DOI: 10.21513/0207-2564-2018-4-65-85 УДК 504.054

МОНИТОРИНГ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДОСБОРЕ ВОЛГИ

И.А. Немировская [1], Е.В. Островская [2]

[1] Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН,
Россия, 117851, г. Москва, Нахимовский просп., 36; *nemir@ocean.ru*

[2] Каспийский морской научно-исследовательский центр,
Россия, 414045, г. Астрахань, ул. Ширяева, 14; *eostrovskaya@mail.ru*

Реферат. Представлены результаты изучения органических соединений: $C_{орг}$, липидов, алифатических (АУВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в процессе седиментации в водосборе р. Волги (от аэрозолей до донных осадков). Для аэрозолей влияние климатических зон проявлялось в меньшей степени, чем поступление загрязняющих веществ. В поверхностных водах р. Волги увеличение концентраций взвеси и АУВ до величин, превышающих ПДК, носит локальный характер. С удалением от промышленных районов их концентрации приближались к фоновым значениям. В процессе седиментации изменялся состав углеводородов: в аэрозолях – преимущественно терригенный и пирогенный для ПАУ, в поверхностных водах – автохтонный для алканов и нефтяной для ПАУ, в донных осадках – терригенный для алканов и пирогенный для ПАУ.

Ключевые слова. Река Волга, аэрозоли, взвесь, донные осадки, органический углерод, алифатические и полициклические ароматические углеводороды.

MONITORING OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE WATER RESERVOIR OF THE VOLGA RIVER

I.A. Nemirovskaya [1], E.V. Ostrovskaya [2]

P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS,
[1] 36, Nahimovsky av., 117851, Moscow, Russia; *nemir@ocean.ru*

Caspian Marine Research Center,
[2] 14, Shiryaeva St., 414045, Astrakhan, Russia; *eostrovskaya@mail.ru*

Abstract. The results of the study of organic compounds such as C_{org}, lipids, aliphatic (AHC) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during the sedimentation in the catchment area of the river Volga (from aerosols to bottom sediments), are presented. For aerosols, the effect of climatic zones was less evident than the inflow of pollutants. In the surface waters of the river. Volga increase in the concentrations of suspended matter and AHC to values exceeding

the MPC is of a local nature. With the removal from industrial areas, their concentrations were approaching background values. At sedimentation, the composition of hydrocarbons changed: in aerosols, mainly terrigenous and pyrogenic for PAH, in surface waters − autochthonous for alkanes and petroleum for PAH, in bottom sediments − terrigenous for alkanes and pyrogenic for PAH.

Keywords. Volga river, aerosols, suspension, bottom sediments, organic carbon, aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons.

Введение

Волжский бассейн в значительно большей степени, по сравнению с другими районами России, испытывает негативное воздействие загрязняющих веществ, так как это практически половина страны по населению, промышленности (43% основных фондов экономики) и сельскому хозяйству (31% площади посевов). На долю р. Волги и ее притоков приходится >70 % грузооборота речного транспорта России (Демин, 2017). Под действием высокой антропогенной нагрузки территория бассейна Волги считается одной из наиболее экологически неблагополучных районов (Найденко, 2003).

Многодисциплинарные исследования бассейна Волги, проведенные во время летней межени 2009 г. (от Конаково до дельты), установили низкое содержание хлорофилла «а», взвеси, $БПК_5$. (Немировская, 2012). Аккумулирование углеводородных загрязнений происходило в донных осадках (ДО), так как увеличивалась доля алифатических углеводородов (АУВ) в составе $C_{орг}$, а полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) имели нефтяной и пирогенный состав.

Во время позднего паводка (2-18 июня 2016 г.) на борту НИС «Академик Топчиев» была проведена совместная экспедиция Института биологии внутренних вод РАН (ИБВВ РАН) и Института океанологии РАН (ИО РАН) от порта Борок (Рыбинское водохранилище) до порта Астрахань. Цель исследований ИО РАН – изучение седиментационных и биогеохимических процессов в зоне смешения Волги с ее притоками для оценки современного состояния качества вод и ДО Волжского бассейна, а также установления тенденций их изменения в последние годы. Эти исследования становятся особенно актуальными, так как по указу Президента РФ, 2017 г. объявлен «Годом экологии», а водосбор Волги, безусловно, попадает под особо охраняемые природные территории.

Методика исследования

В основу методологии положено изучение органических соединений (ОС) – $C_{орг}$, липидов, АУВ и ПАУ в системе: «аэрозоли – поверхностный микрослой (ПМС) – поверхностные воды – ДО». Кроме того изучали содержание и состав взвешенных в атмосфере и в воде частиц.

Гранулометрический состав приводного аэрозоля определяли с помощью счетчика аэрозольных частиц AeroTrak (США). В процессе измерения отобра-

жалась концентрация твердых частиц в воздухе по трем каналам: 0.3-1, 1-5, 3 >5 мкм/л. Ежедневно выполняли от 7 до 12 измерений.

Параллельно сбор аэрозолей осуществляли с бака судна сетевым методом на ходу судна при лобовом и боковом ветре (с отклонением от курса судна не более чем на ±60°). После экспозиции (около 12 часов) капроновые сети снимали, промывали бидистиллированной водой. Сетевой метод предполагает изучение только нерастворимой фракции аэрозолей и позволяет получить большое количество материала для последующих аналитических исследований. Считается, что сетевой метод менее эффективен, чем фильтрационный за счет пропускания мелкой части аэрозолей сквозь сети, на которые оседает всего 10-50% от поступающих аэрозолей (Лукашин и др., 2002).

Поверхностный микрослой отбирали треугольным экраном из нержавеющей стали, рекомендованным МОК/ВМО (Справочники и руководства, 1985).

Взвесь для изучения ОС выделяли фильтрацией из воды при 0.2 атм на предварительно прокаленные при 450°С стекловолокнистые фильтры GF/F (0.7 мкм), а для определения концентрации и состава взвеси – на предварительно взвешенные и отмытые от загрязнений ядерные фильтры (размер пор 0.45 мкм) под вакуумом при 0.4 атм.

ДО, в зависимости от состава, отбирали различными пробоотборниками: илистые – лотом с храпцом (прибор созданный в ИБВВ РАН) и микробиологической трубкой, отбирающей колонки до 60 см, песчанистые – дночерпателем.

Липиды (суммарная фракция, извлекаемая органическими растворителями) выделяли экстракцией метиленхлоридом из воды с помощью специальной мешалки, из подсушенных на воздухе проб взвесей на ультразвуковой бане «Сапфир» при 35°С. Концентрацию липидов (до колоночной хроматографии на силикагели) и АУВ (после колоночной хроматографии) определяли ИК-методом на спектрофотометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu. В качестве стандарта использовали смесь (по объему): 37.5% изооктана, 37.5% гексадекана и 25% бензола (Методические указания…, 1996). Чувствительность метода – 3 мкг/мл экстракта. Для пересчета концентраций АУВ в концентрации $C_{орг}$ в ДО использовали коэффициент 0.86.

Состав алканов определяли методом капиллярной газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (колонка длиной 30 м х 0.22 мм фирмы «Supelco». с фазой 5% фенила и 95% поликсилана), оснащенным пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 60 до 300°С со скоростью 4°/мин, газ-носитель – гелий.

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «Lab Alliance» фирмы Shimadzu, снабженным колонкой «Диасфер» фирмы БиоХимМак. В качестве стандартов использовали смесь индивидуальных ПАУ фирмы Supelco. В результате были идентифицированы приоритетные полиарены, рекомендованных при изучении загрязненности морских объектов (Monitoring…, 2011): Н – нафталин, МеН – 1-метилнафталин, АСНФ – аценафтен, Флуор – флуорен, Ф – фенантрен, АН – антрацен, ФЛ – флуорантен, П – пирен, БаН – бенз(а)антрацен, ХР – хризен, БеП – бенз(е)пирен, ББФЛ – бенз(b)флуорантен, БкФЛ – бенз(k)флу-

орантен, БП – бенз(а)пирен, ДБahA – дибенз(a,h)антрацен, БПЛ – бенз(g,h,i)перилен, ИНД – индено[1,2,3-c,d]пирен.

$C_{орг}$ в аэрозолях, взвесях и ДО определяли методом сухого сожжения на анализаторе АН-7560М (Люцарев, 1986), их состав – на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3sem, фирмы TESCAN.

Результаты и обсуждение

Атмосферный перенос и атмосферное осаждение – основные пути поступления природных и антропогенных соединений с суши, особенно в аридных областях (Лисицын, 2014; Duce, Tindale, 1991; Saliot, 2009; Westervelt et al., 2012 и др.). Изучение гранулометрического состава аэрозолей показало, что на всем протяжении маршрута преобладают частицы 0.3-0.5 мкм (рис. 1). Из геосфер Земли атмосфера – самая подвижная и переменчивая, в ней быстро меняются потоки вещества, обусловленные движением воздушных масс, скорость которых, особенно для частиц 0.3-1 мкм, достаточно велика (Лисицын, 2014; Wozniak et al., 2014). Поэтому количество частиц в атмосфере, менялось в большом диапазоне: от 2500 до 181000 частиц/л.

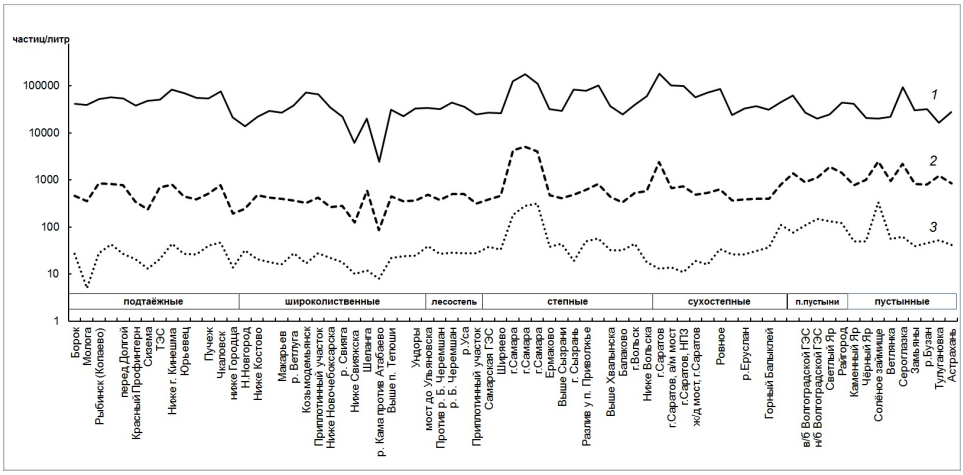

Рисунок 1. Изменчивость гранулометрического состава аэрозолей приводного слоя атмосферы по маршруту п. Борок – п. Астрахань
1 – 0.3-1; 2 – 1-5; 3 >5 мкм

Для средних частиц 1.0-2.0 мкм отмечалось почти трёхкратное увеличение их количества от лиственных и сухостепных восточноевропейских зон к полупустынным и пустынным прикаспийским зонам: в среднем от 430 до 1370 частиц/л (рис. 1), так как в атмосфере аридных областей количество частиц обычно возрастает (Лисицын, 2014). Однако наиболее резкое увеличение частиц в атмосфере приурочено к городам и промышленным центрам, расположенным вдоль берегов Волги: Чкаловск, Ульяновск, Самара, Сызрань, Вольск, Саратов, Волгоград и т.д. (рис. 1), то есть к районам, где расположены крупные нефтеперерабатывающие заводы с факелами, ТЭС на газовом

топливе и сосредоточено большое количество автомобильного транспорта (особенно в районе от Самары до Сызрани).

Потоки аэрозолей, полученные с помощью сетей, колебались от 0.385 до 0.715 мкг/м^3. Их количество для разных районов Волги различалось менее, чем в 2 раза (рис. 2), и по сравнению с другими районами – незначительно. В частности на разрезе через Атлантический океан потоки аэрозолей, отобранные тем же методом, колебались от 0.012 до 19.890 мкг/м^3 (Немировская, 2017).

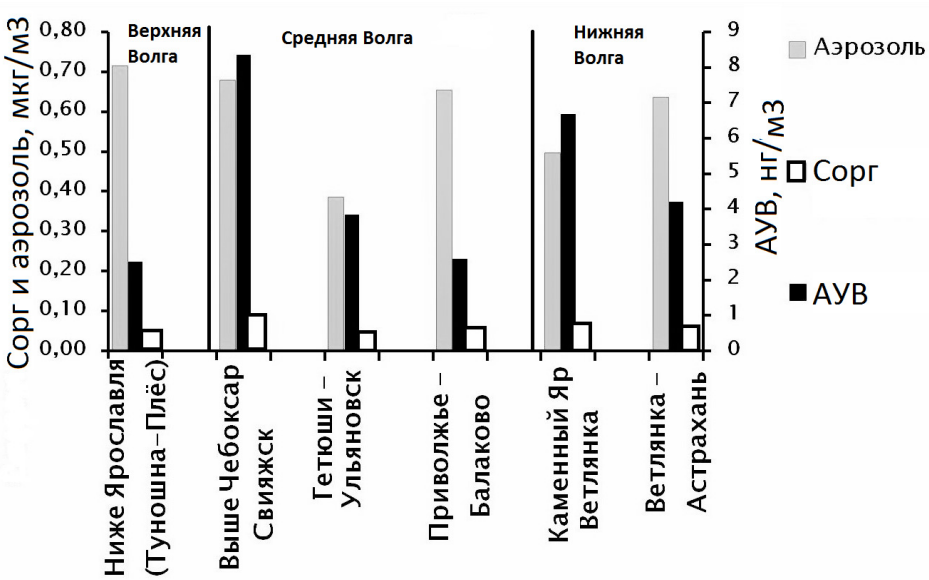

Рисунок 2. Изменчивость содержания и состава аэрозолей, собранных сетевым методом

В составе проб аэрозолей (проанализированных с помощью сканирующего электронного микроскопа и приставки-микроанализатора SEM-EDS) доминировали растения (в виде спутанно-волокнистой массы) в основном сухопутного происхождения с зёрнами минералов различной степени окатанности. Вторые по значимости были антропогенные частицы (рис. 3).

Деформированная, измельчённая органическая ткань растений содержала до 11% азота и была покрыта неравномерным, субмикронным налётом минеральных алюмосиликатов. Валовое содержание углерода ($C_{общ.}$) в пробах изменялось от 42 до 67%. В составе антропогенных частиц наиболее часто встречались микросферы золы уноса ТЭС диаметром от 2 до 10 мкм, частицы стали 3 мкм, металлургического шлака от 6 до 11 мкм, агрегаты гидроокислов железа округлой формы 5х10 мкм. Крупные от 20 до 80 мкм фрагменты тонких плёнок хлорсодержащего полимера (до 15 вес.% хлора) были обнаружены в пробах Верхней и Средней Волги.

В поверхностных водах изучение фильтрационной взвеси не установило существенных различий в их средних концентрациях для Верхней, Средней и Нижней Волги (табл. 1). Их величины изменялись в сравнительно узком диапазоне: 4.69-5.67 мг/л. Наиболее высокое содержание, как и ранее (Немировская, 2012), установлено в районе впадения рек Оки (8.38-10.39 мкг/л) и

Ветлуги (9.09 мг/л) (рис. 4). Эти величины соизмеримы с ПДК для взвеси – 10 мг/л (Перечень…, 1999). К устьям Оки и Ветлуги приурочены максимальные показатели годового твердого стока (до 150 мг/л) (Законнов, 2016).

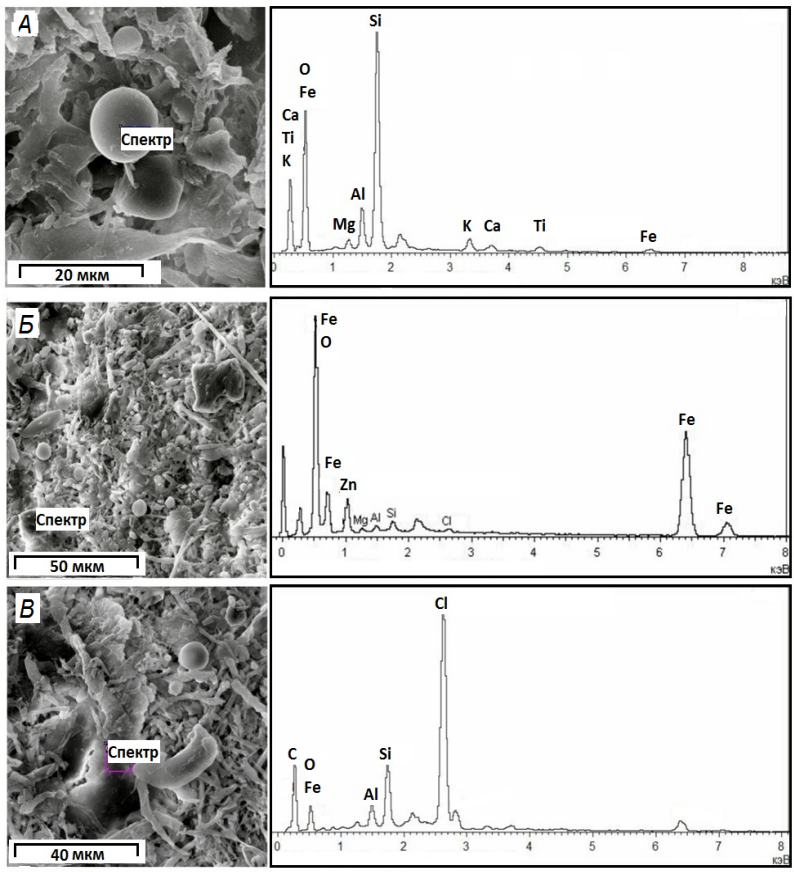

Рисунок 3. Состав частиц и спектры SEM-EDS антропогенных частиц из аэрозолей приводного слоя атмосферы

а – микросферы золы; б – агрегаты гидроокислов железа; в – фрагменты тонких плёнок

В устье Камы содержание взвеси ниже – 6.9 мг/л. Впадение других притоков: Б. Черемшан, Малый и Большой Иргиз, Уса не вызывало увеличения содержания взвеси. Пониженные концентрации взвеси (1.69-3.11 мг/л) установлены в Рыбинском, в Куйбышевском водохранилищах, в северной части Горьковского водохранилища и в северной части Нижней Волги – зона «чистой воды». Видимо поэтому при изучении растворенной части $C_{орг}$ в волжских водах пришли к выводу, что экосистема каскада водохранилищ находится в стабильном отрегулированном состоянии и не нарушает сток органических веществ (Немировская и др., 2017).

Перед плотинами в одних случаях происходил рост концентраций взвеси. В частности, перед Новочебоксарском ее количество возросло с 4.23 до 6.33 мг/л, а в верхнем бьефе Волгоградской ГЭС – до 7.79 мг/л, понижаясь к нижнему бьефу до 1.88 мг/л. В то же время в районе Самарской ГЭС содержание взвеси практически не менялось: 1.84-1.85 мг/л.

Таблица. 1. Изменчивость концентраций взвеси, липидов и АУВ в поверхностных водах разных районов р. Волги

Район Волги	Кол-во проб	Взвесь, мг/л		Липиды, мкг/л		АУВ, мкг/л	
		Интервал / Средняя	σ*	Интервал / Средняя	σ	Интервал / Средняя	σ
Верхняя	12	1.69-8.42 / 5.18	1.96	120.2-473.2 / 230.7	115.2	57.4-277.4 / 124.5	63.7
Средняя	45	1.76-10.39 / 4.69	2.13	60.5-945.2 / 199.5	152.8	27.2-389.1 / 72.8	63.9
Нижняя	13	1.88-9.73 / 5.67	2.52	37.2-1004.0 / 206.5	290.8**	16.1-722.7 / 98.8	209.2
Нижняя	12**	1.88-8.85 / 5.39	2.59	37.2-118.7 / 126.8	127.3	16.1-46.2 / 32.3	21.3

Примечания: * – стандартное отклонение,
** – без учета максимальных концентраций липидов и АУВ в Золотом Затоне в г. Астрахань

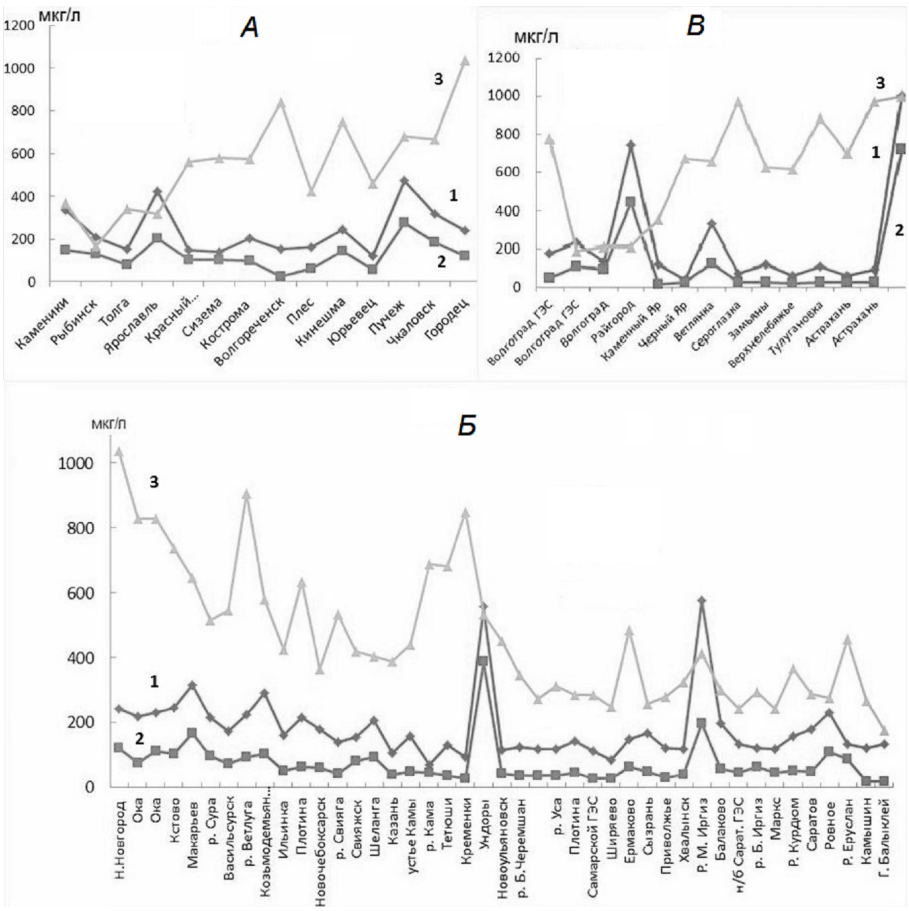

Рисунок 4. Изменчивость в поверхностных водах концентраций липидов (*1*), АУВ (*2*) и взвеси/10 (*3*)
а – Верхней, б – Средней, в – Нижней Волги

Влиянием позднего паводка можно объяснить более высокое содержание взвеси по сравнению с июлем 2009 г., где ее концентрация в среднем составила 3.47 мг/л (Немировская, 2012). В северной части Нижней Волги в 2016 г. произошло резкое уменьшение их концентраций. В то же время в южной части Нижней Волги повышение концентрации взвеси в районе Черного Яра (6.73 мг/л), Сероглазки (9.73 мг/л), Тулугановки (8.85 мг/л), возможно, связаны с абразией и денудацией берегов (рис. 4в).

В составе взвеси так же, как в аэрозолях, в основном преобладали три источника: биогенный, минеральный и антропогенный. Однако в отличие от аэрозолей биогенные частицы были представлены различными видами диатомовых водорослей (рис. 5). Поэтому существует корреляция между распределением взвеси и хлорофилла «а»: r=0.60 (данные по хлорофиллу «а» предоставлены Н.М. Минеевой, ИБВВ РАН).

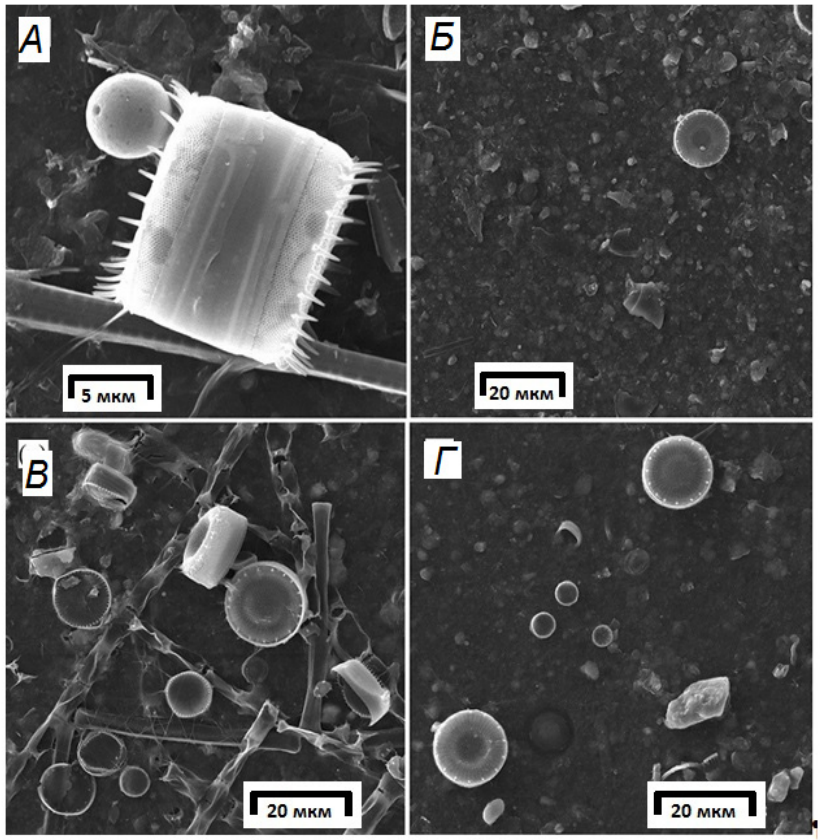

Рисунок 5. Состав взвеси, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega-3

а – Рыбинское водохранилище; б – устье р. Камы,; в – Саратовское водохранилище, пос. Ермаково; г – Саратов, Волгоградское водохранилище

В минеральной части взвеси доминировали пелитовые глинистые и гидрослюдистые частицы крупностью 2-5 мкм, с редкими агрегатами до 10-18 мкм. Часто частицы были покрыты плёнкой гидроокислов марганца и железа. Антропогенные частицы, встречались практически во всех пробах и

состояли из сфер золы от ТЭС размером до 10 мкм и металлургического шлака, состоящего из окислов тяжёлых металлов: Ti, Cr, Fe, Zn.

Концентрации АУВ, которые отождествляют обычно с нефтяными углеводородами – НУ (Найденко, 2003; Качество…, 2015) в поверхностных водах во взвеси также оказались значительно выше (24-723 мкг/л, табл. 1), чем летом 2009 г. (Немировская, 2012). Содержание АУВ повышалось к большим промышленным центрам: к городам Ярославль, Н. Новгород, Волгоград, Астрахань (Золотой затон) и др. (рис. 4). При этом увеличивалась доля АУВ в составе липидов с 17-30% до 50-70%, что может косвенно свидетельствовать о влиянии нефтяных загрязняющих веществ.

Из-за гидрофобных свойств АУВ легко сорбируются взвешенными в воде частицами, и при одинаковых источниках обычно наблюдается корреляция между АУВ и взвесью (Немировская, 2013). Наиболее высокие концентрации АУВ в составе взвеси (>50 мкг/мг) приурочены к Верхней Волги (район Рыбинска – 76.4 мкг/мг; Ярославля – 64.2 мкг/мг). При впадении р. Ока их содержание составило всего 14 мкг/мг. Поэтому для Верхней Волги связь между распределением взвеси и АУВ отсутствовала: r= -0.34. Лучше зависимости между этими параметрами для Средней (r=0.53) и особенно для Нижней Волги (r=0.71), где практически отсутствуют большие промышленные центры. Резкий рост концентраций АУВ произошел в районе Архангельска (рис. 4).

При переходе из ПМС (поверхностный микрослой, толщиной 300 мкм) к поверхностным водам, несмотря на полный штиль, концентрации АУВ различались всего в 2 раза. Для морских вод эти различия обычно выше (Немировская, 2013).

В растворенной форме концентрации АУВ колебались в интервале 8-24 мкг/л (n=12), и были значительно ниже ПДК для нефтяных УВ – 50 мкг/л. Даже при подходе к Астрахани их содержание не превысило 13 мкг/л и 31% в составе липидов. Нефтяные пленки практически не встречались по маршруту экспедиции. Ранее более высокое содержание АУВ было установлено в водах водохранилищ Волжско-Камского каскада гидроузлов – до 990 мкг/л, а в большинстве районов они колебались в интервале 150-300 мкг/л (Найденко, 2003).

Загрязнение в наибольшей степени проявлялось в составе ПАУ, где их содержание достигало 500-5500 нг/л в акватории больших городов. Повышенная доля метилированных гомологов нафталина в поверхностных водах (рис. 6), приурочена к промышленным центрам, что, несомненно, свидетельствует о загрязнении этих вод нефтепродуктами (AMAP …, 2007; Tolosa et al., 2004). Влияние свежих пирогенных продуктов на состав ПАУ проявлялось в увеличении доли пирена относительно флуорантена, так как отношение ФЛ/П (0.2-1) в большинстве проб <1.

В поверхностном слое ДО содержание АУВ зависело от их гранулометрического типа и составило в илистых в среднем – 99 мкг/г, а в песчанистых – 13 мкг/г (табл. 2).

Примечательно, что средние концентрации $C_{орг}$ и АУВ в 2009 г. и в 2010 г. оказались близкими.

Таблица 2. Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков

Состав осадка	Количество проб	АУВ, мкг/г		$C_{орг}$, %		Влажность, %	
		интервал	среднее	интервал	среднее	интервал	среднее
2009 г.							
Пески	21	2.0-33.3	10.6	0.006-0.499	0.109	14.0-33.5	22.2
Илы	11	18.6-485.4	94.4	0.08-3.90	1.88	35.4-65.9	49.5
2016 г.							
Пески	23	1.5-53.0	13.2	0.025-0.482	0.121	15.2-33.9	21.1
Илы	38	12.1-328.1	98.8	0.105-6.330	1.800	24.0-82.5	60.2

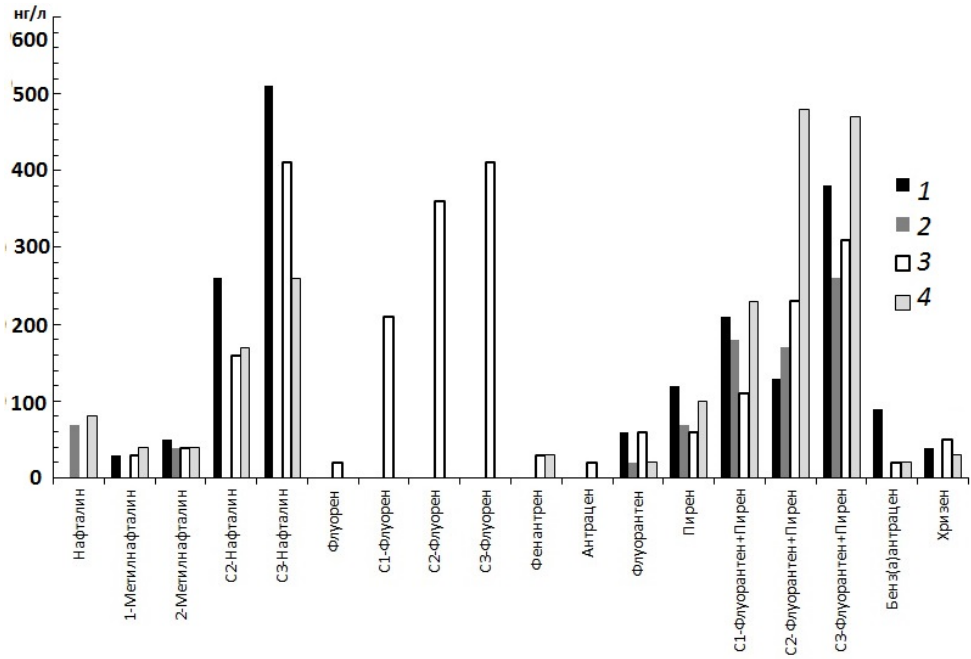

Рисунок 6. Состав ПАУ в поверхностных водах в наиболее загрязненных районах
1 – Рыбинск, 2 – Ярославль, 3– Саратов, 4 –Астрахань

Песчанистые ДО считаются загрязненными при превышении содержания АУВ 10 мкг/г, а илистые – 50 мкг/г (Качество …, 2015; АМАР …, 2007; Tolosa et al., 2004), при этом их доля в составе $C_{орг}$ меньше 1% (Немировская, 2013). Полученные концентрации АУВ в песчанистых ДО Волги превышали фон на трех станциях (в районе Костромы – 230, Н. Новгорода – 37 и Астрахани – 53 мкг/г), а в илистых осадках – на 9 станциях были выше 100 мкг/г (в районе от Костромы до Юрьевица и Камышина). В составе $C_{орг}$ доля АУВ повышалась (рис. 7) в районе больших городов – особенно Волгограда (6.1%), Н. Новгорода (4.0%), Тольятти (3.4%), Сызрани (2.6%) и Астрахани (1.4%), что характерно для ДО загрязненных нефтью (Немировская, 2013). Вместе с тем в районе Саратова доля АУВ была меньше 1%, так как пробу отобрали в срав-

нительно чистом районе, и основные промышленные предприятия были расположены на другом берегу.

В 2016 г. связь между распределением $C_{орг}$ и АУВ наблюдалась только для песчанистых осадков, где значения r ($C_{орг}$–АУВ)=0.98, что, скорее всего, обусловлено их низкой сорбционной емкостью. В илистых осадках даже между влажностью и $C_{орг}$ значение r составило всего 0.29, а между АУВ, влажностью и $C_{орг}$ корреляция отсутствовала: r(ВЛ–АУВ)=0.06, а r($C_{орг}$–АУВ)=0.19, то есть разные источники формировали распределением $C_{орг}$ и АУВ (рис. 7б). Гидродинамические процессы, поступление загрязняющих веществ и морфометрические особенности формирования ДО приводят к большой пестроте в распределении ОС.

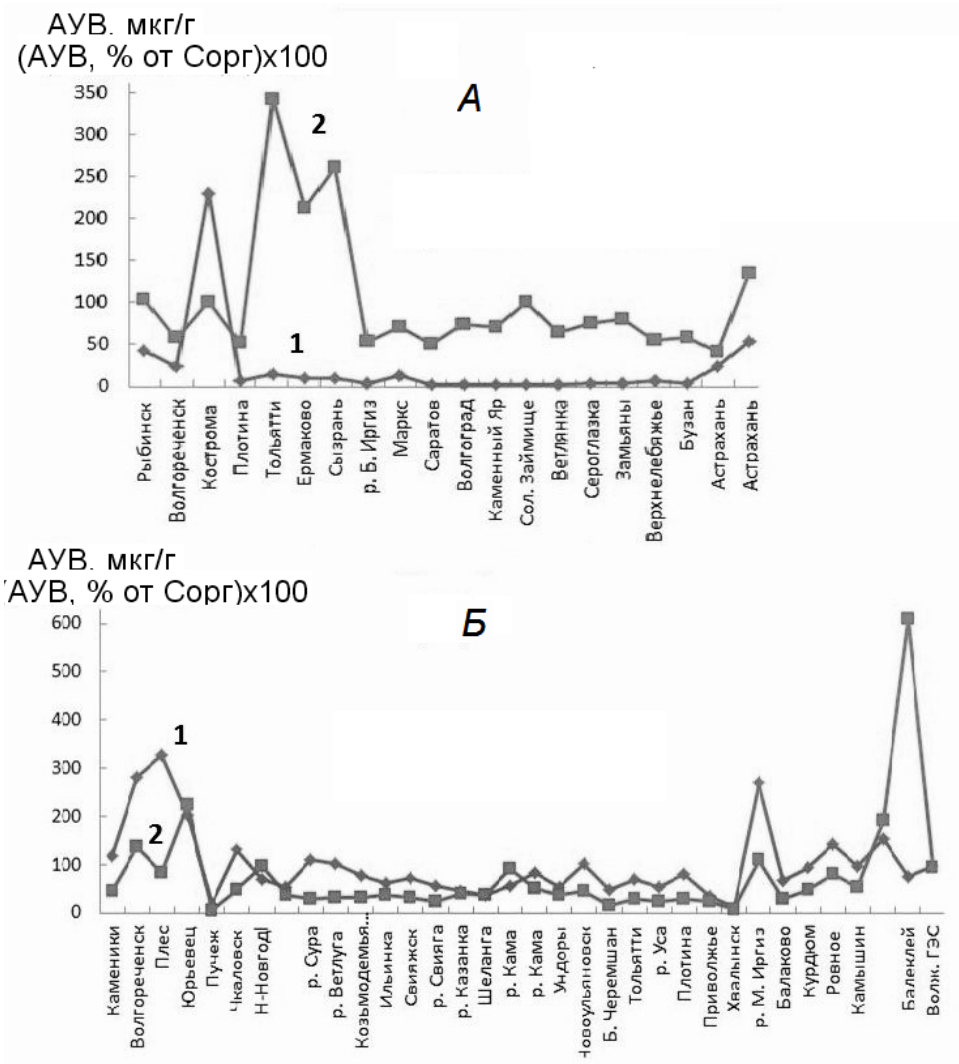

Рисунок 7. Распределение АУВ в пересчете на сухую массу и в составе $C_{орг}$
(а) – в песчанистых, (б) – в илистых ДО; 1– АУВ, 2– АУВ, % от $C_{орг}$

При больших концентрациях АУВ алканы характеризуются плавным распределением гомологов, что характерно для свежих нефтяных загрязнений (рис. 8). Алканы – наименее устойчивый углеводородный класс. Они быстро трансформируются в водной среде (Израэль, Цыбань, 2009; AMAP …, 2007). В составе алканов ДО доминировали высокомолекулярные нечетные терригенные гомологи. Отсутствие нафтено-ароматического «горба», а также близкие концентрации н- и изо-алканов (отношения н-C_{17}/Pr, н-C_{18}/Pf колебались от 1 до 0.7) могут указывать на начальную стадию разложения АУВ.

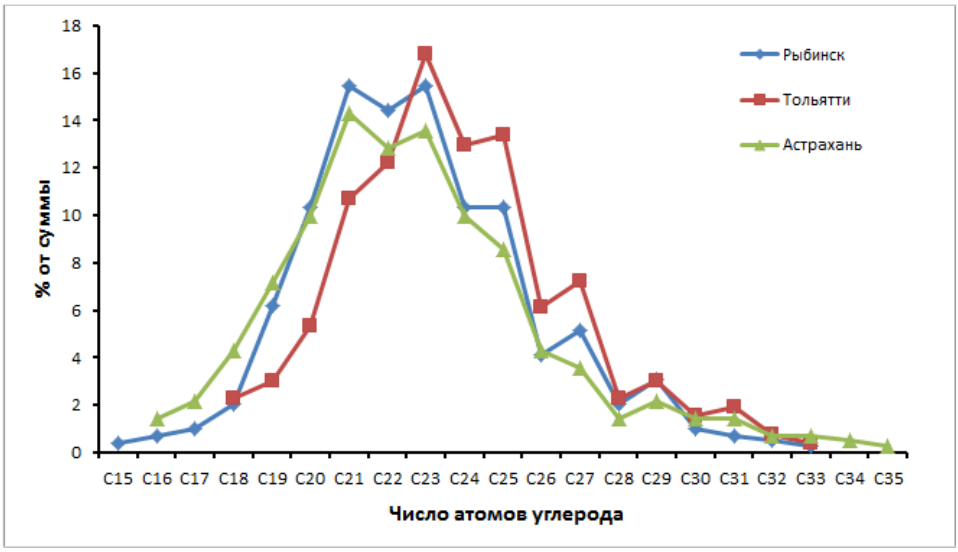

Рисунок 8. Состав алканов в ДО, при повышенных концентрациях АУВ

В составе ПАУ в ДО, так же, как и в воде, в отдельных случаях преобладали нафталины (маркеры нефтяного генезиса), а в других – пирогенные полиарены (рис. 9). Трансформация полиаренов сказывается в более низком содержании пирена, который преимущественно образуется при горении топлива, по сравнению с флуорантеном, наиболее стабильном гомологе (Ровинский и др., 1988).

С глубиной захоронения в ДО происходило неравномерное изменение концентраций АУВ. Сложность седиментационных процессов привело к отсутствию связи между распределением $C_{орг}$ и АУВ. В поверхностном горизонте в устье р. Уса концентрация АУВ (92 мкг/г) была даже выше, чем на горизонте, превышающем 30-40 см (168 мкг/г) в 1.8 раза. При этом содержание $C_{орг}$ оставалось практически неизменным (рис. 10а), что обусловлено особенностями седиментации АУВ и уменьшением загрязненности вод реки в последние годы (Демин, 2017). Аналогичное распределение концентраций ОС происходило в толще осадков в районе Хвалынска, где разница в концентрациях АУВ поверхностного слоя осадка (49.3 мкг/г) и на горизонте 30-40 см (173 мкг/г) различалась в 3.5 раза. В составе алканов в толще осадков доминировали высокомолекулярные терригенные гомологи. Отношения ($\sum C_{15}+C_{24}/\sum C_{25}+C_{35}$) на разных горизонтах изменялись в интервале 0.12-0.35, а значения CPI (отношение нечетных к четным алканам в высокомолеку-

лярной от области) – от 1.4 до 2.0. Причем количество терригенных нечетных алканов в поверхностном слое было выше, чем в нижележащих горизонтах осадочной толщи, что также подтверждает уменьшение нефтяного загрязнения вод Волги.

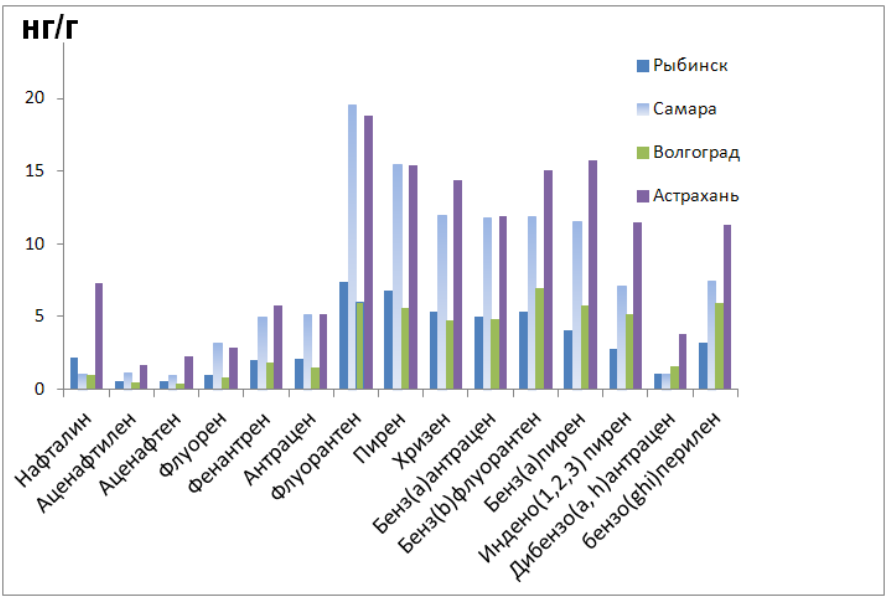

Рисунок 9. Состав ПАУ в ДО осадках отдельных районов

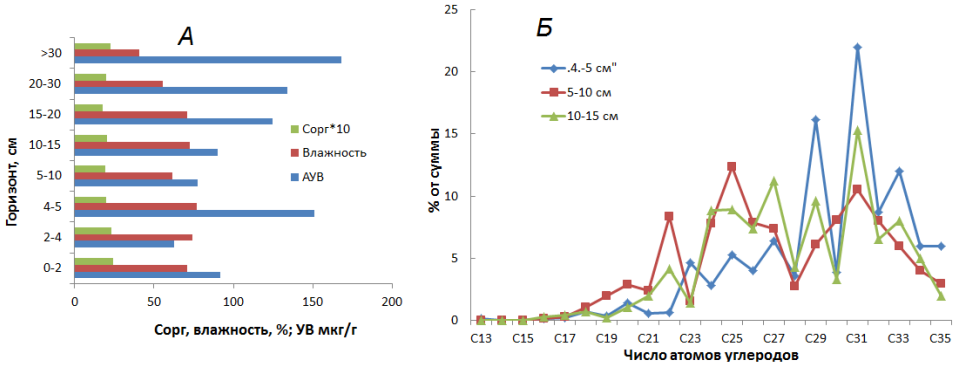

Рисунок 10. Распределение $C_{орг}$, АУВ и влажности (а) и состав алканов (б) в толще осадка на станции в устье р. Уса

Таким образом, по всему маршруту в аэрозолях преобладали частицы 0.3-1 мкм, так как скорость диффузии таких мельчайших частиц достаточно велика (Шевченко, 2006). Зависимость в распределении количества частиц в атмосфере от климатических и ландшафтных зон (растительного покрова по берегам Волги), силы и направления ветра, температуры и влажности воздуха и т.д. проявлялась в меньшей степени, чем от антропогенных источников. Обычно в приводных аэрозолях существует три источника ОС: высшие растения суши; вещества, поступающие с водной поверхности и антропогенные

соединения (Gogou et al., 1998). Все три источника подвержены сезонной изменчивости и зависят от природы воздушных масс и направления ветра. Синхронное изменение концентраций аэрозолей, $C_{орг}$ и АУВ указывает на близкие источники в их формировании. Это подтверждает состав аэрозолей (рис. 2) и АУВ, в котором обычно доминировали терригенные компоненты. (Немировская и др., 2017; Gogou et al., 1998). В аэрозолях над промышленными и городскими районами, согласно нашим данным, содержится значительное количество частиц сажевого углерода размером менее 1.0 мкм. Главными источниками таких частиц являются транспорт и предприятия, сжигающие природный газ и нефтепродукты. Сферические частицы углеродной сажи обладают высокой температурой в момент своего образования, рыхлой пористой поверхностью и легко поднимаются и переносятся воздушными массами на большие расстояния (Шевченко, 2006).

Содержание водной взвеси в период наших исследований в основном были ниже ПДК (табл. 1) и значительно ниже средних концентраций для рек Мира (460-500 мг/л) (Лисицын, 2014). Однако эти данные близки к массовой концентрации взвеси в устье Северной Двины, которые даже во время половодья, в среднем составила 10 мг/л, а в рукавах устья р. Волги – в среднем 13.6 мг/л (Кравчишина и др., 2013). В то же время, необходимо отметить, что полученные величины концентраций во время позднего паводка оказались выше, чем во время летней межени в конце июня начало июля 2009 г., когда они в среднем составили 3.47 мг/л (Немировская, 2012).

Концентрации АУВ во взвеси поверхностных вод Волги также было выше, чем летом 2009 г., когда они изменялись в интервале 6.2-39.2 мкг/л, при средних – 16.4 мкг/л. Эти величины соответствовали фоновому уровню АУВ в прибрежных акваториях: 16-20 мкг/л (Немировская, 2013). Более высокие концентрации АУВ в поверхностных водах могут указывать на возрастающее загрязнение (возрождающаяся промышленность и главное – увеличение туристического и маломерного флота), которое проявляется не только в составе взвеси, но и АУВ. С другой стороны, повышение концентраций АУВ во взвеси, но не в растворенном состоянии, могут быть вызваны влиянием паводка, когда в реку при таянии снега попадают накопленные за зиму загрязнения. Определенную роль в изменении содержания загрязняющих веществ во взвеси также должны играть русловые процессы, в частности размыв берегов. Наличие в потоке островов способствует неравномерному распределению наносов (Загрязняющие вещества…, 2017), что может приводить к различной сорбции АУВ на взвеси.

Необходимо отметить, что полученные нами концентрации АУВ в воде и в ДО Волги оказались значительно ниже, чем в водотоках Санкт-Петербурга, где их среднее содержание в воде изменялось в интервале 3865-12143 мкг/г, а в ДО – 2268-10955 мкг/г (Опекунов и др., 2014). Влияние сезонов на формирование ОС приводит к тому, что в летние месяцы в составе ПАУ в водах водоемов, так же как и Волги определены нефтяные, а в зимние – пирогенные источники (Петрова и др., 2009). Во время половодья в малых реках восточной части Финского залива и водотоков Санкт-Петербурга, концентрации

ПАУ в воде в среднем составили 600 нг/л, что выше, чем в водах Волги. При этом отмечали уменьшение суммарного содержания ПАУ в реках с увеличением скорости течения.

Благодаря быстрой трансформации, в составе алканов и ПАУ в ДО нефтяные УВ практически не фиксируются. Такое же заключение было сделано при изучении АУВ в прибрежных морских ДО индустриальных центров Британской Колумбии (Yunker et al., 2015). Несмотря на то, что ПАУ входят в список устойчивых органических загрязняющих веществ (Monitoring…, 2011), их состав в поверхностных водах и ДО различался. Наименее устойчивые из них, 2-4-циклические полиарены (в частности нафталины), разлагались в процессе седиментации. Более тяжелые и сложные соединения сырой нефти и продукты пиролиза органического сырья обладают большей устойчивостью к микробной деградации. В водной среде ПАУ различного происхождения осаждаются на частицах (глина, ил, организмы, детрит и микробы) и переходят в ДО, где микробы усваивают их до более простых и легких соединений (Петрова и др., 2014). Накопление и биологическая аккумуляция ПАУ в водной среде и организмах связаны с их способностью к метаболизму, а также с их химическими превращениям (Хаустов, Редина, 2017). Поэтому в ДО в составе ПАУ уже преобладали высокомолекулярные, наиболее токсичные и устойчивые ПАУ. Однако их суммарные концентрации в основном не превышали 1000 мг/кг, то есть по существующей классификации концентрациям ПАУ в ДО соответствовали I и II уровням токсичности (Monitoring…, 2011). Последнее может свидетельствовать, в основно, об умеренном загрязнении.

Из-за многочисленности источников, формирующих интегральный состав АУВ и ПАУ и их быстрой трансформации, используемые молекулярные маркеры не являются однозначными показателями их происхождения. Нефтяные УВ, попадающие в водоемы из антропогенных источников, становятся близки к природным, которые постоянно существует в ходе естественных биогеохимических процессов. Антропогенные АУВ повышают в воде и осадках их уровень, создавая тем самым современный углеводородный фон.

Заключение

В водосборе р. Волги по маршруту Рыбинское водохранилище – Астрахань загрязнение обнаружено в аэрозолях, в поверхностных водах и донных осадках, но в основном в акваториях непосредственно примыкающим к крупным промышленным центрам. Зависимость в распределении количества частиц приводного аэрозоля от климатических и ландшафтных зон проявлялась в меньшей степени, чем от антропогенных факторов.

В поверхностных водах произошло увеличение концентраций, как взвеси, так и АУВ по сравнению с исследованиями 2009 г., что может быть обусловлено не только загрязнением, но и их поступлением с паводковыми водами. С удалением от антропогенных источников (промышленных центров) концентрации всех изученных ОС приближались к фоновым.

В процессе седиментации изменялся состав взвеси. На формирование аэрозолей большое влияние оказывают терригенные источники, в поверхностных водах – биогенные (диатомовые водоросли), а в составе ПАУ возрастала роль нефтяных УВ. В ДО в составе алканов доминировали терригенные, а в составе ПАУ – пирогенные гомологи.

Благодарности

Помощь в отборе и анализе проб оказывали Боев А.Г., Законнов В.В., Титова А.М., Сычкова Г.И., Храпцова А.В.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0149-2018-0016), экспедиционные исследования за счет средств РНФ (проект №14-27-00114-П), обработка результатов при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-05-00356).

Список литературы

Демин А.П. 2017. Структурные изменения водопотребления и водоотведения в бассейне р. Волги – В сб.: Водные ресурсы: новые вызовы и пути решения – Новочеркасск, ЛИК, с. 556-561.

Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна. 2017. – Астрахань, Изд-во Сорокин Р.В., 406 с.

Законнов В.В. 2016. Илонакопление в системе водохранилищ волжского каскада – Труды Института биологии внутренних водоемов РАН, вып. 75(78), с. 30-40.

Израэль Ю.А., Цыбань А.В. 2009. Антропогенная экология океана. – М., Флинта, Наука, 532 с.

Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2014. 2015. /Под ред. Коршенко А.Н. – М., Наука, 156 с.

Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Политова Н.В. и др. 2013. Исследование биогенной и абиогенной частей взвеси реки Волги в период весеннего половодья (май 2008 г.) – Водные ресурсы, т. 40, № 2, с. 151-164.

Лисицын А.П. 2014. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. – Мировой океан, т. 2. – М., Научный Мир, с. 331-571.

Лукашин В.Н., Исаева А.Б., Серова В.В., Николаева Г.Г. 2002. Геохимия осадочного вещества и его потоки в восточной части экваториальной Атлантики – Геохимия, № 3, с. 306-318.

Люцарев С.В. 1986. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сожжения. – Океанология, т. 26, вып. 4, с. 704-708.

Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений. РД 52.10.556-95. 1996. – М., Гидрометеоиздат, с. 18-26.

Найденко В.В. 2003. Великая Волга на рубеже тысячелетий. – Нижний Новгород, Промграфика, 366 с.

Немировская И.А. 2012. Изменчивость различных соединений в воде, взвеси и осадках Волги летом 2009 г. – Водные ресурсы, т. 39, № 5, с. 533-545.

Немировская И.А. 2013. Нефть в океане (загрязнение и природные токи). – М., Научный мир, 432 с.

Немировская И.А. 2017. Осадочное вещество и органические соединения в аэрозолях и в поверхностных водах на трансатлантическом разрезе. – Геохимия, № 4, с. 344-357.

Немировская И.А., Боев А.Г., Титова А.М., Торгунова Н.И. 2017. Исследование р. Волги в рейсе научно-исследовательского судна «Академик Топчиев» – Водные ресурсы, т. 44, № 2, с. 342-345.

Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Шейнерман Н.А. 2014. Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга. – Биосфера, т. 6, № 3, с. 250-256.

Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. 1999. – М., ВНИРО, 304 с

Петрова В.Н., Хорошко Л.О., Жаковская З.А., Викторовский И.В. 2009. Содержание и состав полиароматических углеводородов в малых реках водосбора восточной части Финского залива. – Водные ресурсы, т. 36, № 4, с. 452-458.

Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. 1988. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. – Л., Гидрометеоиздат, 224 с.

Справочники и руководства. 1985. – Париж, Юнеско, МОК/ВМО, № 15, 12 с.

Хаустов А.П., Редина М.М. 2017. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах. – Геохимия, № 1, с. 57-67.

Шевченко В.П. 2006. Влияние аэрозолей на среду и морское осадкообразование в Арктике. – М., Наука, 226 с.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. 2007. – Oslo, AMAP, 87 p.

Duce R.A., Tindale N.W. 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. – Limnology and Oceanography, pp. 1715-1726.

Gogou A.I., Apostolaki M., Stephanou E.G. 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash

chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. – J. Chromatography, vol. 799, pp. 215-231.

Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme. 2011. − Tromsø, Akvaplan-niva, 71 p.

Saliot A. 2009. Sources markers in aerosols, oceanic particles and sediments. – Eur. Phys. J. Conferences, No. 1, pp. 189-197.

Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R et al. 2004. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. – Mar. Pol. Bul., vol. 48, pp. 44-60.

Westervelt D.M., Moore R.H., Nenes A., Adams P.J. 2012. Effect of primary organic sea spray emissions on cloud condensation nuclei concentrations. – Atmos. Chem. Phys., vol. 12, pp. 89-101.

Wozniak A.S., Willoughby A.S., Gurganus S. C., Hatcher P.G. 2014. Distinguishing molecular characteristics of aerosol water soluble organic matter from the 2011 trans-North Atlantic US GEOTRACES cruise. – Atmos. Chem. Phys., vol. 14, pp. 8419-8434.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross Neil P.S., Dangerfiel J.S. 2015. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. – Organic Geoch., No. 89-90, pp. 80-116.

References

Demin A.P. 2017. Strukturnyye izmeneniya vodopotrebleniya i vodootvedeniya v basseyne r. Volgi [Structural changes in water consumption and wastewater disposal in the Volga river basin]. *V sb.: Vodnyye resursy: novyye vyzovy i puti resheniya* [In: Water resources: new challenges and solutions]. − Novocherkassk, pp. 556-561.

Zagryaznyayushchiye veshchestva v vodakh Volzhsko-Kaspiyskogo basseyna [Pollutants in the waters of the Volga−Caspian basin]. 2017. *Astrakhan',* 406 p.

Zakonnov V.V. Ilonakoplenie v sisteme vodokhranilishch volzhskogo kaskada [Ilocaccumulation in the reservoir system of the Volga cascade]. 2016. *Trydu Instituta vnytrennih vod* [Proceedings of the Institute of Biology of Inland Waters of the Russian Academy of Sciences]. Issue 75 (78), pp. 30-40.

Izrael U.A., Tciban A.B. 2009. *Antropogennaia Ekologiia okeana* [Anthropogenic ecology of the ocean]. Moscow, 532 p.

Kachestvo morskikh vod po gidrokhimicheskim pokazateliam. Ezhsegodnik 2014 [The quality of sea water in terms of hydrochemical indicators. Yearbook 2014]. 2015. Moscow, 156 p.

Kravchyshina M.D., Novigatsky A.N., Politova N.V. et al. 2013.. Issledovaniye biogennoy i abiogennoy chastey vzvesi reki Volgi v period vesennego polovod'ya

(may 2008 g.) [Investigation of the biogenic and abiogenic parts of the Volga River sediment during the spring flood (May 2008)]. *Vodnyye resursy – Water resources,* vol. 40, no. 2, pp.151-164.

Lisitzin A.P. 2014. Sovremennye predstavleniia ob osadkoobrazovanii v okeanakh i moriakh. Okean kak prirodnyi samopisec vzaimodeistviia geosfer zemli. [Modern concepts of sedimentation in the oceans and seas. The ocean as a natural recorder for the interaction of Earth's geospheres]. *Mirovoi ocean* [World ocean]. Moscow, vol. 2, pp. 331-571.

Lukashin V.N., Isaev A.B., Serova B.B., Nikolaeva G.G. 2002. Geokhimiia osadochnogo veshchestva i ego potoki v vostochnoi chasti ekvatorialnoi Atlantiki [Geochemistry of sedimentary matter and its flows in the eastern part of the equatorial Atlantic]. *Geokhimiia – Geochemistry*, no. 3, pp. 306-318.

Lutcarev S.V. 1986. Opredelenie organicheskogo ygleroda v morskikh donnykh otlozhseniiakh metodom sykhogo sozhseniia [Determination of organic carbon in marine bottom sediments by dry burning method]. *Okeanologiia – Oceanology*, vol. 26, no. 4, pp. 704-708.

Metodicheskie ykazaniia. Opredelenie zagriazniaushchikh veshchestv v probakh morskikh donnykh otlozhsenii. RD 52.10.556-95. [Methodical instructions. Determination of pollutants in samples of marine sediments. RD 52.10.556-95]. 1996. Saint-Petersburg, pp. 18-26.

Naidenko V.V. 2003. *Velikaia Volga na rubezhse tysiacheletii.* [The Great Volga at the turn of the millennium]. Nizhsnii Novgorod, 432 p.

Nemirovskaia I.A. 2012. Izmenchivost razlichnykh soedinenii v vode, vzdesi i osadkakh Volgi letom 2009 [Variability of various compounds in the water, suspended matter and sediments of the Volga in the summer of 2009]. *Vodnyye resursy − Water resources*, vol. 39, no. 5, pp. 533-545.

Nemirovskaia I.A. 2013. *Neft v okeane (zagriaznenie I prirodnye potoki)* [Oil in the ocean (pollution and natural flows)]. Moscow, 432 p.

Nemirovskaia I.A. 2017. Osadochnoe veshchestvo i organicheskie soedineniia v aerozoliach i v poverkhnostnykh vodakh na transatlanticheskom razreze [Sedimentary matter and organic compounds in aerosols and in surface waters in the transatlantic section]. *Geokhimiia − Geochemistry*, no. 4, pp. 344-357.

Nemirovskaia I.A., Boev A.G., Titova A.M., Torgynova N. I. 2017. Issledovanie r. Volgi v reise nauchno-issledovatelskogo sudna «Akademik Topchiev» [Research Volga in the voyage of the research vessel "Akademik Topchiev"]. *Vodnyye resursy − Water resources*, vol. 44, no. 2, pp. 342-345.

Opekunov A.U., Mitrofanova E.S., Sheinerman N.A. 2014. Osobennosti tekhnogennogo osadkonakopleniia v vodotokakh zentralnoi chasti Sankt-Peterburga [Features of man-made sedimentation in the watercourses of the central part of St. Petersburg]. *Biosfera − Biosphere*, vol. 6, no. 3, pp. 250-256.

Perechen rybokhoziaistvennykh normativov: predelno dopustimykh konzentrazii (PDK) i orientirovochno bezopasnykh urovnei vozdeistviia (OBUV) vrednykh veshchestv dlia vodnykh obektov, imeushchikh rybokhoziaistvennoe znachenie [The list of fishery standards: the maximum permissible concentration (MPC) and the roughly safe levels of exposure (OBUV) of hazardous substances for water bodies that are of fishery importance]. 1999. Moscow, 304 p.

Petrova V.N., Horoshko L.O. 2009. Soderzanie i sostav yglevodorodov v malieh rekah vostochnoi chasti Finskogo zaliva [The content and composition of polyaromatic hydrocarbons in small rivers in the catchment area of the eastern part of the Gulf of Finland]. *Vodnyye resursy − Water resources,* vol. 36, no. 4, pp. 452-458.

Spravochniki i rukovodstva. MOK/VMO [Directories and manuals. IOC / WMO]. 1985. Paris, no. 15, 12 p.

Rovinskiy F.A., Teplitskaya T.A., Alekseyeva T.A. 1988. *Fonovyy monitoring politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov* [Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons]. Leningrad, 224 p.

Khaustova A.P., Redina M.M. 2017. Geokhimicheskie marker na osnove sootnoshenii konzentrazii PAU v nefti i neftezagriaznennykh obektakh. [Geochemical markers on the basis of ratios of concentrations of SPI in oil and oil contaminated sites]. *Geokhimiia − Geochemistry*, no. 1, pp. 57-67.

Shevchenko V.P. 2006. *Vliyaniye aerozoley na sredu i morskoye osadkoobrazovaniye v Arktike* [Influence of aerosols on the environment and marine sedimentation in the Arctic]. Moscow, 226 p.

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. 2007. – Oslo, AMAP, 87 p.

Duce R.A., Tindale N.W. 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. – Limnology and Oceanography, pp. 1715-1726.

Gogou A.I., Apostolaki M., Stephanou E.G. 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. – J. Chromatography, vol. 799, pp. 215-231.

Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme. 2011. − Tromsø, Akvaplan-niva, 71 p.

Saliot A. 2009. Sources markers in aerosols, oceanic particles and sediments. – Eur. Phys. J. Conferences, No. 1, pp. 189-197.

Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R et al. 2004. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. – Mar. Pol. Bul., vol. 48, pp. 44-60.

Westervelt D.M., Moore R.H., Nenes A., Adams P.J. 2012. Effect of primary organic sea spray emissions on cloud condensation nuclei concentrations. – Atmos. Chem. Phys., vol. 12, pp. 89-101.

Wozniak A.S., Willoughby A.S., Gurganus S. C., Hatcher P.G. 2014. Distinguishing molecular characteristics of aerosol water soluble organic matter from the 2011 trans-North Atlantic US GEOTRACES cruise. – Atmos. Chem. Phys., vol. 14, pp. 8419-8434.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross Neil P.S., Dangerfiel J.S. 2015. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. – Organic Geoch., No. 89-90, pp. 80-116.

Статья поступила в редакцию: 26.10.2017 г. *После переработки: 14.01.2018 г.*