

УДК 551.481

Г.Н. Шихалева, А.А. Эннан, И.И. Шихалеев, О.Д. Чурсина

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

ул. Преображенская , 3, г. Одесса, 65082, Украина, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ДИНАМИКА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД БАСЕЙНА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

Приведены результаты гидрохимического анализа вод Куяльницкого лимана и водотоков, впадающих в южную и северную оконечности акватории лимана за 2003-2011 гг. Выполнена классификация состава водных масс водоемов. Определены специфические уровни исследованных показателей, их взаимосвязь и среднегодовые колебания.

Ключевые слова: вода, гидрохимические показатели, Куяльницкий лиман, водотоки, бассейн, многолетняя динамика.

Проблема экологического состояния водных объектов является актуальной для всех водных бассейнов Украины и, в особенности, для бассейнов водоемов с ограниченным водообменом. К группе особо ценных по богатству природного ресурсного потенциала рекреационного назначения и наиболее уязвимых к воздействию антропогенных и природных факторов относится всемирно известный Куяльницкий лиман [1,2], который входит в группу лиманов Северного Причерноморья закрытого типа. Куяльницкий лиман образовался в устьевой части реки Большой Куяльник и представляет вытянутое с севера на юг озеро протяженностью от 17 до 30 км в зависимости от водности года [3,4]. От Хаджибейского лимана он отделен узким водоразделом, максимальная ширина которого на широте Ильинки 7 км, минимальная у устья – 1,8 км, от морского климатического курорта «Лузановка» - пересыпью шириной 1,5-2,5 км. Площадь водосборного бассейна составляет 2147 км². Сведения о водном режиме водотоков лимана и их химическом составе немногочисленны и носят, в основном, эпизодический характер [5,6]. Большинство водоемов до настоящего времени не обследованы и не картированы.

С целью восполнения этого пробела нами, начиная с 2003 г. проводятся регулярные наблюдения за объемами и химическим составом поверхностного стока водотоков бассейна Куяльницкого лимана.

В настоящей работе приводятся результаты анализа многолетней (за 2003-2011 гг.) динамики объемов поступлений загрязняющих веществ в Куяльницкий лиман с действующими водотоками и гидрохимических показателей состояния воды лимана. Такой анализ позволяет судить об изменении качества поверхностных вод в бассейне лимана и дает представление об интенсивности воздействия поверхностного руслового стока на гидрохимические параметры Куяльницкого лимана.

Материалы и методы исследования

В работе использованы материалы оригинальных гидрохимических наблюдений по сети 14 станций постоянного мониторинга в акватории Куяльницкого лимана, расположенных вдоль прибрежной полосы лимана на расстоянии до 100 м, 3-х станций - в местах водосброса в лиман поверхностного стока из системы прудов Пересыпи, системы Корсунцовских прудов и реки Большой Куяльник (РБК).

Отбор проб вод осуществлялся с февраля по ноябрь с периодичностью, в основном, один раз в месяц, но не реже одного раза в сезон. В целом обработано и усреднено за указанный период более 430 проб воды, в которых определено около 14000 показателей. Образцы проб вод исследовались по наиболее важным с экологических позиций показателям: температура воды, прозрачность, цветность, рН, содержание взвешенных веществ, растворенного кислорода, главных ионов (гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов, кальция, магния, натрия, калия), биогенных элементов (азота нитратного, азота нитритного, азота аммонийного, фосфора фосфатного, кремния), токсикантов органической (нефтепродукты, фенол, формальдегид) и неорганической (тяжелые металлы: Pb, Cu, Fe, Mn, Cd, V, Cr, Al) природы, химическое (ХПК) и биохимическое (по БПК₅) потребление кислорода.

Гидрохимический анализ образцов вод проводился по стандартным методикам [7-8] в испытательной лаборатории «Мониторинг» ФХИЗОСИЧ, аттестованной на право выполнения метрологических работ ГП «Одесса-стандартметрология» (свидетельство об аттестации № РО-409/2010 от 12.07.10). Металлы определялись методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (электротермический вариант) с применением спектрофотометра «Сатурн 300» с приставкой «Графит 3» [9].

Учитывая, что водоемы в бассейне Куяльницкого лимана используются в рекреационных целях, для сравнимости различных гидрохимических показателей их значения были пронормированы путем деления на величину соответствующей ПДК_{кв} для вод хозяйственного и культурно-бытового назначения.

Классификация состава вод проводилась в соответствии с системой О.А. Алекина [10].

Среднегодовые объемы поступления вод с поверхностным стоком из прудов и РБК рассчитывались на основе результатов еженедельных и ежемесячных прямых гидрологических измерений, соответственно. Многолетняя динамика изменения сброса загрязняющих веществ в Куяльницкий лиман была оценена на основе данных среднегодовых объемов поступления вод с русловым стоком из прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов и РБК с учетом информации об уровне среднегодового загрязнения этих вод по учитываемым параметрам.

Результаты исследований по каждой из станций наблюдений в бассейне Куяльницкого лимана хранятся в картографической электронной базе геоданных. База гидрохимических показателей позволяет накапливать данные и расширять спектр исследуемых показателей. В настоящее время выполнена загрузка данных по 34 станциям наблюдений по состоянию на декабрь 2011 г.

Для анализа временной изменчивости компонентного состава воды использовались пакеты компьютерной программы Excel. В выборки для анализа включались те дни, когда измерения проводили на всех станциях одновременно.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время водный режим Куяльницкого лимана определяется, в основном, объемами поступления атмосферных осадков и процессами испарения [11,12]. Определенную роль в водном режиме лимана играет склоновый и поверхностный сток,

хотя его объемы в результате антропогенной деятельности в бассейне лимана постоянно сокращаются. Основными источниками поступления пресной воды в северную оконечность лимана является водоток из РБК, в южную и центральную части – водотоки из системы Корсунцовских прудов, прудов Пересыпи и ручья на правом побережье центральной части лимана. При этом постоянно действующими водотоками в течение всего года являются водотоки из системы Корсунцовских прудов и прудов Пересыпи, поступающие в южную часть акватории Куяльницкого лимана. Характерной особенностью РБК являются длительные (до 70–80 % дней в году) периоды пересыхания ее нижнего течения даже в те годы, когда уровень хозяйственной деятельности в бассейне лимана был в несколько раз меньшим, чем в настоящее время [6]. В последнее десятилетие диапазон колебаний расхода вод РБК также отличается большой изменчивостью (0,008-1,16 м³/с) и сток реки в Куяльницкий лиман наблюдается только в зимне-весеннее время. Причем, поверхностный сток РБК, в основном, уходит в почву речной долины не доходя до лимана несколько километров. Прокладка трассы газопровода через долину Куяльницкого лимана замкнула его контур в северной части на расстоянии 28 км от Пересыпи. Некогда впадавшие в лиман на левом берегу реки Долдока и Кубанка практически полностью пересохли и движение воды по их руслу наблюдается только во время паводков и ливней.

Данные многолетних наблюдений свидетельствуют о существенных изменениях химического состава воды Куяльницкого лимана, выражающихся, главным образом, в увеличении ее минерализации, ухудшении состояния кислородного режима и снижении вследствие этого скорости окисления органических и химических веществ, поступающих в водоем, что приводит к возрастанию уровней токсического загрязнения водоема органическими и неорганическими соединениями (табл.1).

По критериям минерализации вода Куяльницкого лимана относится к классу соленых вод, категории ультрагалинных; воды водотоков (прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов и РБК) - к классу солоноватых вод, категории β – мезогалинных вод.

Водные массы всех изучавшихся объектов в бассейне Куяльницкого лимана имеют нейтральную и слабощелочную реакцию. Наблюдается слабовыраженный сезонный тренд рН в сторону более высоких значений, причем минимальные значения регистрируются в мае, максимальные – в августе - октябре. Увеличение рН в летне-осенний период свидетельствует об активизации процессов фотосинтеза.

Данные гидрохимических исследований (табл.1) поверхностных вод в бассейне Куяльницкого лимана свидетельствуют о высоком уровне их загрязнения азотом аммонийным, органическими соединениями и тяжелыми металлами. Анализ временной изменчивости гидрохимических показателей исследованных вод показал, что из всех проанализированных показателей за многолетний период наблюдений случаи (в % от общего числа измерений) с превышением предельно допустимых концентраций в воде Куяльницкого лимана зафиксированы для 14 параметров: сульфаты -100, фенолы -100, БПК₅ - 94,0, ХПК – 91,7, нефтепродукты – 84,8, формальдегид - 57,3, азот аммонийный – 83,8, ванадий – 97,0, кадмий – 93,3 , свинец - 88,4, алюминий – 85,5, хром – 83,3, марганец –60,7, железо -12. В поверхностном русловом стоке из РБК и прудов за весь период наблюдений зафиксированы случаи превышения ПДК_в для 13 параметров (нефтепродукты, сульфаты, БПК₅, ХПК, формальдегид, азот аммонийный и металлы :V, Cd, Pb, Al, Cr, Mn, Fe). Причем, более чем в 90 % случаях превышение нормативов фиксировалось для нефтепродуктов и ванадия, более чем в 70 % случаях – для сульфатов, БПК₅, кадмия и более 50 % случаев – для алюминия.

Как следует из приведенных данных и табл. 1, на фоне высокой минерализации воды в лимане наблюдается повышенное по сравнению с пресными водотоками концентрирование тяжелых металлов.

Динамика показателей, среднееголетние значения которых превышают ПДК_в более чем в 5 раз, представлена на диаграммах рис. 1-4.

Анализ временного хода среднегодовых значений гидрохимических показателей в водоемах бассейна Куяльницкого лимана позволяет отметить следующие особенности их динамики.

Самым значительным по величине и устойчивым во времени является загрязнение вод Куяльницкого лимана и его водотоков нефтепродуктами. Среднегодовые в период 2003-2011 гг. значения концентраций нефтепродуктов (рис. 1) в стоках из прудов Пересыпи изменяются в интервале 7 - 20 ПДК_в, из системы Корсунцовских прудов – в интервале 10 - 40 ПДК_в, РБК – в интервале 9 - 35 ПДК_в.

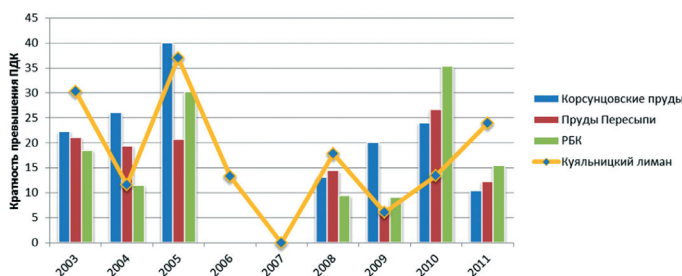


Рис. 1. Динамика изменения среднегодовых концентраций нефтепродуктов (гексановая вытяжка) в водоемах бассейна Куяльницкого лимана

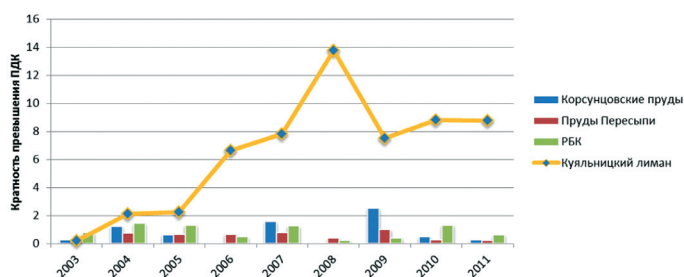


Рис. 2. Динамика изменения среднегодовых концентраций ионов аммония в водоемах бассейна Куяльницкого лимана

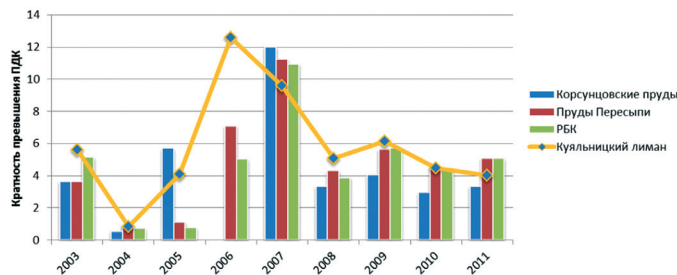


Рис. 3. Динамика изменения среднегодовых концентраций кадмия в водоемах бассейна Куяльницкого лимана

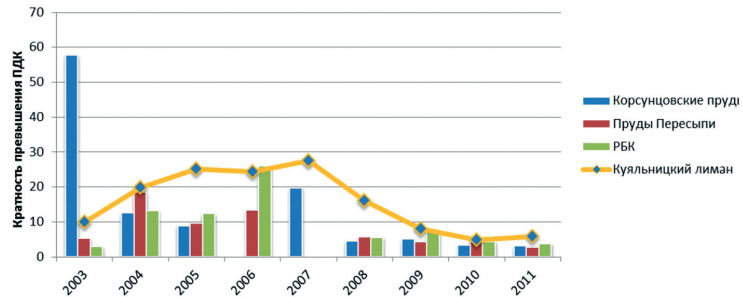


Рис. 4. Динамика изменения среднегодовых концентраций ванадия в водоемах бассейна Куяльницкого лимана



Рис.5. Ход кривых среднегодовой динамики объемов сбросов нефтепродуктов с русловым поверхностным стоком в лиман и динамики их среднегодовых концентраций в Куяльницком лимане в 2003-2011 гг.

Характер хода (рис. 1) среднегодовых концентраций нефтепродуктов в воде Куяльницкого лимана свидетельствует о том, что с 2005 г. наметилась тенденция к уменьшению их концентраций. Это связано, в первую очередь, с приостановлением деятельности Промышленно-пропарочной станции «Одесса – Сортировочная» в 2002г. и ликвидацией технологических прудов, воды которых поступали в лиман с поверхностным стоком из системы прудов Пересыпи. Однако в последние годы опять фиксируется тенденция к повышению концентраций нефтепродуктов в лимане, несмотря на уменьшение объемов их поступлений с поверхностным стоком (рис.5). Аналогичная картина наблюдается и для азота аммонийного.

В годы малой водности (2007-2011 гг.) с увеличением минерализации воды в лимане (190-360 г/дм³) нарушается синхронность хода объемов поступления нефтепродуктов и азота аммонийного с ходом их концентраций в лимане. Это, вероятнее всего, связано с тем, что в условиях осолонения воды происходит угнетение деятельности микроорганизмов, в результате чего замедляются процессы биодеструкции белковых тел.

На протяжении всего исследуемого периода в воде Куяльницкого лимана регистрировалось превышение ПДК_в по азоту аммонийному в 78 % случаях, в поверхностном стоке из РБК и прудов Пересыпи – в 17,5 % случаях, стоке из Корсунцовских прудов – в 21,1 % случаев. Временная динамика изменения азота аммонийного (рис. 2) и широкая вариабельность его концентраций в поверхностных водах бассейна лимана связаны также с расположением локальных источников загрязнений, характером и режимом их работ. По данным многолетних наблюдений неоднократно регистрировался аварийный сброс канализационных вод КНС-10 в лиман со стоком из системы Корсунцовских прудов. Повышенные уровни

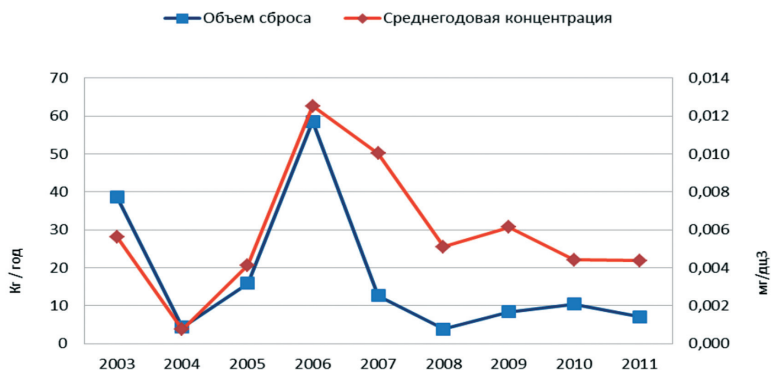


Рис. 6. Ход кривых среднегодовой динамики объемов сбросов соединений кадмия с русловым поверхностным стоком в лиман и динамики его среднегодовых концентраций в Куяльницком лимане в 2003-2011 гг.

Таблица 1

Химический состав поверхностных вод водосборного бассейна Куяльницкого лимана (по усредненным данным за 2003-2011 гг.)

Определяемый ингредиент	Куяльницкий лиман	Водоток из системы прудов Пересыпи	Водоток из системы Корсунцовских прудов	Водоток из реки Большой Куяльник	ГДКВ [13] мг/дм ³
Взвешенные вещества, г/дм ³	1,808	0,431	0,299	0,371	-
Хлориды, г/дм ³	85,812	1,166	0,859	1,089	350
Сульфаты, г/дм ³	4,687	0,605	1,497	1,289	500
Гидрокарбонаты, г/дм ³	0,255	0,422	0,231	0,503	-
Кальций г/дм ³	1,775	0,157	0,294	0,260	-
Магний г/дм ³	7,661	0,102	0,177	0,279	-
Натрий г/дм ³	33,571	0,664	0,924	0,720	200
Калий г/дм ³	0,712	0,041	0,020	0,028	-
Минерализация (по сухому остатку) г/дм ³	156,545	2,913	4,362	4,210	1000
Азот нитратный, мг/дм ³	0,608	0,203	0,345	0,204	45 (NO ₃)
Азот нитритный, мг/дм ³	0,025	0,020	0,028	0,019	3,0 (NO ₂)
Азот аммонийный, мг/дм ³	10,972	1,054	1,651	2,818	2,0
Фосфор фосфатный, мг/дм ³	0,137	0,406	0,042	0,162	3,5 (PO ₄ ³⁻)
Кремний, мг/дм ³	1,559	2,821	0,747	2,088	10,0
ХПК, мг О/дм ³	222,8	26,1	32,3	78,2	30,0
БПК ₅ , мг О/дм ³	23,06	8,91	10,28	16,11	6,0
Растворенный кислород, мг/дм ³	5,177	9,141	10,358	9,134	He < 4
Алюминий, мг/дм ³	1,199	0,774	0,859	0,915	0,53
Марганец, мг/дм ³	0,164	0,107	0,104	0,141	0,13
Железо, мг/дм ³	0,336	0,196	0,140	0,122	0,30
Свинец, мг/дм ³	0,053	0,023	0,025	0,030	0,03
Кадмий, мг/дм ³	0,006	0,005	0,005	0,005	0,001
Медь, мг/дм ³	0,046	0,024	0,020	0,023	1,03
Хром, мг/дм ³	0,072	0,027	0,036	0,030	0,05
Ванадий, мг/дм ³	1,577	0,806	1,445	0,972	0,1
Нефтепродукты, мг/дм ³	5,273	5,330	6,315	5,313	0,3
Формальдегид, мг/дм ³	0,133	0,116	0,159	0,069	0,05
Фенолы, мг/дм ³	0,051	0,028	0,042	0,043	0,1*

*Для вод хлорированных ПДК составляет 0,001 мг/дм³

азота аммонийного фиксировались также в периоды весеннего половодья и ливневых дождей вследствие смыва азотных удобрений с сельхозугодий. Постоянными источниками загрязнения азотом аммонийным являются неочищенные хозяйственные стоки, поступающие по балкам и оврагам с близлежащих населенных пунктов, расположенных вдоль всей прибрежной части лимана.

Для бассейна Куяльницкого лимана характерен также высокий уровень металлического загрязнения поверхностных вод (табл.1, рис.4).

В формировании уровня загрязнения воды Куяльницкого лимана тяжелыми металлами ощутимую роль играет поверхностный сток из системы прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов и РБК, о чем свидетельствует синхронность хода изменений среднегодовых концентраций металлов в Куяльницком лимане с ходом их среднегодовых поступлений (рис.6).

Выводы

Проведенные исследования показали, что для вод поверхностного стока в бассейне Куяльницкого лимана критическими (превышающими ПДК_в) показателями их качества являются нефтепродукты и тяжелые металлы, в составе которых как по кратности превышений ПДК_в, так и повторяемости случаев превышения доминируют ванадий, кадмий и алюминий; для воды Куяльницкого лимана критическими показателями качества являются нефтепродукты, азот аммонийный и более широкий спектр тяжелых металлов: свинец, кадмий, хром, ванадий и алюминий.

На высокий уровень органического загрязнения воды лимана указывают и интегральные показатели - ХПК и БПК₅: их значения в водотоках изменяются в пределах 26,1 - 32,3 мг О/дм³ и 8,9 - 11,9 мг О/дм³, соответственно. Максимальные значения ХПК и БПК₅ фиксируются в лимане: 222,8 и 23,1 мг О/дм³, соответственно (по среднегодовым за 2003-2011 гг. данным).

Об антропогенном влиянии на состав поверхностных вод в бассейне водосбора Куяльницкого лимана свидетельствуют:

- резкие колебания концентраций сульфатов;
- повсеместное присутствие азота аммонийного, органических веществ и тяжелых металлов (Al, V, Cd, Pb, Cr, Mn).

Хлориды могут служить свидетелем аридности климата, преобладания испарения над осадками, то есть не являются индикаторами загрязнения. Главным формирующим фактором химического состава вод выступает испарительное концентрирование с выпадением в осадок карбонатов и сульфатов кальция и накоплением натрия и магния.

Основным катионом выступает натрий, формируя в замкнутых водоемах хлоридные натриевые воды.

Литература

1. Адобовский В.В., Большаков В.Н., Миничева Г.Г. Лиманы Северо-Западного Причерноморья // Северо-западная часть Черного моря: Биология и экология / Под ред. Ю.П.Зайцева, Б.Г.Александрова, Г.Г. Миничевой.- Киев: Наук. Думка. - 2006. - С. 351-427.
2. Загоровский Н.А. Лиманы Северного Причерноморья на картах прошлых столетий //Вісник Одеської Комісії краєзнавства при УАН. - 1929. - №4-5. - С.37- 50.
3. Гопченко Є. Д., Гриб О.М. Оцінка складових водного балансу Куяльницького лиману та визначення причин сучасного обміління водойми/ Метеорологія і гідрологія, 2010. - Вип.51. - С. 200-215
4. Тимченко В.М. Эколого-гидрологические исследования водоемов северо-западного Причерноморья. - Киев: Наукова Думка, 1990. - 237 с.
5. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Адобовский В.В., Бабинец С.К., О.Д. Чурсина О.Д. Современное

- гидроэкологическое состояние Куяльницкого лимана (Северо-Западное Причерноморье) // 36. науч. ст./ За загальн.ред. В. Небрата. – Одеса: «ИНВАЦ», 2009. – С. 216– 221.
6. Ресурсы поверхностных вод СССР. Украина и Молдавия. – Л.: Гидрометеиздат. – Т.6. - Вып.1. – 1965. – 444с.
 7. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 1993. – 264 с.
 8. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю Лурье. – М.:Химия, 1973.-376 с.
 9. Ермаченко Л. А., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред. Л. Г. Подуновой. — М., 1999. — 220 с.
 10. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 440 с.
 11. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Адобовский В.В., Бабинец С.К., Чурсина О.Д. Современное гидроэкологическое состояние Куяльницкого лимана (Северо-Западное Причерноморье) // Матеріали міжн. наук.-практ. конф. – Одеса, 2009. – С.247– 249.
 12. Сизо А.В., Кирюшкина А.Н., Шихалева Г.Н., Адобовский В.В. К вопросу о гидрологическом режиме и геоморфологии Куяльницкого лимана // 36. науч. ст./ За загальн.ред. В. Небрата - Одеса: «ИНВАЦ», 2011. – С. 288– 291.
 13. Санитарные правила и нормы. Охрана поверхностных вод от загрязнения: Сан ПиН № 4630 – 88.

Г.М. Шихалєва, А.А. Еннан, І.І. Шихалєв, О.Д. Чурсіна

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
3, вул. Преображенська, Одеса, 65082, Україна

ДИНАМІКА ЗМІН ГІДРОХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ СТАНУ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД БАСЕЙНУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

Наведено результати гідрохімічного аналізу вод Куяльницького лиману та його основних водотоків за період 2003–2011 рр. Виконана класифікація складу водних мас водойм. Визначені специфічні рівні досліджуваних показників, їх взаємозв'язок та середньорічні коливання.

Ключові слова: гідрохімічні показники, оцінка, поверхневі води, басейн, Куяльницький лиман, багаторічна динаміка

G.N. Shykhalyeyeva, A.A. Ennan, I.I. Shykhalyeyev, O.D. Chursina

Physical-Chemical Institute of the Environment and Human Protection.
3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

DYNAMICS OF CHANGES IN HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF KUYALNIK ESTUARY SURFACE WATERS

Summary

Below you will find results of hydrochemical analysis of Kuyalnik estuary surface waters and streams flowing into the southern and the northern tip of the estuary for years 2003–2011. Classification of surface waters composition was carried out. Identified specific levels of investigated parameters their interrelation and annual variations.

Key words: surface waters, Kuyalnik Estuary, hydrochemical characteristics, perennial dynamics.