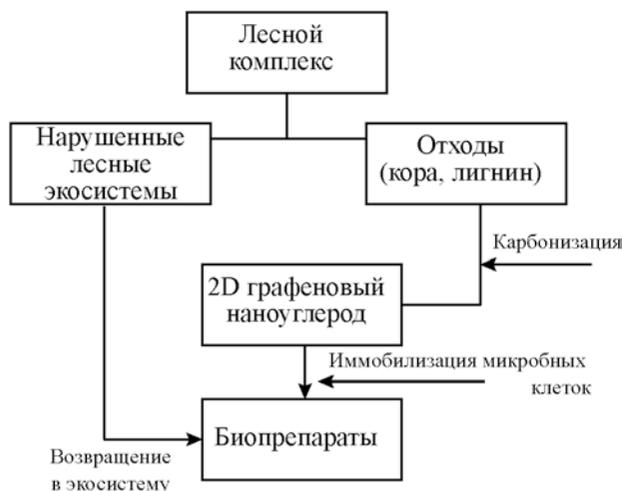


Рис. 4. Предлагаемая схема регулируемого лесовосстановления с включением в лесовосстановительный цикл продуктов переработки лесного комплекса.

Как можно заключить из данных рис. 3, полученные продукты представляют собой графеноподобные структуры (2D наноглерод). Принципиальная схема регулируемого лесовосстановления выглядит следующим образом (рис. 4).

Предложенная нами методика предполагает формирование 2D наноглеродов в результате последовательных процессов деструкции биополимеров и процессов самоорганизации продуктов деструкции в 2D наноглерод [25]. Такие структуры являются типичными представителями диссипативных структур и, соответственно, их морфометрические параметры могут в заметной степени зависеть от нативной структуры исходного вещества [26].

Таким образом, важным этапом исследования было воспроизведение ранее полученных результатов по получению иммобилизованных биопрепаратов с 2D наноглеродом, полученным карбонизацией крахмала. Как показали наши исследования, 2D наноглероды, полученный карбонизацией гидролизного лигнина и коры хвойных деревьев (сосна, ель), по своим морфометрическим параметрам хорошо совпадают с параметрами, полученными для карбонизированного крахмала [27]. Наиболее существенная разница наблюдается в значениях удельной поверхности образцов карбонизированных продуктов. Так, в ряду исходных

биополимеров крахмал – лигнин-кора значение удельной поверхности растет от 300 м<sup>2</sup>/г для крахмала до 800 м<sup>2</sup>/г для лигнина. Проведенные эксперименты показали, что синтезированные образцы 2D наноглеродов также способны эффективно иммобилизовать клетки микроорганизмов-нефтедеструкторов с сохранением высокой жизнеспособности культур. Соответственно, можно обосновано надеяться на получение высокоэффективных иммобилизованных биопрепаратов с микроорганизмами-азотофиксаторами. Эти исследования являются нашей ближайшей целью. Отметим также, что с ростом удельной поверхности растет и удельная концентрация клеток, что делает 2D наноглерод, полученный карбонизацией лигнина, наиболее предпочтительным для использования в качестве подложки иммобилизованных биопрепаратов.

Таким образом, мы предлагаем реализовать замкнутый цикл использования древесной биомассы, включающий использование как механических, так и химически измененных отходов лесного комплекса для процесса эффективного лесовосстановления. Ключевым моментом решения задачи является использование эффективного, нетоксичного наноглеродного материала, полученного карбонизацией отходов лесного комплекса (лигнина, коры и хвои деревьев) по технологии твердопламенного горения, как основы для иммобилизации микроорганизмов, участвующих в реализации азотного цикла в лесных экосистемах, с последующим внесением полученного биопрепарата под лесопосадки ценных древесных пород на территориях, подлежащих лесовосстановлению.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Возняковский А.П. благодарен за поддержку работы гранту РФФИ №18-29-24129 мк.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Исаев, А.С., Бартаев, С.А., Лупян, Е.А., Лукина, Н.В., *Вестн. Росс. акад. наук*, 2014, Т. 84, № 12, сс. 1073–1079.
- Букварева, Е.Н., *Роль наземных экосистем в регуляции климата и место России в посткиотском процессе*, Ред.: Д.С. Павлов, К.А. Курбатова, Москва: Товарищество научных изданий КМК, 2010, 97 с.

3. Бузыкин, А.И., Пшеничникова, Л.С., *Ресурсно-экологический потенциал лесов Красноярского края, Хвойные бореальной зоны*, 2008, Т. 25, № 3–4, сс. 327–332.
4. Бузыкин, А.И., *В сборнике: Экологические аспекты лесовыращивания и лесопользования*, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001, сс. 144–152.
5. Бузыкин, А.И., *Лесоведение*, 2007, № 6, сс. 65–71.
6. Третьяков, В.Ф., Мастюгина, Т.Н., Лермонтов, А.С., Бурдейная, Т.Н., *Катализ в промышленности*, 2006, № 4, сс. 12–17.
7. Матковский, П.Е., Яруллин, Р.С., Старцева, Г.П., Седов, И.В., *Энергетика и экология*, 2010, Т. 86, № 6, сс. 95–105.
8. Арутюнов, В.С., *Росс. хим. ж.*, 2007, Т. 60, № 6, сс. 94–99.
9. Balat, M., *Energy Conversion and Management*, 2011, vol. 52(2), pp. 858–875.
10. Krutov, S.M., Voznyakovskii, A.P., Gribkov, I.V., Shugalei, I.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol 84, no. 13, pp. 2632–2642.
11. Krutov, S.M., Voznyakovskii, A.P., Gordin, A.A., Savkin, D.I., Shugalei, I.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 13, pp. 2898–2907.
12. Рыбальченко, Н.Г., Цареградский, П.В., *Лесной вестник*, 2011, Вып. 3, сс. 4–7.
13. Мезенина, О.Б., Камалова, О.Ф., Сахончик, О.А., *Леса в России и хозяйство в них*, 2014, Т. 51, № 4, сс. 60–67.
14. Луганский, В.Н., *Сб. науч. тр., Урал. гос. лесотехн. акад.*, Екатеринбург, 1995, Вып. 18, сс. 89–98.
15. Karimi, A., Othman, A., Uzunoglu, A., Stanciub, L., *Nanoscale*, 2015, vol. 16, no. 7, pp. 6909–6923.
16. Mukherjee, A., Majumdar, S., Servin, A.D., Pagano, L., Dhankher, P.O., White, J., *Front Plant Sci.*, 2016, vol. 7, Article 172. doi: 10.3389/fpls.2016.00172
17. Jonghoe, B., *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2015, 25(2), pp. 145–151.
18. Shen, He, Zhang, Min, L., Zhang, Z., *Theranostics*, 2012, 2(3), pp. 283–294. doi: 10.7150/thno.3642
19. Skoronski, E., Souza, D.H., Ely, C., Broilo, F., Fernandes, M., Fúrigo, A., Ghislandi, M.G., *Inf. J. Biol. Macromol.*, 2017, vol. 99, no. 6, pp. 121–127.
20. Karahan, H.H., Wang, E., Li, W., Liu, F., Wang, L., Sui, X., Riaz, M.A., Chen, Y., *Biomater. Sci.*, 2018, vol. 6, pp. 766–773.
21. Karahan, H.E., Wiraja, C., Xu, C., Wei, J., Wang, Y., Wang, L., Liu, F., Chen Y., *Adv. Healthcare Mater.* 2018, p. 1701406.
22. Skoronski, E., Souza, D.H., Ely C., Broilo, F., Fernandes, M., Fúrigo, A.J., Ghislandi, M.G., *Inf. J. Biol. Macromol.*, 2017, vol. 99, no. 6, pp. 121–127.
23. Gong, An, Zhu, Chang-Tong, Xu, Y., Wang, Fang-Qin, D’assise Kinface Tsabing, Wu, Fu-An, Wang, J., *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, Article number: 4309; doi: 10.1038/s41598-017-04216-4.
24. Voznyakovskii, A.P., Shugalei, I.V., Voznyakovskii, A.A., Tselinskii, I.V., Krupskaya, L.T., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89. no. 13, pp. 1–7.
25. Voznyakovskii, A.P., Neverovskaya, A.Yu., Otvalko, Ja.A., Gorelova, E.V., Zabelina, A.N., *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 125–128.
26. Пригожин И., Кондепуди Д., *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур*. Москва: Мир, 2002, 461 С.
27. Возняковский, А.П., Шугалей, И.В., Судариков, А.М., Илюшин, М.А., *XXII Вишняковские чтения “Вузская наука: условия эффективности социально-экономического и культурного развития региона”:* материалы междунар. науч. конф., 22 марта 2019 г., г. Бокситогорск. СПб.: ЛГУ им. А.С. Пушкина, 2019, сс. 116–121.

## Integrated Approach to Conservation and Regeneration of Forest Resources of Russia

I. V. Shugalei<sup>a,\*</sup>, A. P. Voznyakovskii<sup>b</sup>, and L. T. Krupskaya<sup>c</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

<sup>b</sup> Lebedev Research Institute for synthetic rubber, ul. Gapsalskaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia

<sup>c</sup> Pacific National University, ul. Tihookeanskaya 136, Khabarovsk, 680035 Russia

\*e-mail: shugalei@mail.ru

**Abstract**—The paper considers the problems of using forest resources and proposes a way to close the resource cycle in the forest industry. The solution of the problem is based on the closure of the resource cycle through the use of products of forestry complex waste processing into carbon nanomaterial. The resulting carbon nanomaterial is proposed to be used as a basis for biological preparations stimulating forest restoration.

**Keywords:** forest ecosystems, bioethanol, utilization of forest biomass, restoration of forest ecosystems, 2D nanocarbons, immobilized, microbial preparations



*Экологическая химия 2020, 29(3); 167–174.*

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ НА КАЧЕСТВО АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В КРУПНОМ ПРОМЫШЛЕННОМ ЦЕНТРЕ**

**Т. В. Колобашкина\*, А. С. Смирнова, Р. Н. Целмс, Н. Н. Скориантов**

*Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,  
ул. Большая Морская 67, Санкт-Петербург, 190000 Россия*

*\*e-mail: site@thesa.ru*

Поступило в редакцию 25 марта 2020 г.

Рассмотрены основные источники загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах. Приведены характеристики загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах автотранспорта. Предложена математическая модель, позволяющая оценить качество атмосферного воздуха при загрязнении его выбросами автотранспорта. Приведена оценка риска здоровью населения при ингаляционном воздействии основных загрязнителей.

**Ключевые слова:** атмосферный воздух, выбросы автотранспорта, загрязняющие вещества, математическая модель, качество атмосферного воздуха, риск, приемлемый риск

### **ВВЕДЕНИЕ**

Загрязнение атмосферного воздуха является одной из наиболее важных проблем в настоящее время. Главными источниками загрязнения являются промышленные выбросы, выбросы ТЭС и автотранспорта.

Наибольший вклад (84.4%) в загрязнение атмосферного воздуха Санкт-Петербурга вносит автомобильный транспорт [1].

В двигателях транспортных средств в качестве горючего используется топливо, состоящее из углеводородов. При сгорании топлива в идеальных условиях образуется диоксид углерода  $\text{CO}_2$  и пары воды  $\text{H}_2\text{O}$ , которые не являются токсичными.

В реальных условиях в выхлопных газах содержатся углеводороды – несгоревшие, или не полностью сгоревшие компоненты топлива, оксид углерода, углекислый газ, оксиды азота, диоксид

серы и т.д., доля которых резко возрастает, если двигатель работает на малых оборотах, или в момент увеличения скорости на старте, т.е. во время затворов и у красного сигнала светофора.

По официальным данным Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзора), выбросы загрязняющих веществ от автотранспорта по Санкт-Петербургу в 2017 г. составили 470.8 тыс. т, в том числе [1]:

- (а) твердых веществ – 0.9 тыс. т;
- (б) диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) – 2.3 тыс. т;
- (в) оксида углерода ( $\text{CO}$ ) – 379.8 тыс. т;
- (г) оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) – 39.6 тыс. т;
- (д) метана ( $\text{CH}_4$ ) – 2.0 тыс. т;
- (е) аммиака ( $\text{NH}_3$ ) – 0.8 тыс. т;
- (ж) летучих органических соединений (ЛОС) – 45.5 тыс.т.

**Таблица 1.** Классификация уровней загрязнения атмосферного воздуха

Градация	Уровень загрязнения воздуха	КИЗА
I	Низкий	0–4
II	Повышенный	5–6
III	Высокий	7–13
IV	Очень высокий	14 и более

Основным критерием качества атмосферного воздуха являются предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ [2].

В России для атмосферного воздуха установлены два вида предельно допустимых концентраций [3]:

(а) максимальная разовая (ПДК<sub>м.р.</sub>). Время, на которое установлен норматив – 20 мин;

(б) среднесуточная (ПДК<sub>с.с.</sub>). Время, на которое установлен норматив – 24 ч.

Для оценки степени загрязнения атмосферы отдельными примесями используются следующие показатели [4]:

(а) средняя концентрация примеси, деленная на среднесуточную ПДК<sub>с.с.</sub>;

(б) наибольшая разовая концентрация примеси, деленная на максимальную разовую ПДК<sub>м.р.</sub>;

(в) индекс загрязнения атмосферы (ИЗА) отдельной примесью, который рассчитывается как:

$$\text{ИЗА} = (C_i / \text{ПДК}_i)^{p_i}. \quad (1)$$

где  $C_i$  – концентрация примеси;  $i$  – примесь;  $p_i$  – константа, принимающая значения 1.7; 1.3; 1.0; 0.9 для 1, 2, 3, 4 классов опасности веществ, позволяющая привести степень вредности  $i$ -го вещества к степени вредности диоксида серы.

**Таблица 2.** Индексы загрязнения атмосферного воздуха (ИЗА) Санкт-Петербурга по отдельным загрязняющим веществам в 2017 г.

Вещество	Диоксид азота	Озон	Формальдегид	Взвешенные вещества	Оксид азота
ИЗА	0.8	0.8	0.6	0.6	0.30
Вещество	Оксид углерода	Фенол	Диоксид серы	Бенз(а)пирен	Бензол
ИЗА	0.2	0.2	0.1	0.1	0.04

(г) комплексный индекс загрязнения атмосферы (КИЗА).

КИЗА – количественная характеристика уровня загрязнения, создаваемая пятью приоритетными загрязняющими веществами с учетом их степени вредности (в расчете участвуют только те примеси, для которых имеются ПДК<sub>с.с.</sub>).

Классификация уровней загрязнения атмосферного воздуха с использованием КИЗА приведена в табл. 1 [1].

Оценка индексов загрязнения атмосферного воздуха (ИЗА) Санкт-Петербурга в 2017 г. по отдельным загрязняющим веществам представлена в табл. 2 [1].

Основной вклад в загрязнение воздуха города вносили: диоксид азота, озон, взвешенные вещества, формальдегид и оксид азота. Значения среднегодовых концентраций основных загрязнителей не превышали уровень ПДК<sub>с.с.</sub> Вклад основных загрязнителей в комплексный индекс загрязнения атмосферы (КИЗА) составил 31.

Цель работы – прогнозирование изменения качества атмосферного воздуха отдельных территорий Санкт-Петербурга под влиянием выбросов автотранспорта.

Для проведения анализа загрязнения атмосферного воздуха выхлопными газами автомобилей был выбран Московский район, пересечение ул. Благодатной и Московского пр. (рис. 1).

Исходными данными для построения модели загрязнения атмосферного воздуха выхлопными газами автомобилей являлись:

– длина участка автомагистрали ( $l$ , м);



Рис. 1. Взаимное расположение автомагистрали и жилого массива на Московском пр.

- среднее число автомашин, проходящих за минуту в одном направлении  $n_{к.п.}$ ;
- среднее число автомашин, стоящих у перекрёстка  $N_{лост.}$ ;
- высота источника загрязнения над поверхностью земли  $H$ , м;
- скорость ветра в направлении от магистрали к жилому массиву  $U$ , м/с;
- координаты контрольной точки относительно середины участка автомагистрали  $x, y, z$ , м;
- обобщённый коэффициент диффузии  $S_{оп.}$ ;
- пробеговый удельный выброс  $i$ -го загрязняющего вещества  $m_{L_i}$ , г/км;
- удельный выброс  $i$ -го загрязняющего вещества на холостом ходу  $m_{хх_i}$ , г/мин.

Среднее число машин  $N_{лдв.}$ , движущихся на участке автомагистрали  $l$ , выражается формулой:

$$N_{лдв.} = \frac{l}{\Delta l}, \quad (2)$$

где  $\Delta l$  – интервал по расстоянию между машинами.

Интервал по времени между машинами:

$$\Delta \tau = \frac{60}{n_{к.п.}}. \quad (3)$$

Интервал по расстоянию между машинами определяется выражением:

$$\Delta l = \Delta \tau V, \quad (4)$$

где  $V$  – средняя скорость автомобилей, м/с.

Подставляя формулы (3) и (4) в (2), получаем

$$N_{лдв.} = \frac{ln_{к.п.}}{60V}, \quad (5)$$

В среднем за 1 с пробеговый выброс  $q_{L_i}$   $i$ -го загрязняющего вещества одной машины составит:

$$q_{L_i} = \frac{m_{L_i} V}{1000}, \text{ г/с.} \quad (6)$$

Общий пробеговый выброс  $M_{L_i}$   $i$ -го загрязняющего вещества всех машин на рассматриваемом участке  $l$  с учетом выражений (5) и (6) составит:

$$M_{L_i} = \frac{m_{L_i} ln_{к.п.}}{6 \times 10^4}, \text{ г/с.} \quad (7)$$

Общий выброс  $M_{ост_i}$   $i$ -го загрязняющего вещества на рассматриваемом участке при торможении, на холостом ходу и при ускорении машин  $N_{лост}$  находится по формуле:

$$M_{ост_i} = \frac{N_{лост_i} (m_{торм_i} + m_{хх_i} + m_{уск_i})}{60}, \text{ г/с.} \quad (8)$$

Общий выброс  $M_i$  загрязняющего вещества на участке автомагистрали с учетом (7) и (8) определяется следующим образом:

$$M_i = M_{L_i} + M_{ост_i} = \frac{m_{L_i} ln_{к.п.}}{6 \times 10^4} + \frac{N_{ост_i} (m_{торм_i} + m_{хх_i} + m_{уск_i})}{60}, \text{ г/с.} \quad (9)$$

Концентрация  $C$  загрязняющего вещества в контрольной точке для наземного линейного источника загрязнения рассчитывается по формуле [5]:

$$C = C_{усл\phi}, \quad (10)$$

где  $C_{усл}$  – условная концентрация вредного вещества;  $\phi$  – функция, значение которой определяется взаимным расположением источника и точки, в которой оценивается загрязнение атмосферы.

Условную концентрацию  $C_{усл_i}$  можно определить как:

$$C_{усл_i} = \frac{M}{8lHU}. \quad (11)$$

Значения  $\phi$  определяем по методике, приведенной в [6].

Исходные данные для расчета загрязнения атмосферного воздуха выхлопными газами автомобилей приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Исходные данные для расчета загрязнения атмосферного воздуха выхлопными газами автомобилей на Московском пр.

Участок	$l$ , м	$n_{к.п.}$ , 1/мин	$N_{l,ост}$	$H$ , м	$U$ , м/с	$S_{оп}$
Московский пр.	300	300	180	0.5	0.5	0.12

С помощью математической модели рассчитаны:

(а) общий выброс загрязняющих веществ от автомобилей с карбюраторными двигателями на рассматриваемом участке;

(б) концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе в точках с координатами  $(x, y, z)$ , где  $x$  – расстояние от середины участка автомагистрали до контрольной точки в направлении перпендикулярном оси;  $y$  – расстояние от центра участка магистрали до контрольной точки в направлении параллельном ее оси;  $z$  – расстояние от контрольной точки в вертикальном направлении.

Результаты расчета общего выброса загрязняющих веществ от автомобилей представлены в табл. 4.

Результаты расчета концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе при изменении расстояния  $x$  от середины участка автомагистрали до контрольной точки в направлении перпендикулярном оси участка и при условии  $y = 0$  представлены на рис. 2–6.

Как видно из рис. 2–6, рассчитанные значения концентраций загрязняющих веществ в контрольных точках автомагистрали в Московском районе во много раз превышают ПДК<sub>с.с.</sub>.

Рассчитанные по формуле (1) значения ИЗА по основным загрязняющим веществам представлены на рис. 7.

**Таблица 4.** Общий выброс  $M$  загрязняющих веществ от автомобилей с карбюраторными двигателями

Вещество	$M$ , г/с
Оксид углерода (CO)	164.34
Углеводороды (CH)	86.0
Оксиды азота (NO <sub>x</sub> )	2.244
Диоксид серы (SO <sub>2</sub> )	0.561
Бенз(а)пирен (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )	6.765×10 <sup>-5</sup>

Комплексный индекс загрязнения атмосферы КИЗА (сумма ИЗА пяти загрязняющих веществ, вносящих наибольший вклад в загрязнение воздуха) составляет 9481.

Таким образом, исследуемый участок автомагистрали Московского района соответствует градации IV “Очень высокий уровень” загрязнения атмосферного воздуха. Жилая застройка рассмотренной территории полностью локализована в зоне загрязнения атмосферного воздуха.

Оценим риск для здоровья населения, который возникает при рассчитанных концентрациях загрязняющих веществ в атмосферном воздухе.

Примерный состав углеводородов, присутствующих в отработавших газах автомобилей [7]: парафины – 33%, ацетилен – 10%, ароматические углеводороды (этилбензол) – 22%, олефины – 35%.

В качестве потенциальных химических канцерогенов рассмотрим вещества, относящиеся к группам 1, 2A, 2B по классификации Международного агентства по изучению рака (МАИР).

Для ингаляционного поступления, единичный канцерогенный риск  $UR_i$  рассчитывается по формуле [8]:

$$UR_i = \frac{SF_i 20}{70}, \quad (12)$$

где  $SF_i$  – фактор канцерогенного потенциала при ингаляционном воздействии; 20 м<sup>3</sup>/сут – средний суточный объем дыхания; 70 кг – средняя масса тела взрослого человека.

Информация о показателях опасности химических канцерогенов приведена в табл. 5 [6].

Спектр неблагоприятных эффектов, вызываемых химическими веществами, чрезвычайно широк. Неканцерогенные эффекты могут проявляться в виде раздражающего действия на дыхательную систему, различных общетоксических воздействий (в отношении печени, почек и других жизненно важных органов и систем организма), изменения состояния ЦНС, нарушения репро-

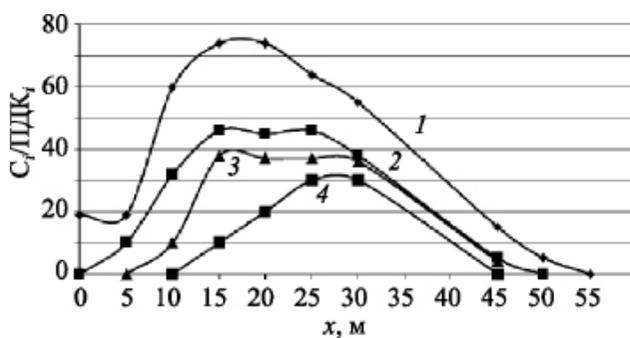


Рис. 2. Изменение концентрации CO в атмосферном воздухе:  $z, \text{ м} = 1.0$  (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 3.0 (4).

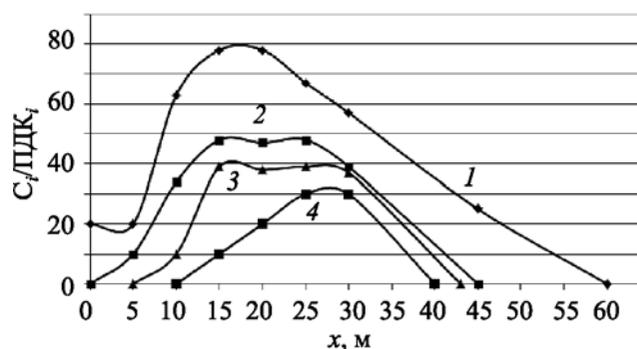


Рис. 3. Изменение концентрации CH в атмосферном воздухе:  $z, \text{ м} = 1.0$  (1), 1.5 (2), 2.0 (3) 3.0 (4).

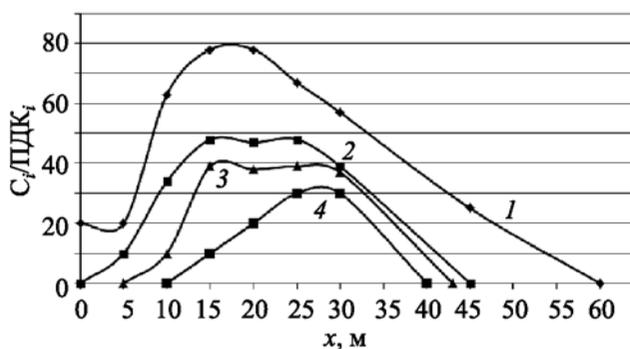


Рис. 4. Изменение концентрации NO<sub>x</sub> в атмосферном воздухе:  $z, \text{ м} = 1.0$  (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 3.0 (4).

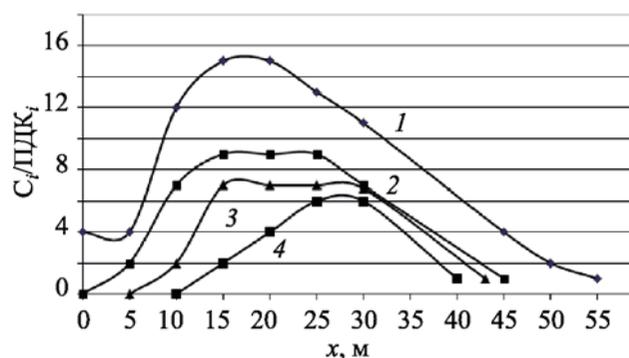


Рис. 5. Изменение концентрации SO<sub>2</sub> в атмосферном воздухе:  $z, \text{ м} = 1.0$  (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 3.0 (4).

дуктивной функции. При оценке риска развития неканцерогенных эффектов используются референтные уровни воздействия (референтные дозы и концентрации). При отсутствии референтной концентрации в качестве ее эквивалента возможно применение ПДК.

Контакт организма с химическим веществом характеризуется дозой, определяемой как усред-

ненное количество вещества, поступившего в организм человека (в мг на 1 кг веса тела в среднем за день).

Среднесуточная доза химического вещества, попавшего в организм человека при дыхании в загрязненном воздухе, определяется по формуле [8]:

$$I = \frac{(CT_{\text{out}}V_{\text{out}} + C_h T_{\text{in}} V_{\text{in}}) EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365}, \quad (13)$$

где  $C$  – концентрация вещества в атмосферном воздухе,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;  $T_{\text{out}}$  – время, проводимое вне помещения,  $\text{час}/\text{день}$ ;  $V_{\text{out}}$  – скорость дыхания вне помещения,  $\text{м}^3/\text{час}$ ;  $C_h$  – концентрация вещества в воздухе жилища,  $\text{мг}/\text{м}^3$  ( $C_h = C_A$ );  $T_{\text{in}}$  – время, проводимое внутри помещения,  $\text{час}/\text{день}$ ;  $V_{\text{in}}$  – скорость дыхания внутри помещения,  $\text{м}^3/\text{час}$ ;  $EF$  – частота воздействия,  $\text{дней}/\text{год}$ ;  $ED$  – продолжительность воздействия,  $\text{лет}$ ;  $BW$  – масса тела,  $\text{кг}$ ;  $AT$  – период усреднения экспозиции,  $\text{лет}$ .

Для канцерогенных эффектов дозы представляют в виде пожизненных среднесуточных доз, рассчитанных по формуле (13) при условии  $AT = 70$  лет.

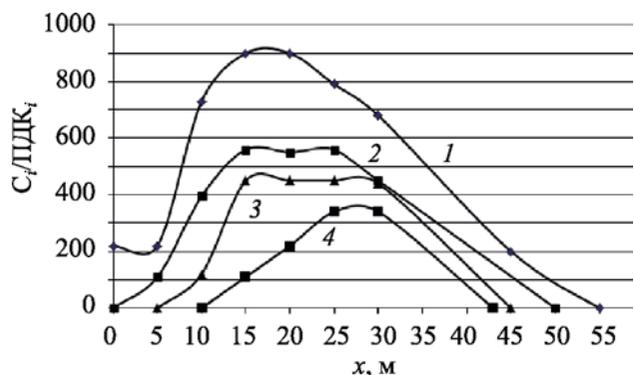


Рис. 6. Изменение концентрации C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> в атмосферном воздухе:  $z, \text{ м} = 1.0$  (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 3.0 (4).

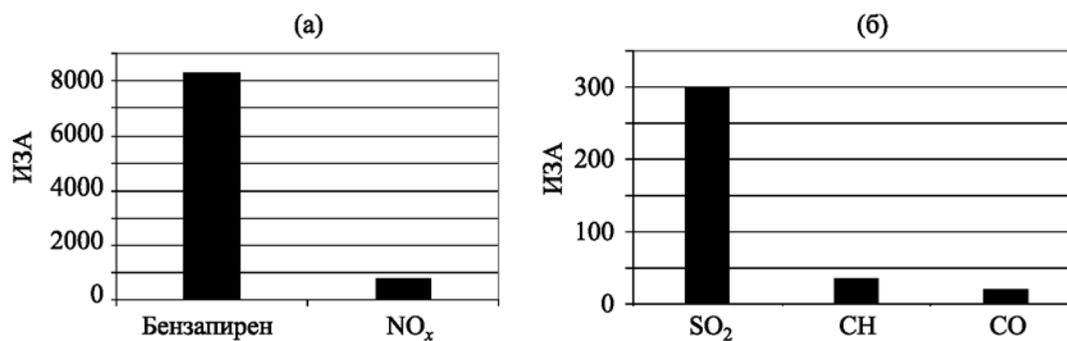


Рис. 7. ИЗА (Московский район, пересечение ул. Благодатной и Московского пр.); (■) ИЗА, карбюраторные двигатели.

Хроническая среднесуточная доза рассчитывается по формуле [8]:

$$I_{\text{ch}} = I \frac{EF}{DPY}, \quad (14)$$

где  $EF$  – частота воздействия, дней/год;  $DPY$  – число дней в году (365 дней/год).

Если  $EF = 365$  дней/год, то  $I_{\text{ch}} = I$ .

В случае канцерогенных воздействий, риски выражаются вероятностью заболевания раком в течение всего периода жизни (70 лет).

Ингаляционный индивидуальный канцерогенный риск (Risk) в течение всей жизни [8]:

$$\text{Risk} = I_{\text{ch}} SF_i. \quad (15)$$

Стандартные значения параметров формулы (13) приведены в табл. 6. Результаты расчета среднесуточных доз по формуле (13) и индивидуально-канцерогенного риска по формуле (15) приведены в табл. 7.

Риск развития неканцерогенных эффектов для отдельных веществ оценивался на основе расчета коэффициента опасности  $HQ$  [8]:

$$HQ = \frac{AC}{RFC}, \quad (16)$$

где  $AC$  – концентрация вещества, мг/м<sup>3</sup>;  $RFC$  – референтная концентрация, мг/м<sup>3</sup>.

При комбинированном воздействии нескольких химических веществ на одни и те же органы, или системы организма, наиболее вероятным типом их комбинированного влияния является суммация. Поэтому риск развития неканцерогенных эффектов оценивался на основе расчета индекса опасности  $HI$ :

$$HI = \sum_i HQ_i. \quad (17)$$

Результаты расчета индексов опасности с учетом (16), (17) и критических органов, поражаемых исследуемыми веществами, приведен в табл. 8.

## ВЫВОДЫ

Количественная оценка риска здоровью населения показала, что индивидуальный канцерогенный риск составляет  $10^{-3}$ . Это соответствует уровню – неприемлемому ни для населения, ни для профессиональных групп.

По всем веществам получены неприемлемые коэффициенты опасности. Наибольшее число дополнительных случаев заболеваемости приходится на патологию процессов развития организма, органов дыхания, печени, почек и кроветворной системы.

Таблица 5. Сведения о показателях опасности развития канцерогенных эффектов

Вещество	Ингаляционное воздействие		
	МАИР	$SF_i$ , (мг/кг·сут) <sup>-1</sup>	$UR_i$ , риск на 1 мг/м <sup>3</sup>
Бенз(а)пирен (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )	2A <sup>a</sup>	3.9	1.114
Этилбензол (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	2B <sup>a</sup>	0.00385	0.0011

<sup>a</sup> А, В – вещества канцерогенные или вероятно канцерогенные для человека (гр. 1 – 2 по МАИР).

Таблица 6. Стандартные значения параметров

Параметр	Стандартное значение	Параметр	Стандартное значение
$T_{out}$ , час/день	8	$EF$ , дней/год	350
$V_{out}$ , м <sup>3</sup> /час	1.4	$ED$ , лет	30
$C_h$ , мг/м <sup>3</sup>	$C_h = C_A$	$BW$ , кг	70
$T_{in}$ , час/день	16	$AT$ , лет	30; канцерогены – 70
$V_{in}$ , м <sup>3</sup> /час	0.63		

Таблица 7. Оценка канцерогенного риска

Вещество	Рассчитанная концентрации загрязняющих веществ $C$ , мг/м <sup>3</sup>	Среднесуточная доза $I$ , мг/кг·сутки	Фактор канцерогенного потенциала $SF_i$	Risk
Бенз(а)пирен	$8.96 \times 10^{-5}$	$5.95 \times 10^{-6}$	3.9	$2.32 \times 10^{-5}$
Этилбензол	25.22	1.72	0.00385	$6.62 \times 10^{-3}$
Суммарный индивидуальный канцерогенный риск				$6.62 \times 10^{-3}$

Таблица 8. Оценка неканцерогенного риска

Вещество	Референтная концентрация, установленная в России, мг/м <sup>3</sup>	Рассчитанная концентрация загрязняющих веществ, мг/м <sup>3</sup>	Коэффициент опасности $HQ$	Критические органы и системы
Оксид азота (NO)	0.04	2.992	74.8	Органы дыхания
Диоксид серы (SO <sub>2</sub> )	0.05	0.752	15.04	Органы дыхания
Оксид углерода	3	219.12	73.04	Развитие, органы дыхания, кроветворная система
Бенз(а)пирен (C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> )	0.000001	0.0000896	89.6	Развитие
Этилбензол	1	25.22	25.22	Развитие, почки, печень
Суммарный риск		$HI$ общий	401.18	

Результаты моделирования могут быть использованы при разработке схем размещения автоматических станций измерения уровня загрязнения атмосферного воздуха, или маршрутов передвижных лабораторий, для принятия решений по защите атмосферного воздуха и здоровья населения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2017 г., Под ред. И.А. Серебрицкого, Санкт-Петербург: ООО “Сезам-принт”, 2018, 158 С.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загряз-

- няющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.1338-03, Москва: Минздрав России, 2003, 85 С.
3. ГОСТ 17.2.1.03-84 Охрана природы (ССОП). Атмосфера. Термины и определения контроля загрязнения, Москва: Издательство стандартов, 2004, 11 С.
  4. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.667-2005, Москва: Росгидромет, 2006, 60 С.
  5. Методика проведения инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу для автотранспортных предприятий (расчетным методом), Москва: НИИАТ, 1998, 85 С.
  6. Промышленная экология: Учебник, Ф.Ф. Брюхань, М.В. Графкина, Е.Е. Сдобнякова, Москва: ФОРУМ, 2011, 208 С.
  7. Промышленная экология: Инженерная защита биосферы от воздействия воздушного транспорта: Учеб. пособие, Н.Е. Николайкина, Н.И. Николайкин, А.М. Матянина, Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2006, 239 С.
  8. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Р 2.1.10.1920-04, Москва: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004, 143 С.

## Modeling the Effects of Major Pollutants on Air Quality in a Large Industrial Center

T. V. Kolobashkina\*, A. S. Smirnova, R. N. Tselms, and N. N. Skoriantov

*St. Petersburg State University of Aerospace Instrumentation,  
ul. Bol'shaya Morskaya 67, St. Petersburg, 190000 Russia*

*\*e-mail: site@thesa.ru*

**Abstract**—The main sources of air pollution in large industrial centers are considered. The characteristics of the pollutants contained in the emissions of vehicles are presented. A mathematical model is proposed that allows one to assess the quality of atmospheric air when it is polluted by emissions from motor vehicles. The assessment of the risk to public health during inhalation exposure to major pollutants is presented.

**Keywords:** atmospheric air, motor vehicle emissions, pollutants, mathematical model, air quality, risk, acceptable risk