

СОДЕРЖАНИЕ РАСТВОРЕННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФОРА В ВОДЕ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

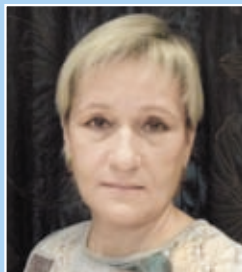
© 2018 г. А.В. Селезнева¹, К.В. Беспалова^{1,2}, В.А. Селезнев^{1,2}

¹ ФГБУН «Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук», г. Тольятти, Россия

² ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти, Россия

Ключевые слова: Куйбышевское водохранилище, биогенная нагрузка, водный сток, антропогенное эвтрофирование, неорганический фосфор, хлорофилл, загрязняющие вещества.

По данным многолетних наблюдений исследована внутригодовая изменчивость содержания растворенного неорганического фосфора в условиях антропогенного эвтрофиро-



А.В. Селезнева



К.В. Беспалова



В.А. Селезнев

вания Куйбышевского водохранилища. Наблюдения проводили на Волге в период 2000–2015 гг. в районе Жигулевской плотины. Выше по течению реки от плотины расположено Куйбышевское, ниже – Саратовское водохранилище. Установлено, что содержание фосфора в воде имеет ярко выраженный сезонный ход, а амплитуда внутригодовых колебаний концентрации фосфора зависит от интенсивности процесса массового развития водорослей. По сравнению с 1950-ми годами амплитуда сезонных колебаний концентрации фосфора существенно увеличилась и в настоящее время составляет 0,001–0,0149 мгР/дм³, что подтверждает усиление процесса антропогенного эвтрофирования Куйбышевского водохранилища.

Выявлено, что сезонные изменения концентрации фосфора и хлорофилла «а» находятся в противофазе. Как только концентрация фосфора становится меньше 0,010 мгР/дм³, развитие водорослей прекращается. Таким образом, растворенный в воде фосфор является критическим фактором развития водорослей в воде водохранилища. Снижение концентрации фосфора в волжской воде позволит уменьшить интенсивность и продолжительность процесса «цветения» воды на Куйбышевском водохранилище, но для этого надо ограничить поступление неорганического фосфора в водохранилище от точечных и диффузных источников загрязнения.

В настоящее время особую тревогу вызывает чрезмерное поступление биогенных веществ в водохранилища Средней и Нижней Волги [1, 2] от точечных и диффузных источников загрязнения, что в условиях замедленного водного обмена способствует усилению процесса антропогенного эвтрофирования и вызывает «цветение» воды [3]. Только от точечных источников загрязнения ежегодно в Волжский бассейн сбрасывается около 13 тыс. т фосфора и 177 тыс. т азота [4].

«Цветение» воды или массовое развитие синезеленых водорослей в период летней межени оказывают негативное воздействие на формирование качества воды, что осложняет использование Куйбышевского водохранилища в качестве источника питьевого водоснабжения, порождает проблемы рыбного хозяйства и рекреации. Интенсивность и продолжительность массового развития водорослей во многом зависят от содержания в воде биогенных веществ, отвечающих за биологическую продуктивность водохранилища. Поэтому изучение содержания и режима основных биогенных элементов (азота, фосфора и кремния) имеет большое значение в условиях антропогенного эвтрофирования Куйбышевского водохранилища. Среди биогенных элементов особый интерес представляет растворенный неорганический фосфор, избыток которого вызывает массовое развитие водорослей и ухудшение качества воды, а его недостаток является сдерживающим фактором «цветения» воды.

Временные изменения содержания органического фосфора в воде Куйбышевского водохранилища изучены весьма фрагментарно, особенно это касается внутригодовых изменений. Поэтому целесообразно дать современную количественную оценку внутригодовой изменчивости неорганического фосфора на основе данных систематических многолетних наблюдений с ежемесячной дискретностью, полученных в замыкающем створе Куйбышевского водохранилища в районе Жигулевской плотины.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В природных водах неорганический фосфор присутствует в растворенной форме и в виде взвесей. В данной статье исследуется растворенный неорганический фосфор, концентрация которого в природных водах очень мала – сотые, реже десятые доли мгР/дм³. Наблюдения проводили на р. Волге в районе Жигулевской плотины. Выше по течению от плотины расположено Куйбышевское, ниже – Саратовское водохранилище. Гидрохимические наблюдения проводились ежемесячно в период 2000–2015 гг. в соответствии с рекомендациями Росгидромета [5]. Отбор проб воды осуществляли батометром с глубины 0,5 м. Пробы воды фильтровали сразу после отбора: для анализа неорганического фосфора – через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм; для определения хлорофилла «а» – через мем-

бренный фильтр с порами 0,6–0,9 мкм. Фильтрованную воду переливали в бутылки, изготовленные из химически стойкого стекла с притертыми пробками. Перед отбором пробы бутылки дважды ополаскивали подлежащей анализу водой и заполняли их доверху [6].

Неорганические соединения фосфора в природной воде представлены в виде ортофосфатов и полифосфатов, при этом преобладающей формой являются ортофосфаты – производные ортофосфорной кислоты H_3PO_4 [7] (далее фосфаты). Фосфаты в воде могут присутствовать в виде различных ионов в зависимости от величины рН воды. В волжской воде преобладающей формой являются HPO_4^{2-} . Измерение концентрации фосфатов выполняли фотометрическим методом [8].

Хлорофилл «а» является репрезентативным индикатором биомассы водорослей [9] и мерой эвтрофирования водоемов при измерении откликов водоема на биогенную нагрузку. Концентрацию хлорофилла «а» определяли методом спектрофотометрирования экстракта пигмента [10]. Анализ проб воды проводили в лаборатории мониторинга водных объектов Института экологии Волжского бассейна РАН.

Полученные данные по фосфатам формировали в ряды, которые подвергали статистической обработке с использованием программы Statistica v 6.0 фирмы Stat Soft Inc. На первом этапе исследований для каждого конкретного года формировалась выборка из 12 членов ряда, по которой определяли среднюю годовую концентрацию (S_{cp}) и амплитуду ($A = S_{max} - S_{min}$) внутригодовых концентраций фосфатов. На втором этапе исследований для каждого месяца формировали выборки из 16 членов ряда (2000–2015 гг.), по которым определяли среднюю (C_{cp}), максимальную (C_{max}) и минимальную (C_{min}) концентрацию фосфатов и среднее квадратичное отклонение (σ).

В процессе анализа однородности полученных данных из сформированных рядов исключались непоказательные экстремальные значения. Для этого рассчитывались величины I_1 и I_2 по формулам:

$$I_1 = (C_{max} - C_{cp}) / \sigma, \quad (1)$$

$$I_2 = (C_{cp} - C_{min}) / \sigma. \quad (2)$$

В случае, если $I_1 \geq I_n$ или $I_2 \geq I_n$ (где I_n – нормативное значение [11]), то взятое для анализа экстремальное значение концентрации вещества исключалось из рассматриваемого ряда данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований выявлены межгодовые и внутригодовые особенности изменения концентрации фосфатов в воде Куйбышевского водохранилища. Установлено, что за период 2000–2015 гг. средняя годовая

концентрация фосфатов (S_{cp}) изменялась в диапазоне 0,051–0,084 мгР/дм³ и имела небольшой линейный тренд на снижение (рис. 1). За этот же период средние годовые расходы воды в замыкающем створе водохранилища изменялись в пределах 6159–9030 м³/с и также демонстрировали небольшой линейный тренд на снижение (рис. 2). Вероятно, снижение расходов способствует активизации массового развития водорослей, что приводит к снижению концентрации фосфатов в воде в летний период.

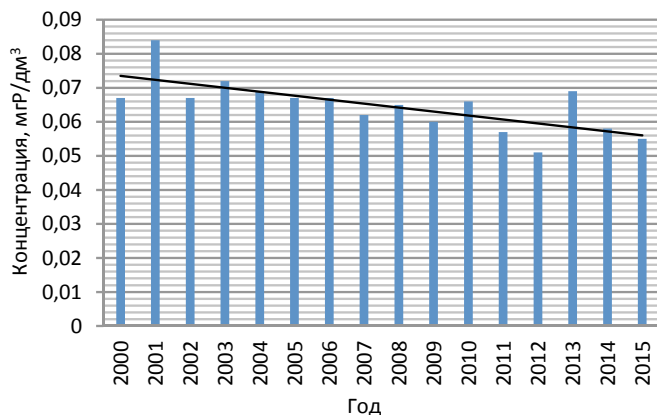


Рис. 1. Изменение средней годовой концентрации фосфатов.

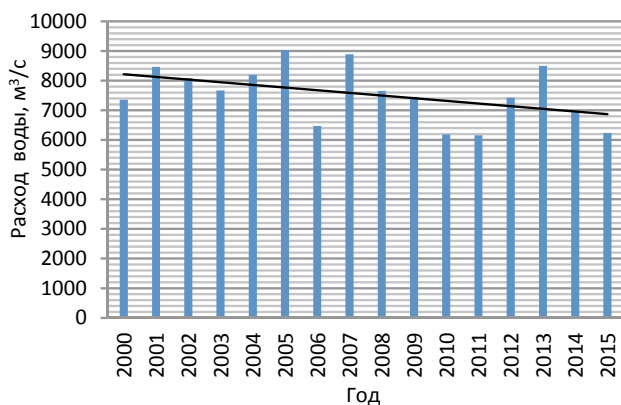


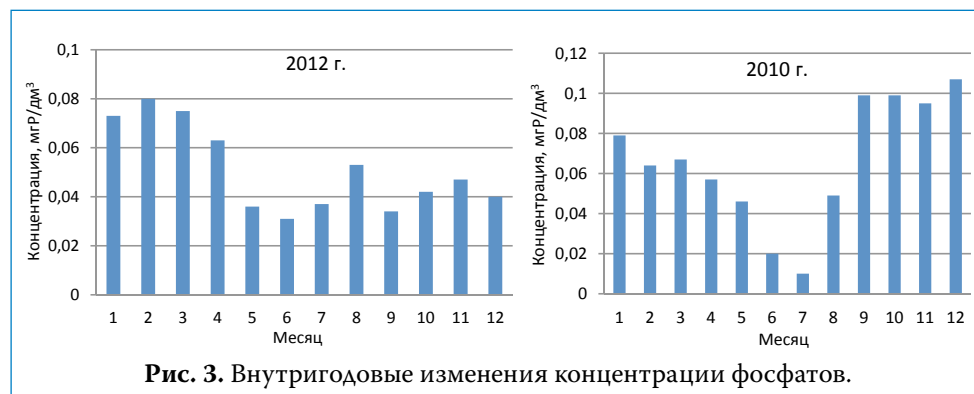
Рис. 2. Изменение среднего годового расхода воды в Куйбышевском водохранилище.

Амплитуда внутригодовых колебаний концентрации фосфатов (A) за период 2000–2015 гг. изменялась в широких пределах (табл. 1). Минимальные внутригодовые концентрации фосфатов (S_{min}) составляли

0,010–0,031 мгР/дм³, максимальные (S_{\max}) – 0,076–0,149 мгР/дм³. Соотношение S_{\max} / S_{\min} изменялось от 2,6 в 2012 г. до 10,7 в 2010 г. Для этих двух лет показаны внутригодовые изменения концентрации фосфатов (рис. 3). В 2010 г. концентрация фосфатов имеет хорошо выраженный внутригодовой ход с минимумом в период летней межени (июль), когда наблюдалось массовое развитие синезеленых водорослей, и максимумом в осенний период. В 2012 г. внутригодовой ход концентрации фосфатов существенно отличается: летний минимум концентрации выражен слабо, а максимум наблюдается в зимний период.

Таблица 1. Статистические характеристики фосфатов по годам, мгР/дм³

Год	S_{cp}	A	Год	S_{cp}	A
2000	0,067±0,008	0,012–0,110	2008	0,065±0,008	0,014–0,104
2001	0,084 ±0,010	0,031–0,149	2009	0,060±0,007	0,017–0,103
2002	0,067±0,008	0,020–0,146	2010	0,066±0,008	0,010–0,107
2003	0,072±0,009	0,029–0,105	2011	0,057±0,007	0,016–0,113
2004	0,069±0,008	0,026–0,108	2012	0,051±0,006	0,031–0,080
2005	0,067±0,008	0,031–0,104	2013	0,069±0,008	0,029–0,136
2006	0,067±0,008	0,028–0,100	2014	0,058±0,007	0,011–0,094
2007	0,062±0,007	0,016–0,102	2015	0,055±0,007	0,010–0,076



Сравнивая полученные результаты с данными более ранних наблюдений (до создания Куйбышевского водохранилища), можно утверждать, что за последние 50–60 лет концентрация минерального фосфора и амплитуда колебаний в волжской воде существенно увеличились. По данным экспедиционных наблюдений, выполненных в период 1954–1955 гг., концентра-

ция минерального растворенного фосфора в воде Волги колебалась в пределах 0,002–0,020 мгР/дм³. При этом отмечается, что выявить какую-либо закономерность в этих измерениях как по длине реки, так и по сезонам, не представляется возможным [12]. После создания Куйбышевского водохранилища до 1970 г. концентрация фосфатов возрастала, и ее колебания уже составляли 0,002–0,061 мгР/дм³ [13]. В период 2000–2015 гг. амплитуда колебаний концентрации фосфатов увеличилась еще значительно и составила 0,001–0,149 мгР/дм³.

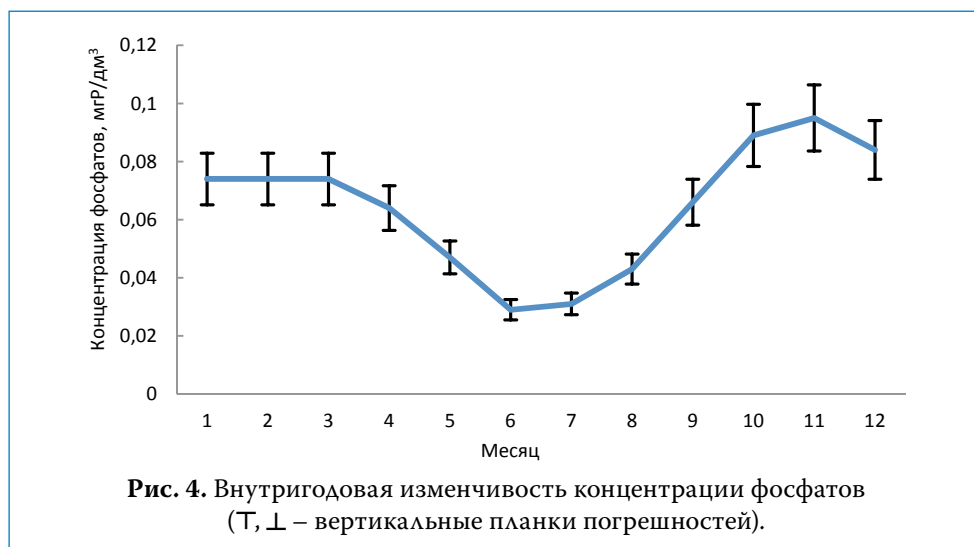
На втором этапе исследований выявлены закономерности и определены количественные показатели внутригодовой изменчивости концентрации фосфатов по данным многолетних наблюдений за период 2000–2015 гг. По результатам статистического анализа установлено, что средние месячные концентрации фосфатов (C_{cp}) внутри года (с января по декабрь) изменялись от 0,029 до 0,095 мгР/дм³ (табл. 2). Летом (июнь-июль) наблюдались низкие 0,029–0,031 мгР/дм³, а осенью (октябрь-ноябрь) высокие 0,089–0,095 мгР/дм³ концентрации фосфатов в волжской воде. Максимальные средние месячные концентрации (C_{max}) фосфатов изменялись в 2,8 раза в пределах 0,052–0,146 мгР/дм³, при этом наибольшие значения концентрации отмечены в 2001, 2011 и 2011 гг. Минимальные средние месячные концентрации фосфатов (C_{min}) изменялись в пределах 0,010–0,058 мгР/дм³. Среднее квадратичное отклонение (σ) концентраций от средней месячной величины составило 0,010–0,025 мгР/дм³. Соотношение (C_{max}/C_{min}) для отдельных месяцев меняется значительно и составляет 3,4–10,7. Самые низкие значения соотношения (C_{max}/C_{min}) наблюдаются с апреля по июль и составляют 3,4–4,2.

Таблица 2. Статистические характеристики концентрации фосфатов, мгР/дм³

Месяц	C_{cp}	σ	C_{max} (год)	C_{min} (год)	C_{max}/C_{min}
Январь	0,074±0,009	0,015	0,113 (2011 г.)	0,037 (2000 г.)	9,2
Февраль	0,074±0,009	0,010	0,095 (2000 г.)	0,058 (2009 г.)	4,8
Март	0,074±0,009	0,015	0,107 (2000 г.)	0,052 (2009 г.)	7,3
Апрель	0,064±0,008	0,017	0,087 (2003 г.)	0,052 (2000 г.)	3,6
Май	0,047±0,006	0,025	0,122 (2001 г.)	0,010 (2015 г.)	4,2
Июнь	0,029±0,005	0,011	0,052 (2003 г.)	0,011 (2015 г.)	3,4
Июль	0,031±0,005	0,014	0,056 (2001 г.)	0,010 (2010 г.)	3,6
Август	0,043±0,006	0,022	0,070 (2001 г.)	0,025 (2014 г.)	6,4
Сентябрь	0,066±0,008	0,023	0,109 (2000 г.)	0,017 (2009 г.)	7,4
Октябрь	0,089±0,011	0,025	0,146 (2002 г.)	0,042 (2012 г.)	6,1
Ноябрь	0,095±0,011	0,022	0,136 (2013 г.)	0,047 (2012 г.)	10,7
Декабрь	0,084±0,010	0,017	0,107 (2010 г.)	0,040 (2012 г.)	7,1

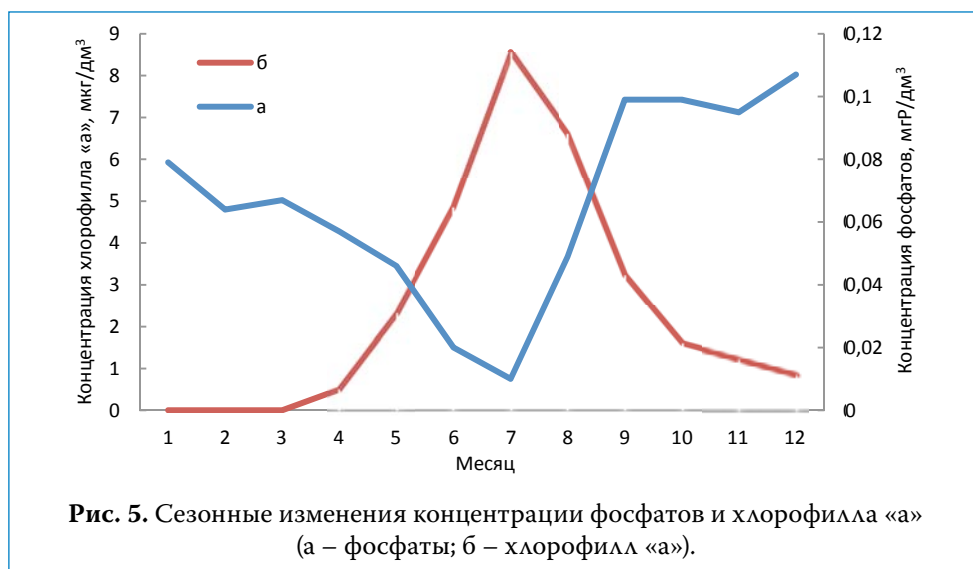
Осредненный за многолетний период сезонный ход концентрации фосфатов имел ярко выраженный волновой характер (рис. 4), «ложбина» волны приходилась на летний, а «гребень» – на осенний период. В период зимней межени концентрация фосфатов практически не менялась, в апреле она начинала снижаться под воздействием диатомовых водорослей и достигала наименьших значений в июне-июле в период массового развития синезеленых водорослей.

Затем концентрация фосфатов начинала постепенно увеличиваться и достигала наибольших значений в ноябре, когда развитие водорослей полностью прекращалось. Следовательно, волновой характер сезонной изменчивости концентрации фосфатов, в большей степени, обусловлен процессом развития водорослей. В рамках конкретного года амплитуда и период сезонных колебаний концентрации фосфатов зависели от интенсивности процесса массового развития водорослей на водохранилищах. Чем масштабнее и интенсивнее шел процесс массового развития водорослей, тем больше становилась амплитуда сезонных колебаний концентрации фосфатов в воде. На масштаб и интенсивность развития водорослей значительное влияние оказывают температура и расход воды на водохранилищах.



В маловодные годы, например в 2010 г., когда температура воды увеличивалась, а расходы воды падали, амплитуда сезонных изменений концентрации фосфатов существенно выросла и составляла 0,010–0,107 мгР/дм³. Таким образом, из-за массового развития синезеленых водорослей концентрация фосфатов изменялась в 10,7 раз. Более того, сезонные измене-

ния концентрации фосфатов и хлорофилла «а» находились в противофазе (рис. 5). После того, как концентрация фосфатов стала ниже $0,010 \text{ мгР/дм}^3$, развитие водорослей прекратилось. Следовательно, растворенные в воде фосфаты являются критическим фактором развития водорослей в воде водохранилищ. Снижение концентрации фосфатов в волжской воде позволит уменьшить интенсивность и продолжительность процесса «цветения» воды на Куйбышевском водохранилище, но для этого надо ограничить поступление неорганического фосфора от точечных и диффузных источников загрязнения.



Однако в настоящее время снизить поступление фосфатов в Куйбышевское водохранилище, хотя бы от точечных источников, не представляется возможным, т. к. при существующей системе нормирования сброса загрязняющих веществ в составе сточных вод в качестве критерия нормирования используются предельно допустимые концентрации, которые не учитывают природных особенностей водных объектов.

ВЫВОДЫ

По данным многолетних (2000–2015 гг.) наблюдений определены количественные параметры внутригодовой изменчивости концентрации фосфатов в воде Куйбышевского водохранилища. Установлено, что внутригодовой ход концентрации фосфатов имеет ярко выраженный волновой характер и зависит от интенсивности и продолжительности развития водорослей. Минимальные концентрации фосфатов или «ложбина» волны

приходятся на летний период, максимальные концентрации или «гребень» волны – на осенний период. В период зимней межени концентрация фосфатов практически не меняется, в апреле она начинает постепенно снижаться под воздействием диатомовых и зеленых водорослей и достигает наименьших значений в июле-августе в период массового развития синезеленых водорослей. Осенью, при понижении температуры воды и окончании периода вегетации, концентрация фосфатов в воде начинает увеличиваться.

По результатам анализа полученных данных и литературных источников установлено, что амплитуда внутригодовых колебаний концентрации фосфатов в волжской воде постепенно увеличивается, что свидетельствует об усилении процесса антропогенного эвтрофирования Куйбышевского водохранилища. В 1950-х годах амплитуда внутригодовых колебаний концентрации фосфатов в волжской воде составляла 0,002–0,020 мгР/дм³, через 20 лет она увеличилась до 0,002–0,061 мгР/дм³, а в настоящее время достигла 0,001–0,149 мгР/дм³. Усиление процесса эвтрофирования водохранилища, вероятнее всего, обусловлено возрастанием биогенной нагрузки в бассейне Волги и глобальным потеплением климата.

Внутригодовые изменения концентрации фосфатов и хлорофилла «а» в воде водохранилища находятся в противофазе, такая обратная связь особенно ярко наблюдается в маловодные годы. Когда концентрация фосфатов в воде становится меньше 0,010 мгР/дм³, развитие водорослей практически прекращается. Следовательно, растворенные в воде фосфаты являются лимитирующим фактором развития водорослей в воде Куйбышевского водохранилища.

С практической точки зрения очень важно ограничивать поступление фосфора от точечных и диффузных источников загрязнения в Куйбышевское водохранилище, особенно в период летней межени, что приведет к уменьшению интенсивности и продолжительности процесса «цветения» воды и позволит улучшить экологическое состояние водного объекта, который является объектом водоснабжения, рыбного хозяйства и рекреации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селезнева А.В. Пространственная неоднородность антропогенной нагрузки на реки // Экология и промышленность России. 2007. № 12. С. 24–27.
2. Селезнева А.В., Беспалова К.В., Селезнев В.А. Разработка бассейновых нормативов качества воды (на примере водных объектов Нижней Волги) // Водное хозяйство России. 2013. № 2. С. 42–53.
3. Селезнев В.А., Селезнева А.В., Беспалова К.В. Антропогенное эвтрофирование крупных водохранилищ Нижней и Средней Волги в условиях глобального потепления климата // Материалы Междунар. научно-практ. конф. «Глобальное распространение процессов антропогенного эвтрофирования водных объек-

- тов: проблемы и пути решения». Казань: Приволжский федеральный университет, 2017. С. 151–156.
4. *Найденко В.В.* Великая Волга на рубеже тысячелетий. От экологического кризиса к устойчивому развитию. Нижний Новгород: Промграфика, 2003. 432 с.
 5. РД 52.24.309-2004. Рекомендации. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Росгидромета [Электр. ресурс]: утв. Росгидрометом 28.10. 2004. Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.
 6. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб: Из-во стандартов, 2013. 36 с.
 7. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 414 с.
 8. РД 52.24.382-2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерения фотометрическим способом.
 9. *Алимов А.В., Бульон В.В., Гутельмахер В.Л.* Применение биологических и экологических показателей для определения степени загрязнения природных вод // Водные ресурсы. 1979. № 5. С. 1–53.
 10. ГОСТ 17.1.4.02-90. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла-а. М.: Изд-во стандартов, 2017. С.791–801.
 11. РД 52.24.622-2001. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. Л.: Гидрометеиздат, 2001. 64 с.
 12. *Зенин А.А.* Гидрохимия Волги и ее водохранилищ. Л.: Гидрометеиздат, 1965. 259 с.
 13. Основные гидрологические характеристики (за 1983–1970 гг. и весь период наблюдений). Ресурсы поверхностных вод СССР. 1970, Гидрометеиздат. Т. 12. Вып. 1. 330 с.

Сведения об авторах:

Селезнева Александра Васильевна, старший научный сотрудник, канд. техн. наук, ФГБУН «Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук», Россия, 445004, г. Тольятти, ул. Комзина, 10; e-mail: aleks.selezneva@mail.ru

Беспалова Ксения Владимировна, младший научный сотрудник, канд. хим. наук, ФГБУН «Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук», Россия, 445004, г. Тольятти, ул. Комзина, 10; старший преподаватель, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», 445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14 (центральный корпус); e-mail: kvbеспалова@yandex.ru

Селезнев Владимир Анатольевич, заведующий лабораторией, канд. геогр. наук, д-р техн. наук, профессор, ФГБУН «Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук», Россия, 445004, г. Тольятти, ул. Комзина, 10; профессор кафедры, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», 445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14 (центральный корпус); e-mail: seleznev53@mail.ru