

*На правах рукописи*

**Ваганова Екатерина Сергеевна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СЕЗОННОЙ ДИНАМИКИ  
СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ  
(НА ПРИМЕРЕ МАЛЫХ РЕК УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ)**

Специальность 03.02.08 – экология  
(химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2011

Работа выполнена на кафедре «Химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ульяновский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Давыдова Ольга Александровна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Смирнова Лариса Александровна**

доктор химических наук, профессор  
**Танасейчук Борис Сергеевич**

Ведущая организация: Институт экологии Волжского бассейна РАН

Защита диссертации состоится « 23 » ноября 2011 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.12 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 1, биологический факультет  
e-mail: ecology@bio.unn.ru тел. (831)462-30-85

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат биологических наук



Н.И. Зазнобина

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность исследования.** Между компонентами водной экосистемы в процессе её функционирования непрерывно происходит обмен веществом и энергией. Этот обмен носит различный характер, сопровождаясь трансформацией веществ под воздействием физических, химических и биологических факторов. В зависимости от интенсивного внешнего воздействия на водную экосистему и характера протекания процессов происходит либо восстановление водной экосистемы до фоновых состояний, либо водная экосистема переходит к другому устойчивому состоянию, которое будет характеризоваться иными количественными и качественными показателями компонентов.

К одним из основных загрязняющих веществ, поступающие в водные объекты, относятся тяжёлые металлы (ТМ). Сезонная динамика содержания тяжёлых металлов в водных объектах определяется влиянием большого количества факторов, которые определяют поступление (Беус, 1972; Моисеенко, 1997; Янин, 2002; Eyrikh et al., 2002; Novotni, 1988), содержание и пространственно-временное распределение металлов по компонентам водных экосистем (Демина, 2004; Линник, Набиванец, 1986; Папина, Третьякова и др., 1999; Скурлатов, 1988; Тах, Сиротюк, 2006; Moore, 1991). Пространственное распределение тяжёлых металлов индивидуально для каждой речной экосистемы и зависит от характера водосбора, гидрологического и гидрохимических режимов. Ульяновская область является регионом с развитым промышленным и сельскохозяйственным производством и может выступать в роли объекта исследования самоочищения малых рек через сезонную динамику содержания и распределения ТМ в природных водоёмах. Таким образом, всё это определяет **актуальность исследования**, результаты которого могут вносить определенный вклад в развитие экологического подхода к проблемам загрязнения водных экосистем соединениями тяжёлых металлов.

**Целью работы** является исследование физико-химических аспектов и экологическая оценка самоочищения малых рек Ульяновской области через сезонную динамику содержания и распределения тяжёлых металлов в компонентах водной экосистемы.

### **Задачи исследования:**

1. Исследовать сезонную динамику поступления, содержания и распределения тяжёлых металлов в воде, донных отложениях малых рек Ульяновской области.
2. Выявить влияние физико-химических факторов на содержание и распределение тяжёлых металлов в системе вода – донные отложения.

3. Установить характер распределения тяжёлых металлов между водой, донными отложениями и биотой по критериальным показателям распределения, накопления.

4. Провести оценку самоочищения малых рек Ульяновской области по совокупности влияния физико-химических и геологических факторов, критериальным показателям распределения и накопления.

**Научная новизна.** Впервые для региона проведено комплексное исследование пространственно-временного распределения тяжёлых металлов в водных экосистемах (на примере малых рек Ульяновской области) и выявлены их приоритетные источники поступления. Показана возможность прогнозирования влияния физико-химических факторов на содержание и распределение тяжёлых металлов в компонентах водной экосистемы (воде, донных отложениях, биоте) с помощью многомерного статистического анализа. Предложен новый подход для экологической оценки самоочищения природных водных объектов по совокупности влияния физико-химических и геологических факторов, критериальным показателям распределения и накопления.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Распределение и накопление тяжёлых металлов в компонентах водной экосистемы в зависимости от сезонной динамики содержания и их источников поступления.

2. Влияние факторов на содержание и характер распределения тяжёлых металлов между водой, донными отложениями и биотой.

3. Экологическая оценка самоочищения природных водных объектов по совокупности влияния физико-химических и геологических факторов, критериальным показателям распределения и накопления.

**Практическая значимость.** Результаты работы были использованы при экологическом мониторинге и регулировании хозяйственной деятельности малых рек Ульяновской области в рамках НИР Ульяновского государственного технического университета, ОАО «Ульяновский трест инженерно-строительных изысканий» (г. Ульяновск), ООО «Водопроект» (г. Ульяновск). Полученные результаты могут быть использованы в специальных курсах на энергетическом факультете Ульяновского государственного технического университета, экологическом факультете Ульяновского государственного университета, Институте физики и химии Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены: VIII Международной конференции «Экология и рациональное природопользование» (Шарм Эль Шейх, Египет, 2009); I Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2009); XLIII Научно-технической конференции «Вузовская наука в современных условиях» (Ульяновск, 2009); Общероссийской конференции «Окружающая среда и развитие человека» (Иркутск, 2010 г.); II Международной конференции «Современное состояние водных биоресурсов» (Новосибирск, 2010); Международной конференции XXV Любимцевские чтения «Современные проблемы эволюции» (Ульяновск, 2011); XLV Научно-практической конференции «Вузовская наука в современных условиях» (Ульяновск, 2011); 5-й Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2011).

**Публикации по теме диссертации.** По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 5 работ в журналах, включённых в перечень ВАК РФ.

**Личный вклад автора.** Автор принимала непосредственное участие в экспедициях по отбору проб исследуемого материала, выполняла физико-химический анализ отобранного материала. Автором проведён статистический анализ, обработка всей совокупности экспериментальных данных и обобщение полученных результатов.

**Структура и объём работы.** Диссертация изложена на 148 страницах и состоит из введения, 4 глав, выводов и приложений. Список цитируемой литературы включает 166 наименований. Текст иллюстрирован 35 рисунками и 14 таблицами.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

### Глава 1. Литературный обзор

На основании анализа научной литературы отечественных и зарубежных авторов обобщены сведения об источниках поступления ТМ в водные объекты (Беус, 1972; Янин, 2002; Eutikh et al., 2002); факторах, влияющих на распределение ТМ по компонентам водных экосистем (Алекин, 1970; Остроумов, 2003;

Скурлатов, 1994); процессах самоочищения водных объектов от ТМ (Никаноров, Жулидов, 1991; Никаноров, 2001; Остроумов, 2004).

## Глава 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются малые реки Ульяновской области – р. Свияга и её притоки (р. Гуща, р. Сельдь, р. Бирюч). Материалом для исследования служили образцы воды, донных отложений (ДО), высшей водной растительности и моллюсков. В пробах воды, донных отложениях, биоте определялся приоритетный ряд тяжёлых металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr).

Отбор проб воды и донных отложений осуществляли в весенний, летний и осенний периоды 2009-2010 годов. Образцы высшей водной растительности (*Elodea Canadensis*) и моллюсков (рода *Unio*) отбирали в августе месяце исследуемого периода. Отобранные биологические образцы замораживались и доставлялись в лабораторию для анализа. Отбор проб воды проводился согласно ГОСТ Р 51592-2000, донных отложений – ГОСТ 17.1.5.01-80. За исследуемый период общее количество проб воды составило 220 образца; донных отложений – 220; образцов биоты – 58.

Объём проведённых исследований по физико-химическому анализу составил по воде и донным отложениям около 5 000 анализов; биоте – около 750 анализов.

Валовое содержание ТМ в пробах воды, донных отложениях и биологических образцах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Спектр-5М» по методике ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02. Пробоподготовку биологического материала для физико-химического анализа проводили согласно ГОСТ 26929-94. Определение рН-среды в пробах воды проводили потенциометрическим методом на иономере ИПЛ 301 по методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Карбонатную жёсткость в пробах воды определяли титриметрическим методом согласно ГОСТ 52407-2005.

Коэффициент биологического поглощения (КБП) тяжёлых металлов биотой относительно воды (или донных отложений) рассчитывался по формуле (Перельман, 1982):  $КБП = C_x / C_o$ , где КБП – коэффициент биологического поглощения;  $C_x$  и  $C_o$  – содержание металла в золе биоты и воде (или донных отложениях) соответственно.

Общая степень самоочищения исследуемых природных водоёмов по отношению к тяжёлым металлам рассчитывалась по формуле (Справочник по гидрохимии, 1989):  $СС = 100(C_n - C_k) / C_n$ , где СС – степень самоочищения, %;  $C_n$  и  $C_k$  – содержание металла в начальном и конечном створе участка водоёма

соответственно. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена программами «Microsoft Excel», STATISTIKA 6.1.

### Глава 3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

#### 3.1. Сезонная динамика поступления тяжёлых металлов в р. Свияга и её притоки

Исследуемый водный бассейн р. Свияга на территории Ульяновской области с учётом расположения промышленных центров и геологическим строением был условно разделён на верхнее (до г. Ульяновска) и среднее течение (ниже г. Ульяновска), рис.1.

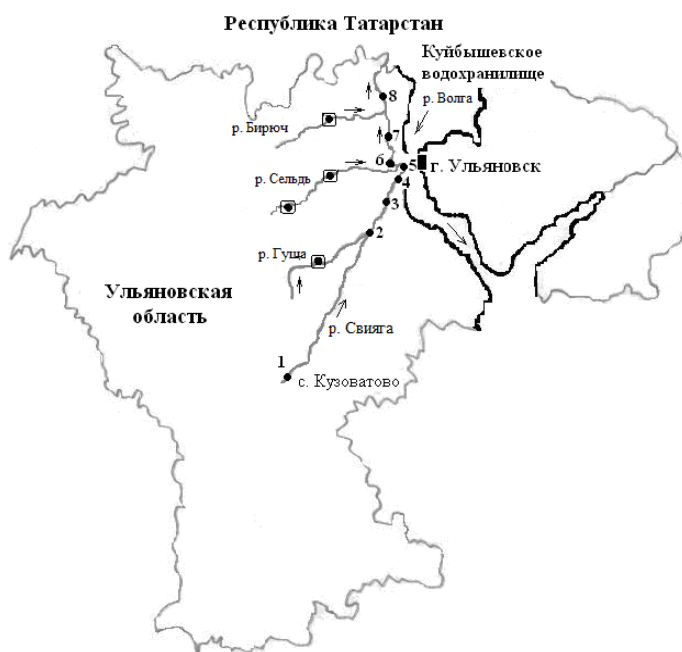


Рис. 1. Районы отбора проб на участке бассейна р. Свияга:

- 1 – «Исток р. Свияга»; 2 – «Впадение р. Гуша»; 3 – «с. Б. Ключищи»;
- 4 – «Засвияжский р-н г. Ульяновска»; 5 – «Центральный р-н г. Ульяновска»;
- 6 – «Впадение р. Сельдь»; 7 – «р.п. Ишеевка»; 8 – «Впадение р. Бирюч»

Основные процессы, которые рассматриваются в работе по сезонной динамике ТМ в р. Свияга и её притоках, представлены в виде блок-схемы (рис. 2).

Данные процессы поделены на 3 блока: процессы поступления ТМ в водные объекты (1 блок); процессы распределения и накопления ТМ в компонентах водной экосистемы (2 блок); процессы физического массопереноса ТМ по течению водных объектов (3 блок).

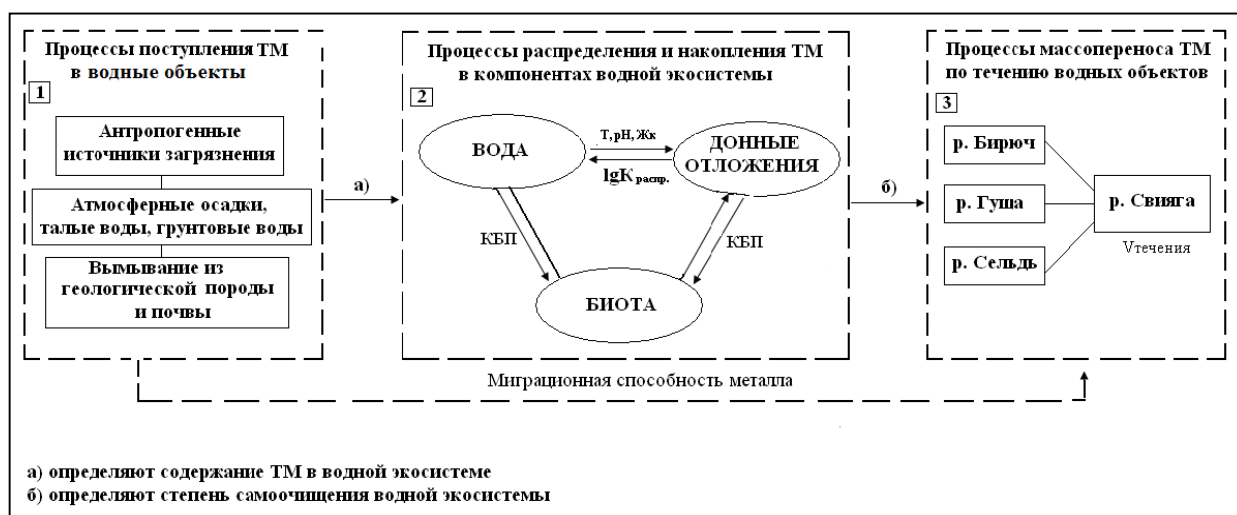


Рис. 2. Блок-схема процессов, протекающих при сезонной динамике тяжёлых металлов в р. Свияга и её притоках

$T$  – температура;  $pH$ -среды (воды, донных отложений);  $Ж_k$  – карбонатная жёсткость; КБП – коэффициент биологического поглощения;  $Ig K_{распр.}$  – коэффициент распределения

Процессы поступления ТМ (1 блок) связаны с антропогенными источниками загрязнения, атмосферными осадками, талыми и грунтовыми водами, вымыванием металлов из геологической породы и почвы.

На процессы распределения ТМ между компонентами – водой, донными отложениями и биотой (2 блок) оказывают влияние такие факторы, как температура,  $pH$  и карбонатная жёсткость ( $Ж_k$ ). Коэффициент биологического поглощения – характеризует способность накопления тяжёлых металлов биотой.

На процессы физического массопереноса ТМ по течению водных объектов (3 блок) влияют скорость течения, миграционная способность металла.

Процессы поступления ТМ (блок 1) определяют их содержание (блок 2) в водной экосистеме. Степень самоочищения водных объектов определяется взаимосвязанностью процессов распределения и массопереноса ТМ (блок 2 и 3 соответственно).

Методами дисперсионного и регрессионного анализа отслежены тенденции поступления и содержания ТМ в воде и донных отложениях р. Свияга в зависимости от их источника поступления (антропогенные источники, геологическая порода и атмосферные осадки), таблица 1.

Из представленных результатов дисперсионного и регрессионного анализа по поступлению ТМ в водный объект выделены две группы металлов: железо-медь (первая группа), цинк-никель (вторая группа). Хром имеет отдельную специфику.



Установлено, что в сезонной динамике на поступление первой группы ТМ (железо-медь) в водные объекты влияют: геологическая порода – Fe ( $F=4,210$ ;  $p<0,043$ ), Cu ( $F=9,529$ ;  $p<0,003$ ); атмосферные осадки – Fe (Бета= $0,722$ ;  $p<0,001$ ), Cu (Бета= $0,571$ ;  $p<0,001$ ). Влияние антропогенных источников на поступление металлов данной группы в водные объекты не имеет статистической значимости (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость содержания тяжёлых металлов в воде и донных отложениях р. Свияга и их источником поступления

Металл	Одномерный критерий значимости				Коэффициент регрессии (Бета)	
	Антропогенные источники		Геологическая порода		Атмосферные осадки	
	Вода	Донные отложения	Вода	Донные отложения	Вода	Донные отложения
Fe	$F=0,027$ ; $p=0,871$	$F=1,352$ ; $p=0,255$	$F=4,210$ ; $p=0,043^*$	$F=2,939$ ; $p=0,089^*$	Бета= $0,722$ ; $p<0,001^*$	Бета= $-0,614$ ; $p=0,002^*$
Cu	$F=0,091$ ; $p=0,765$	$F=0,007$ ; $p=0,935$	$F=9,529$ ; $p=0,003^*$	$F=7,455$ ; $p=0,008^*$	Бета= $0,571$ ; $p<0,001^*$	Бета= $0,572$ ; $p<0,001^*$
Ni	$F=6,892$ ; $p=0,014^*$	$F=8,683$ ; $p=0,006^*$	$F=4,509$ ; $p=0,036^*$	$F=5,088$ ; $p=0,026^*$	Бета= $0,171$ ; $p=0,292$	Бета= $-0,379$ ; $p=0,016^*$
Zn	$F=5,711$ ; $p=0,024^*$	$F=0,039$ ; $p=0,843$	$F=0,082$ ; $p=0,775$	$F=4,453$ ; $p=0,037^*$	Бета= $0,633$ ; $p<0,001^*$	Бета= $0,656$ ; $p<0,001^*$
Cr	$F=0,798$ ; $p=0,379$	$F=0,239$ ; $p=0,628$	$F=0,777$ ; $p=0,380$	$F=0,429$ ; $p=0,514$	Бета= $-0,615$ ; $p<0,001^*$	Бета= $-0,196$ ; $p=0,225$

Примечание: \* – статистически значимые результаты; F – критерий Фишера;

Бета – коэффициентам регрессии; p – уровень статистической значимости

Для второй группы ТМ (цинк-никель) между содержанием металла в водных экосистемах и всеми тремя источниками поступления установлены статистически значимые различия, что может говорить о равновероятном характере их влияния.

Специфичное поступление хрома в водные объекты прослеживается по установленным коэффициентам регрессии между его содержанием в воде и уровнем атмосферных осадков (Бета=  $-0,615$ ;  $p<0,001$ ) и статистическим значимым различиям в донных отложениях под влиянием типа почвы ( $F=2,764$ ;  $p=0,046$ ). Влияние антропогенных источников и геологической породы на поступление хрома в водные объекты не имеет статистической значимости (табл. 1).

### 3.2. Сезонная динамика содержания и распределения тяжёлых металлов в компонентах р. Свияга

В зависимости от сезонной динамики содержания и характера распределения ТМ между компонентами (вода и донные отложения) р. Свияга выделены две основные группы металлов: цинк-никель (первая группа); железо-медь-хром (вторая группа).

Методом дисперсионного анализа установлено, что сезонное содержание и распределение цинка и никеля между водой и донными отложениями имеют общие тенденции. В сезонной динамике наблюдается либо одновременное увеличение содержания металла в воде и донных отложениях, либо одновременное его снижение в компонентах водной экосистемы (табл. 2).

Таблица 2

Сезонная динамика содержания цинка и никеля в компонентах р. Свияга  
(в воде мг/л, в донных отложениях мг/кг)

Металл/ компонент	ПДК <sub>в</sub> (мг/л)	Критерий Фишера (F)	Содержание металла, мг/л (мг/кг)		
			Май	Август	Ноябрь
Zn/вода	1,0	F=74,54; p<0,001	0,74±0,07	0,27±0,07	0,16±0,09
Zn/ДО	-	F=15,43; p<0,001	21,18±3,80	12,69±4,68	4,69±2,54
Ni/вода	0,1	F=9,24; p<0,001	0,020±0,008	0,04±0,01	0,010±0,005
Ni/ДО	-	F=5,77; p=0,01	0,94±0,49	2,32±0,68	1,61±0,78

Примечание: ПДК<sub>в</sub> – нормативы для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения; «-» – отсутствуют нормативы ПДК;  
p – уровень статистической значимости

Для населения Ульяновской области р. Свияга и её притоки выполняют важные функции: являются объектом рекреации, источником воды для объектов промышленности и приемником для сточных вод предприятий. Поэтому для оценки качества вод исследуемых природных водных объектов использовали ПДК для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения (ПДК<sub>в</sub>, СанПиН 42–121–4130–86).

В сезонной динамике среднее валовое содержание цинка и никеля в воде находятся на уровне ПДК<sub>в</sub>.

Вторая группа металлов (железо-медь-хром) характеризуется специфичностью распределения каждого металла между компонентами (вода и донные отложения) водной экосистемы.

Исследования сезонной динамики ТМ показали, что в воде наблюдается увеличение содержания железа в летний период (августе) и снижение в осенний

период (ноябре). В донных отложениях выявлена обратная закономерность, что говорит о протекании процессов миграции железа между водой и донными отложениями. Закономерности сезонной динамики содержания ТМ в воде и донных отложениях отслежены с помощью дисперсионного анализа (табл. 3).

Таблица 3

Сезонная динамика содержания железа, меди, хрома в компонентах р. Свияга  
(в воде мг/л, в донных отложениях мг/кг)

Металл/ компонент	ПДК <sub>в</sub> (мг/л)	Критерий Фишера (F)	Содержание металла, мг/л (мг/кг)		
			Май	Август	Ноябрь
Fe/вода	0,3	F=11,9; p<0,001	0,56±0,33	1,75±0,84	0,13±0,04
Fe/ДО	-	F=5,61; p=0,011	25,12±16,16	7,08±1,66	25,20±13,74
Cu/вода	1,0	F=7,82; p=0,003	0,12±0,03	0,09±0,02	0,06±0,02
Cu/ДО	-	F=6,34; p<0,001	2,23±0,59	5,08±1,87	2,97±0,65
Cr/вода	0,005	F=40,81; p<0,001	0,003±0,001	0,001±0,0002	0,007±0,001
Cr/ДО	-	F=9,61; p<0,001	2,03±1,62	0,32±0,25	4,65±2,62

Примечание: ПДК<sub>в</sub> – нормативы для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения; «-» – отсутствуют нормативы ПДК;  
p – уровень статистической значимости

Превышение ПДК<sub>в</sub> железа в воде наблюдается в весенний (1,9 ПДК) и летний (5,8 ПДК) периоды исследования. В осенний период содержание железа (0,13±0,04 мг/л) в воде снижается до уровня нормативных значений ПДК<sub>в</sub>.

Установлено, что максимальное содержание хрома в воде и донных отложениях р. Свияга наблюдается в осенний период (табл. 3). В этот период содержание хрома в воде превышает установленные нормативы ПДК<sub>в</sub> (1,4 ПДК). Резкое снижение содержания хрома в донных отложениях происходит в августе и его содержание в воде составляет минимальные значения (0,001±0,0002 мг/л).

Тенденция сезонного снижения содержания меди в воде наблюдается с мая по ноябрь (табл. 3). Подобная тенденция снижения содержания металла в воде наблюдалась по цинку.

Для малых рек Ульяновской области характерно снеговое питание, сопровождающееся малой минерализацией воды с преобладанием в воде ионов  $\text{HCO}_3^-$ . Наличие высокогумусированных почв, которые богаты медью и цинком, может обуславливать поступление металлов в речную сеть вместе со смывом почвы в период весеннего половодья. Влияние изложенных геохимических факторов также объясняет увеличение содержания меди в донных отложениях в летний период (августе) и снижение в осенний период (ноябре).

На экологическое состояние и качество воды в р. Свияга оказывают влияние её притоки – р. Гуща, р. Сельдь, р. Бирюч. За исследуемый период сезонная динамика содержания ТМ (за исключением меди) в трёх исследуемых притоках имеет общие тенденции с сезонной динамикой тяжёлых металлов р. Свияга. В районах протекания р. Бирюч, р. Сельдь преобладает в основном глинистый и тяжелосуглинистый механический состав почв. Установленные статистически значимые различия в содержании меди в воде ( $F=7,535$ ;  $p<0,001$ ) и донных отложениях ( $F=3,126$ ;  $p=0,048$ ) от механического состава почв, могут объяснить особенности сезонной динамики содержания меди в бассейне р. Свияга.

Таким образом, из приоритетного исследуемого ряда тяжелых металлов железо оказывает значительное влияние на качество воды р. Свияга. В сезонной динамике содержания группы металлов цинк-никель в бассейне р. Свияга установлены общие тенденции: в воде и донных отложениях одновременно происходят процессы снижения содержания металлов в весенне-осенний период. Сезонная динамика содержания группы металлов железо-медь-хром характеризуется специфичностью распределения каждого металла между водой и донными отложениями.

### **3.3. Факторы, влияющие на распределение тяжёлых металлов между компонентами р. Свияга**

Процессы распределения и накопления ТМ в компонентах (воде, донных отложениях, биоте) можно отследить через ряд факторов (температура, pH, карбонатная жёсткость) и критериев (коэффициент распределения и коэффициент биологического поглощения).

В зависимости от влияния факторов на характер распределения ТМ между компонентами (вода и донные отложения) в сезонной динамике можно выделить две основные группы исследуемых металлов: железо-никель (первая группа); медь-цинк (вторая группа). Распределение хрома в компонентах водной экосистемы носит специфичный характер.

Методом регрессионного анализа выявлена определенная закономерность влияния физико-химических факторов на характер сезонного распределения ТМ между водой и донными отложениями (табл. 4).

Для первой группы металлов (железо-никель) установлены положительные коэффициенты регрессии между температурой и их содержанием в воде, что указывает на возможность протекания процессов миграции из донных отложений в воду при повышении температуры в летний период.

Для второй группы металлов (медь-цинк) наблюдается влияние температурного фактора, но он носит не основной характер.

Таблица 4

Влияние факторов на характер сезонного распределения тяжёлых металлов между водой и донными отложениями

Коэффициенты регрессии (Бета)			
Металл (коэффициент детерминации, R <sup>2</sup> )	Факторы		
	pH	Жк	Температура
Железо (45,9%)	-0,001; p=0,994	-0,361; p=0,035*	0,579; p=0,035*
Никель (37,9%)	-0,102; p=0,596	-0,310; p=0,086*	0,536; p=0,005*
Хром (73,9%)	0,127; p=0,267	0,064; p=0,607	-0,856; p=0,001*
Медь (52,6%)	-0,625; p=0,001*	0,232; p=0,156	0,340; p=0,035*
Цинк (41,03%)	-0,488; p=0,016*	0,481; p=0,017*	0,308; p=0,088*

Примечание: \* – статистически значимые результаты;

p – уровень статистической значимости; Жк – карбонатная жесткость

Для всего ряда металлов (исключение составляет хром) влияние pH воды носит однонаправленный характер, где наблюдаются отрицательные регрессионные коэффициенты (табл. 4). С увеличением pH в осенний период можно говорить о миграционных процессах ТМ из воды в донные отложения.

Влияние карбонатной жёсткости на распределение (миграцию) ТМ между водой и донными отложениями можно объяснить с помощью констант устойчивости (lgK<sub>уст.</sub>) гидрокарбонатных и карбонатных комплексов. Константы устойчивости доминирующих комплексных соединений металлов в природных водах приведены в таблице 5.

Таблица 5

Константы устойчивости комплексных соединений металлов в пресных водах (Линник, Набиванец, 1986)

Форма металла	Металлы, lgK <sub>уст.</sub>				
	Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Fe <sup>+2,+3</sup>	Cr <sup>+3</sup>
[M <sup>+n</sup> (HCO <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> ] <sup>n-m</sup>	2,1	2,7	3,7	5,0	-
[M(ФК)] <sup>+</sup>	5,36	8,4	7,18	7,15	-
[M <sup>+n</sup> (OH) <sub>m</sub> ] <sup>n-m</sup>	11,19	13,7	8,55	30,67	17,8

Примечание: «-» – отсутствуют расчетные данные

Возрастание lgK<sub>уст.</sub> для гидрокарбонатных комплексов металлов можно представить в виде следующего ряда: Zn-Cu-Ni-Fe; комплексов с фульвокислотами Zn-Fe-Ni-Cu; гидроксокомплексов Ni-Zn-Cu-Cr-Fe.

Для всех исследуемых ТМ характерна низкая устойчивость гидрокарбонатных комплексов в сравнении комплексов с фульвокислотами и гидроксокомплексами.

Анализом множественной регрессии установлено, что на содержание железа в воде оказывает влияние карбонатная жёсткость (Бета= -0,361; p=0,035). В летний период наблюдается увеличение карбонатной жёсткости с 4,81 ммоль/л до 6,26 ммоль/л. Увеличение карбонатной жёсткости и рН в весенне-осенний период приводит к образованию  $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)]^{2+}$ . Гидрокарбонатные комплексы железа неустойчивы ( $\lg K_{\text{уст.}}=5,0$ ), гидролизуются и образуют гидроксиды железа, которые в виде малорастворимых соединений могут накапливаться в донных отложениях. Это объясняет возрастание миграционной способности железа из воды в донные отложения в осенний период ( $\lg K_{\text{распр.}}=2,4$ ), рис. 3.

Доминирующие комплексы с фульвокислотами Cu и Ni (~90%) позволяют говорить о возможных конкурирующих процессах между образованием устойчивых гидроксокомплексов и менее устойчивых фульватных комплексов, с последующим массопереносом этих металлов по течению реки.

Гидрокарбонатный и карбонатный комплексы цинка в природной воде доминируют в отсутствии органических комплексообразователей. В природной воде, в отличие от исследуемого ряда металлов, цинк может находиться в свободной виде (в виде иона  $\text{Zn}^{+2}$ ).

Специфика распределения хрома между водой и донными отложениями определяется влиянием температурного фактора в виде отрицательного регрессионного коэффициента (Бета=-0,856; p=0,001) при повышении температуры в летний период. Возможно, протекание окислительно-восстановительных процессов с участием хрома и образование нерастворимого комплексного соединения  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ , которое может сорбироваться в донные отложения ( $\lg K_{\text{уст.}}=17,8$ ). Значение рН=8,4 для воды способствует образованию этой форме комплексного соединения. Все указанные аспекты объясняют высокое содержание хрома в донных отложениях в летний ( $\lg K_{\text{распр.}}=3,4$ ) и осенний периоды ( $\lg K_{\text{распр.}}=2,9$ ), рис. 3.

Миграционную способность ТМ из донных отложений в воду можно объяснить с помощью коэффициента распределения (Tessier et al., 1989):

$$\lg K_{\text{распр.}} = \frac{[\text{M}]_{\text{до}}}{[\text{M}]_{\text{вода}}} , \quad (1)$$

где  $\lg K_{\text{распр.}}$  – коэффициент распределения;  $[\text{M}]_{\text{до}}$  – содержание металла в донных отложениях, мг/кг;  $[\text{M}]_{\text{вода}}$  – содержание металла в воде, мг/л.

Интерпретация  $IgK_{распр.}$  сводится к тому, что чем больше значение коэффициента распределения, тем интенсивнее миграция металла из воды в донные отложения и больше накопление ТМ в донных отложениях. Использование этой характеристики в сезонной динамике для каждой группы металлов, позволяет определить периоды максимального их содержания в донных отложениях с возможным прогнозированием влияния исследуемых факторов на миграцию тяжелых металлов из воды в донные отложения.

Сезонная динамика распределения ТМ в системе вода – донные отложения р. Свияга представлена на рис. 3. Наблюдается установленная тенденция распределения ТМ в воде и донными отложениями по ранее выделенным группам металлов.

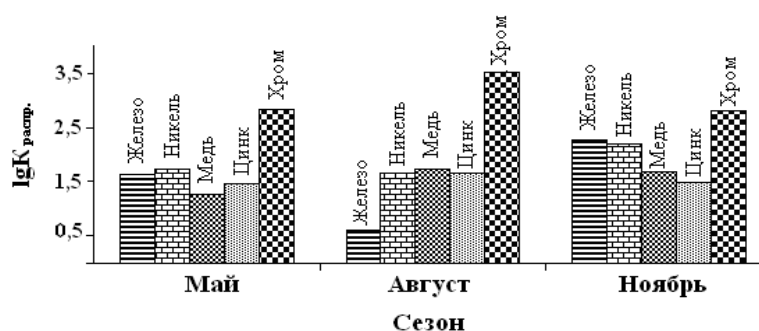


Рис. 3. Сезонная динамика распределения тяжёлых металлов в системе вода – донные отложения р. Свияга

Таким образом, установлено влияние физико-химических факторов на содержание и распределение тяжёлых металлов в системе вода – донные отложения. Температурный фактор оказывает влияние на процессы миграции железа и никеля из донных отложений в воду при повышении температуры в летний период. Для группы металлов медь-цинк влияние температурного фактора не носит основного характера. Возрастание рН воды способствует миграционным процессам всех исследуемых ТМ (исключение составляет хром) из воды в донные отложения в осенний период. Повышение карбонатной жёсткости воды в весенне-осенний период определяет влияние данного фактора на накопление железа и никеля в донных отложениях. Специфика распределения хрома между водой и донными отложениями из ряда исследуемых факторов определяется температурой.

### 3.4. Накопление тяжёлых металлов биотой р. Свияга

В водных экосистемах физические и химические процессы, связанные с поступлением, содержанием и распределением ТМ, регулируются биотическими факторами или в определенной мере подвержены их воздействию.

По коэффициентам биологического поглощения ТМ в биоте относительно воды (или донных отложений) была установлена определенная закономерность (табл. 6).

Таблица 6

Коэффициенты биологического поглощения тяжёлых металлов  
в элодее канадской и моллюсках р. Свяга (n=58; P=0,95)

Биота/ компоненты экосистемы	Коэффициент биологического поглощения (КБП)				
	Железо	Цинк	Медь	Никель	Хром
Моллюски/вода	40,6±2,8	21,1±1,0	18,40±0,92	16,9±1,0	33,2±1,9
Моллюски/ДО	39,0±2,7	0,70±0,03	0,40±0,02	0,20±0,01	1,00±0,04
Элодея/вода	176,4±12,3	102,3±5,1	90,4±4,5	13,0±8,3	99,4±6,8
Элодея/ДО	315,7±22,1	6,2±0,3	1,9±0,1	0,71±0,04	10,40±0,52

Установленная зависимость коэффициента биологического поглощения металлов в моллюсках от содержания соответствующих ТМ в воде и донных отложениях неоднозначна. Различие КБП объясняется спецификой нахождения тяжёлого металла в природных водах. Это можно объяснить на примере хрома, который содержится в воде в виде аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$  и становится более доступным для гидробионтов.

Коэффициенты биологического поглощения металлов располагаются в ряду возрастания для системы растительность/вода: Ni-Cu-Cr-Zn-Fe; для системы растительность/донные отложения: Ni-Cu-Zn-Cr-Fe.

Таким образом, биологическими объектами (моллюсками и высшей водной растительностью) тяжёлые металлы поглощаются активнее из воды, где коэффициенты биологического поглощения для системы биота/вода выше в сравнении системой биота/донные отложения.

## Глава 4. Процессы самоочищения малых рек Ульяновской области

### 4.1. Оценка самоочищения р. Свяга и её притоков

Под воздействием биоты и физико-химических факторов в водных объектах происходит распределение ТМ между компонентами и, как следствие этого, могут наблюдаться процессы, которые можно отнести к процессам самоочищения. Для установления характера данных процессов, использовали такую характеристику как степень самоочищения (СС). Зависимости степени самоочищения воды и донных отложений от ТМ в верхнем и среднем течении р. Свяга представлены на рис. 4.



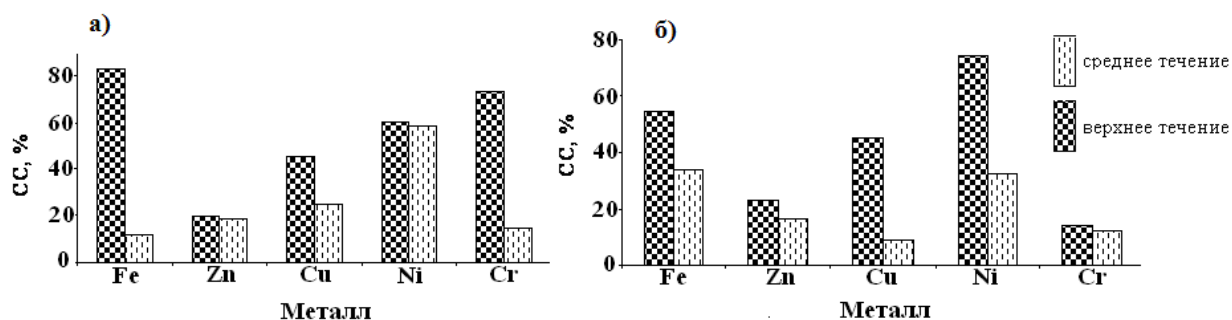


Рис. 4. Степень самоочищения воды и донных отложений от тяжёлых металлов р. Свияга  
а) донные отложения; б) вода

Проведённые исследования показали, что степень самоочищения воды и донных отложений от ТМ в верхнем течении выше в сравнении со средним течением. Данное обстоятельство, вероятно связано с почвенно-геологическим фактором и влиянием антропогенных источников.

По результатам исследования степени самоочищения воды и донных отложений притоков р. Свияга установлено, что р. Гуща имеет самые высокие значения степени самоочищения воды и донных отложений (до 35 %); р. Сельдь – самые низкие – до 16 %.

Для сравнения самоочищения компонентов (воды и донных отложений), нами введена относительная величина – относительный коэффициент самоочищения (ОКС), который позволяет судить о возможности самоочищения водного объекта в аспекте протекания миграционных процессов тяжелых металлов в системе вода – донные отложения.

$$\text{ОКС} = \text{CC}_{\text{до}} / \text{CC}_{\text{воды}} \quad (2)$$

Интерпретация величин относительного коэффициента самоочищения:  
 ОКС  $\leq$  1 - степень самоочищения воды выше степени самоочищения донных отложений (преобладают процессы миграции ТМ из воды в донные отложения);  
 ОКС = 1, в системе «вода – донные отложения» равновесие;  
 ОКС  $\geq$  1, степень самоочищения донных отложений выше степени самоочищения воды (преобладают процессы миграции ТМ из донных отложений в воду).

Интерпретируя значения относительного коэффициента самоочищения по металлам, установлено, что процессы миграции Fe, Cr из донных отложений в воду преобладают в верхнем течении р. Свияга; в среднем течении – Cu, Zn, Ni (рис. 5).



Рис. 5. Относительные коэффициенты степени самоочищения р. Свяга от тяжёлых металлов

Для оценки влияния антропогенных источников и геологической породы на степень самоочищения водных объектов от ТМ применили дисперсионный анализ.

Влияние антропогенных источников на степень самоочищения воды от ТМ установлено по Ni ( $F=16,14$ ;  $p<0,001$ ); на самоочищение донных отложений – Cr ( $F=16,34$ ;  $p<0,001$ ), Fe ( $F=28,42$ ;  $p<0,001$ ).

Влияние геологической породы на степень самоочищения воды и донных отложений статистически значимо: для воды – Cu ( $F=173,62$ ;  $p<0,001$ ), Fe ( $F=4,26$ ;  $p<0,042$ ); для донных отложений – Cu ( $F=19,597$ ;  $p<0,001$ ); Fe ( $F=428,71$ ;  $p<0,001$ ).

#### 4.2. Сезонная динамика самоочищения р. Свяга

В сезонной динамике под влиянием физико-химических факторов в водных экосистемах протекает распределение ТМ между водой и донными отложениями, в связи с этим могут наблюдаться процессы, относящиеся к самоочищению. Сезонная динамика самоочищения р. Свяга от ТМ представлена на рис. 6.

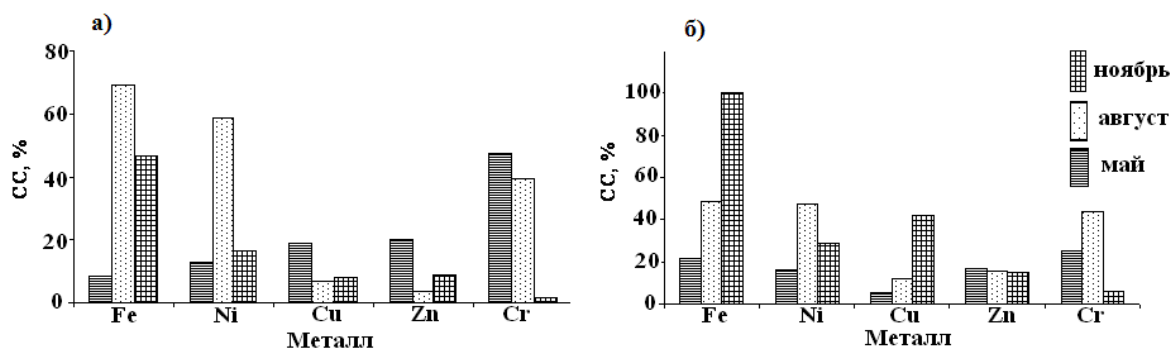


Рис. 6. Сезонная динамика самоочищения р. Свяга от тяжёлых металлов: а) донные отложения; б) вода

В сезонной динамике самоочищения р. Свияга наиболее высокая степень самоочищения воды от железа (98 %) и меди (42 %) отмечается в осенний период; никеля (48 %) и хрома (44 %) – в летний период. Самоочищение воды от цинка (до 18 %) имеет равновероятную закономерность в течение трёх исследуемых периодов.

Для донных отложений высокая степень самоочищения от хрома, цинка меди наблюдается в весенний период; железа, никеля – летний период (рис. 6).

Следствием наблюдаемого самоочищения водных объектов является изменение качества воды в исследуемых реках. Для оценки качества воды в исследуемых водоёмах использовали индекс загрязнённости воды (ИЗВ):

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}, \quad (3)$$

где  $n$  – число использованных показателей;  $C_i$  – фактическое содержание загрязняющего вещества;  $\text{ПДК}_i$  – предельно допустимая концентрация вещества.  $\text{ПДК}_в$ : Fe – 0,3 мг/л; Zn – 1,0 мг/л; Cu – 1,0 мг/л; Cr – 0,005 мг/л; Ni – 0,1 мг/л.

Интерпретация ИЗВ проведена по сезонной динамике содержания тяжёлых металлов в р. Свияга. Оценка качества воды р. Свияга в сезонной динамике содержания тяжёлых металлов представлена в таблице 7.

Таблица 7

Оценка качества воды р. Свияга в сезонной динамике содержания тяжёлых металлов

Показатели	Сезон / Месяц		
	Май	Август	Ноябрь
ИЗВ	5,67	10,65	3,45
Класс качества воды	5	7	4
Классификация загрязнённости воды	Грязная	Чрезвычайно грязная	Загрязнённая

Таким образом, высокая степень самоочищения воды от ТМ наблюдается в осенний период. Низкое значение индекса загрязнённости воды (ИЗВ=3,45) говорит, что осенний период является наиболее благоприятным для протекания процессов самоочищения воды от ТМ при комплексном влиянии исследуемых физико-химических факторов.

## ВЫВОДЫ

1. В сезонной динамике из исследуемого ряда ТМ (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) с помощью многомерного статистического анализа выделены группы металлов в зависимости от их источников поступления; содержания и распределения в компонентах водной экосистемы; влияния факторов на характер распределения тяжёлых металлов в системе вода – донные отложения.

Методами дисперсионного и регрессионного анализа выявлены приоритетные источники поступления ТМ в исследуемые водные объекты региона. Для группы металлов железо-медь на поступление и содержание в водном объекте влияют геологическая порода – Fe ( $F=4,210$ ;  $p<0,043$ ), Cu ( $F=9,529$ ;  $p<0,003$ ); атмосферные осадки – Fe (Бета= $0,722$ ;  $p<0,001$ ), Cu (Бета= $0,571$ ;  $p<0,001$ ). На поступление и содержание в водном объекте группы металлов цинк-никель оказывают влияние все исследуемые источники поступления. Специфика поступления хрома определяется влиянием атмосферных осадков (Бета= $-0,615$ ,  $p<0,001$ ) и почвы ( $F=2,764$ ;  $p<0,046$ ).

2. Исследовано комплексное влияние физико-химических факторов на содержание и распределение ТМ в системе вода – донные отложения.

Методом регрессионного анализа установлена закономерность влияния физико-химических факторов на характер сезонного распределения тяжёлых металлов между водой и донными отложениями. Температурный фактор оказывает влияние на процессы миграции железа (Бета= $0,579$ ;  $p<0,035$ ) и никеля (Бета= $0,536$ ;  $p<0,005$ ) из донных отложений в воду при повышении температуры в летний период. Для группы металлов медь-цинк влияние температурного фактора не носит основного характера.

Возрастание рН воды способствует миграционным процессам всех исследуемых тяжёлых металлов (исключение составляет хром) из воды в донные отложения в осенний период. Повышение карбонатной жёсткости воды в весенне-осенний период определяет влияние данного фактора на накопление железа и никеля в донных отложениях. Специфика распределения хрома между водой и донными отложениями из ряда исследуемых факторов определяется температурой.

3. Характер сезонного распределения тяжёлых металлов в системе вода – донные отложения обоснован посредством коэффициента распределения. Осенний период для всех исследуемых тяжёлых металлов характеризуется высокими значениями коэффициентов распределения (железо  $\lg K_{\text{распр.}}=2,4$ ; никель  $\lg K_{\text{распр.}}=2,2$ ; медь  $\lg K_{\text{распр.}}=1,8$ ; цинк  $\lg K_{\text{распр.}}=1,5$ ), что говорит о процессах миграции металлов из воды в донные отложения. Исключение составляет хром,

более активная миграция металла из воды в донные отложения наблюдается в летний период ( $\lg K_{\text{распр.}}=3,4$ ).

По коэффициенту биологического поглощения исследован характер распределения тяжёлых металлов между биотой, водой и донными отложениями. Моллюсками и высшей водной растительностью тяжёлые металлы поглощаются активнее из воды, где коэффициенты биологического поглощения для системы биота/вода выше в сравнении системой биота/донные отложения.

4. По совокупности влияния антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов на сезонное содержание и распределение ТМ проведена оценка самоочищения малых рек Ульяновской области. В сезонной динамике самоочищения исследуемых водных объектов наиболее высокая степень самоочищения воды от железа (98 %) и меди (42 %) отмечается в осенний период; никеля (48 %) и хрома (44%) – в летний период.

Осенний период характеризуется низким значением индекса загрязнённости воды ( $\text{ИЗВ}=3,45$ ) и является наиболее благоприятным для протекания процессов самоочищения водных объектов от тяжёлых металлов при комплексном влиянии исследуемых физико-химических факторов.

### **Список опубликованных работ по теме диссертации**

#### ***В изданиях, рекомендованных ВАК***

1. Ваганова Е.С., Климов Е.С., Давыдова О.А. Динамика загрязнения водных объектов промышленными стоками предприятий машиностроения // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Сер. Технические науки. – 2009. – № 2. – С. 98-100.
2. Климов Е.С., Давыдова О.А., Бузаева М.В., Семёнов В.В., Подольская З.В., Ваганова Е.С. и др. Экологическая безопасность ферритизированных гальваношлямов // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 9. – С. 26-32.
3. Ваганова Е.С., Давыдова О.А. Влияние физико-химических факторов на самоочищение водных экосистем // Естественные и технические науки. – 2011. – №4. – С. 180-181.
4. Ваганова Е.С. Сезонная динамика распределения тяжёлых металлов в компонентах малых рек Ульяновской области // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – № 2 (2). – С. 365-368.
5. Ваганова Е.С., Давыдова О.А. Оценка самоочищения водных экосистем от тяжёлых металлов (на примере малых рек Ульяновской области) // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Спец. выпуск «ЭкоБиотех-2011». – 2011. – Т. 3. – С. 138-140.

### *В других изданиях*

6. **Ваганова Е.С.**, Давыдова О.А., Климов Е.С. Экологическая оценка загрязнения водных объектов промышленными стоками // Успехи современного естествознания. Материалы VIII Международной конференции «Экология и рациональное природопользование» (Египет, Шарм Эль Шейх, 2009). – 2009. – № 3. – С. 49.
7. **Ваганова Е.С.**, Давыдова О.А., Климов Е.С. Оценка загрязнения сточных вод ливневой и дренажной канализации г. Ульяновска // Тезисы докладов XLIII научно-практической конференции «Вузовская наука в современных условиях». – Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2009. – С. 162.
8. Климов Е.С., Бузаева М.В., Подольская З.В., Давыдова О.А., **Ваганова Е.С.** и др. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов с использованием гальваношламмов // Тезисы докладов I Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». – Москва, 2009. – С. 36-37.
9. **Ваганова Е.С.**, Ваганов А.С., Кузнецов П.Н., Давыдова О.А., Климов Е.С. Экологическое состояние водных объектов Ульяновской области // Современные наукоемкие технологии. Материалы Общероссийской конференции «Окружающая среда и развитие человека» (Иркутск, 2010). – 2010. – № 7. – С. 78-79.
10. **Ваганова Е.С.**, Ваганов А.С., Кузнецов П.Н., Климов Е.С., Давыдова О.А. Межсезонная изменчивость и взаимосвязь элементов водного баланса в Куйбышевском водохранилище и малых рек на территории Ульяновской области // Материалы II Международной конференции «Современное состояние водных биоресурсов». – Новосибирск, 2010. – С. 179-181.
11. **Ваганова Е.С.**, Ваганов А.С., Давыдова О.А. Распределение тяжёлых металлов по компонентам экосистемы малых рек (на примере р. Свяга и её притоков) // Тезисы докладов XLV научно-практической конференции «Вузовская наука в современных условиях». – Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2011. – С. 219-220.
12. **Ваганова Е.С.**, Ваганов А.С., Давыдова О.А. Факторы, влияющие на содержание тяжёлых металлов в малых реках Ульяновской области // Материалы Международной конференции XXV Любимцевские чтения «Современные проблемы эволюции». – Ульяновск: Изд-во УлГПУ, 2011. – С. 282-283.
13. **Ваганова Е.С.**, Ваганов А.С., Давыдова О.А. Мониторинг влияния жёсткости воды на распределение тяжелых металлов в водных экосистемах // Материалы 5-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов». – Саратов, 2011. – С. 34-36.

Подписано в печать 03.10.2011 Формат 60x84/16.  
Усл.печ.л. 1,39.Тираж 100 экз. Заказ 997  
Типография УлГТУ, 432027, г. Ульяновск, ул. Сев.Венец, д. 32