УДК 504.4.064.3:574.4

С.В.Качин, О.П.Калякина
Красноярский университет
В.Н.Лопатин, Л.А.Щур
НИИ экологии рыбохозяйственных водоемов и наземных биосистем при Красноярском университете
А.И.Рубайло, Н.И.Павленко
Институт химии и химической технологии СО РАН, г.Красноярск
А.Д.Апонасенко, Г.В.Макарская
Институт вычислительного моделирования СО РАН, г.Красноярск

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И АППАРАТУРЫ ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ (МОНИТОРИНГА) СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Разработан комплекс экспрессных оптических методов и аппаратуры, которые дают возможность измерять широкий класс гидробиологических, гидрофизических и гидрохимических характеристик водных объектов. Разработан оригинальный комплекс сорбционно-спектроскопических методик определения токсикантов в природных водах с использованием методов твердофазной спектроскопии (спектроскопия диффузного отражения, люминесцентная спектроскопия, твердофазная спектрофотометрия), атомно-спектроскопических (атомно-абсорбционная спектроскопия и атомно-эмиссионная спектроскопия с ICP), хроматографических (ионная хроматография) методов. На основе таких многопрофильных систем экспрессной оценки экологического состояния и функционирования экосистемы, качества поверхностных вод создано аналитическое, аппаратурное и информационное обеспечение мониторинга и контроля качества окружающей природной среды.

A system of express optical methods and test equipment, which enables a researcher to measure a broad class of hydrobiological, hydrophysical and hydrochemical parameters of water bodies, has been developed. The original set of sorption-spectroscopic techniques of the analysis of toxicants in natural water using solid phase spectroscopy methods (radiosity spectroscopy, luminescent spectroscopy, solid phase spectrophotometry), atomic spectroscopy (atomic absorption spectroscopy and ICP- atomic emission spectroscopy), chromatographic (ionic chromatography) methods was developed. On the basis of such versatile systems of express evaluation of ecological conditions and functioning of the ecosystem, evaluation of quality of surface water there was created the analytical, hardware and software support to monitor the environment.

В современных динамичных условиях антропогенного воздействия контроль должен своевременно охватывать значительные площади акваторий водных объектов по многочисленным параметрам, что практически невозможно при применении стандартных гидрофизических, гидрохимических и гидробиологических методов из-за их трудоемкости и малой оперативности.

В экологической гидробиологии все большее распространение получают биофизические методы исследования на основе изучения оптических, биолюминесцентных и флуоресцентных полей. Изучение физических процессов, являющихся отражением взаимодействия организмов между собой и окружающей их средой, требует создания специальных методов и аппаратуры с особыми параметрами пространственно-временно́го разрешения и чувствительности. На основе анализа экспериментальных оптических данных и теоретического обобщения практически воплощен ряд оригинальных оптических методов и приборов для интегральной оценки состояния водных экоси-

стем. Комплекс методов и аппаратуры позволяет проводить оперативное изучение особенностей функционирования звеньев водных экосистем и измерять гидробиологические, гидрофизические, гидрохимические показатели: биомассу фитопланктона и его фотосинтетическую активность, концентрации бактериопланктона, растворенного и адсорбированного органического вещества, размеры и массу взвешенных минеральных частиц, соотношение продукции и деструкции органического вещества.

Дифференциальный спектрофотометр предназначен для измерения первичных гидрооптических характеристик, дифференциальных спектров поглощения и рассеяния, интегральных индикатрис светорассеяния в спектральной области 400-800 нм. Чувствительность прибора – 0,0001 единиц оптической плотности.

Измерение флуоресценции растворов и взвесей различных веществ в видимой области спектра и изучение индукционных процессов изменения интенсивности флуоресценции во времени с помощью лабораторного флуориметра ЛФл-И позволяет оценивать коэффициенты фотосинтетической активности фитопланктона. Создан также зондирующий вариант прибора для регистрации вертикального распределения изучаемых параметров. Чувствительность прибора по хлорофиллу – 0,05 мг/м^3.

Хемилюминометром CL-3604 измерялись сверхслабые свечения биологической и физико-химической природы. Прибор имеет широкий спектр применения при регистрации кинетики хемилюминесцентных реакций биологических объектов, в частности для мониторинга функциональной активности клеток крови ихтиоценозов. Прибор допускает параллельное измерение до 36 образцов, состыкован с компьютером и имеет программное обеспечение, реализующее анализ кинетики хемилюминесцентных кривых по семи параметрам, статистическую обработку данных, хранение результатов. Время измерения одной кюветы – 0,1-10 с, время сканирования всех проб – 6 мин.

Разработаны синтезы сорбентов на основе силикагелей, химически модифицированных меркапто– и дисульфидными группами. Количество дисульфидных групп по данным элементного анализа составило 0,42 ммоль/г. Концентрация привитых к поверхности силикагеля SH-групп, определенная обратным тиолометрическим и йодометрическим титрованием, составила 0,87 ммоль/г.

Исследовано сорбционное выделение висмута (III), алюминия (III), никеля (II), кобальта (II), меди (II), цинка (II), кадмия (II), железа (III), свинца (II), хрома (III, VI). Показано, что в диапазоне pH = 2÷9 происходит групповое выделение и концентрирование ионов металлов из природных и техногенных вод, в том числе высокоминерализованных. Выделению цветных и тяжелых металлов не мешает солевой фон до 50 г/л. Коэффициенты распределения в этих условиях составляют $5 \cdot 10^4$-$1 \cdot 10^5$ см^3/г. В элюате содержание элементов может быть определено атомно-спектроскопическими и молекулярно-спектроскопическими методами. Для использования в комбинированных сорбционно-атомно-спектроскопических методах исследованы выпускаемые промышленностью хемосорбционные волокна ВИОН, содержащие карбоксильные и гидразидиновые группы, дополнительно модифицированные амидоксимными группами.

Разработаны конструкции малогабаритных концентрирующих патронов для использования сорбентов различной природы (гранулированных, волокнистых, химически модифицированных кремнеземов), которые позволяют проводить концентрирование токсикантов из вод в труднодоступных районах и доставлять патроны с сорбентами для анализа в специализированные лаборатории.

Разработан и апробирован на различных водоемах флуоресцентный метод оценки общей биомассы (или численности) бактериопланктона непосредственно в пробах воды природных водоемов с использованием оригинального флуориметра. Модифицирован спектрофотометрический метод определения растворенного и адсорбиро-

ванного органического вещества (РОВ и АОВ) по химическому потреблению кислорода (с использованием спектров поглощения света) в природных водах с возможностью оценки качественного изменения состава РОВ по флуоресцентным и оптическим параметрам. Разработан метод оценки размеров и площади граничной поверхности взвешенных минеральных частиц по интегральной индикатрисе светорассеяния и усовершенствован метод определения содержания минеральной взвеси в природных водоемах по величине общего рассеяния света.

Проведен мониторинг гидробиологического режима и состояния Красноярского водохранилища, исследованы структурно-ценотические и функциональные характеристики различных трофических звеньев и влияния на них антропогенного загрязнения. В загрязненных участках водохранилища (повышенные индексы сапробности вод) в фитопланктонных сообществах отмечается увеличение доли мелкоклеточных видов. Как правило, уменьшаются и коэффициенты фотосинтетической активности (КФА). Показано, что мелкоклеточные виды водорослей имеют более высокие значения удельной первичной продукции в сравнении с крупными клетками и могут при меньшей их биомассе вносить значительный вклад в общее продуцирование органического вещества. Так, значения удельной первичной продукции (коэффициенты ассимиляции по углероду) в пробах, фильтрованных через фильтры 4,5 мкм, составляют 22-567 сут$^{-1}$, а в пробах, фильтрованных через газ № 72, 3-32 сут $^{-1}$. Соответственно средние значения за все сезоны исследований КФА в первой группе проб более чем в 1,5 раза меньше, чем во второй. В то же время доля света, приходящаяся на единицу концентрации хлорофилла (переменная флуоресценция), возрастает для этих фильтратов почти в 3 раза, а доля света, приходящаяся на единицу сырой биомассы, почти на порядок. Следствием увеличения доли света, используемой в реакциях фотосинтеза, на единицу концентрации хлорофилла является естественное увеличение суточного ассимиляционного числа (САЧ) и увеличение удельной продукции на единицу биомассы.

Выявлено, что содержание растворенного органического вещества и хлорофилла «а» в заливах превышает их содержание в самом водохранилище, а минеральная взвесь представлена более мелкими фракциями. Сорбционная способность взвеси изменялась в зависимости от ее размерных характеристик. Более мелкие частицы сорбировали большее количество органического вещества в сравнении с крупной взвесью, что подтверждает ведущую роль удельной поверхности во внутриводоемных процессах (продукционно-деструкционные процессы, самоочищение и др.).

Проведена оценка иммуногематологического статуса наиболее часто встречающихся видов (окунь, лещ, плотва, щука, сазан) рыб (функциональная активность фагоцитирующих клеток по данным хемилюминесцентного метода) водохранилища и его заливов в различные периоды физиологической активности ихтиоценозов: конец нерестового периода и через 1, 2 и 3 месяца после его окончания. На основании обследования 1900 особей рыб, каждая из которых охарактеризована по девяти параметрам, получены «нормы» люминолзависимых хемилюминограмм разных видов, возраста, пола и физиологического состояния рыб. Сформирована база данных по характеристикам рыб, что позволяет выполнить межгодовые сравнения для каждого исследованного вида рыб. Выявлена повторяемость закономерностей изменения функциональной активности фагоцитов рыб в разные годы по территориальному и сезонному признаку, свидетельствующие о зависимости состояния иммунного статуса рыб от абиотических и биотических факторов. Это подтверждает, что использованный в данном исследовании хемилюминесцентный метод оценки состояния системы иммуногенеза достаточно экспрессен и информативен для целей мониторинга.

Впервые проведена интегральная оценка качества питьевой воды на всех коммунальных водозаборах г.Красноярска. В перечень измеряемых ингредиентов вошел

почти полный набор неорганических, а также ряд органических экотоксикантов I и II классов опасности (СанПиН 2.1.4.1074-01. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества»). Показано, что основными загрязняющими химическими компонентами питьевой воды являются кремний, барий и хлороформ, относящиеся ко II классу опасности. Первые два поступают из речной воды (р.Енисей), последний образуется на стадии хлорирования воды. Из неорганических токсикантов I класса опасности зафиксирована ртуть в количестве 0,09-0,10 мкг/л при ПДК = 0,5 мкг/л. Из органических экотоксикантов I класса опасности в питьевой воде с концентрациями 0,70-1,80 нг/л (ПДК = 5 нг/л) обнаружен бенз(а)пирен.

Проведена оценка качества воды Енисея на содержание токсикантов I и II класса опасности от Красноярского водохранилища до Игарки, включая участки водопользования судами Енисейского речного пароходства. Вещества I класса опасности: бериллий, таллий, линдан (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, γ-изомер) – в воде не обнаружены. Чувствительность применяемых методов менее 0,05 ПДК. Зафиксированные значения содержания ртути находятся на уровне 0,06-0,1 ПДК, при этом наблюдается тенденция увеличения содержания ртути в воде вниз по течению реки. Бенз(а)пирен зафиксирован практически во всех пробах воды на протяжении всего периода исследований. Его содержание в воде колеблется от 1,1 до 2,5 нг/л. Таким образом, из элементов I класса опасности наиболее критическим показателем качества воды в р.Енисей является бенз(а)пирен. Наблюдается также тенденция увеличения в воде концентраций токсикантов II класса опасности: алюминия, бария, лития, мышьяка, свинца, сурьмы, молибдена.

Выводы

1. Разработан комплекс оригинальных экспрессных оптических методов и аппаратуры, которые дают возможность измерять широкий класс гидробиологических, гидрофизических и гидрохимических характеристик водных объектов. Система таких методов и аппаратуры служит основой экспрессного экологического мониторинга, предварительной оценки общей экологической ситуации на водоемах с большими акваториями.

2. Предложен оригинальный комплекс сорбционно-спектроскопических методик определения содержания тяжелых и токсичных металлов в природных водах.

3. Проведен экологический мониторинг р.Енисей и Красноярского водохранилища.

4. Обоснованы рекомендации Енисейскому пароходству по исключению из перечня участков, используемых как источники хозяйственного и питьевого водоснабжения судов, наиболее загрязненных участков р.Енисей; уточнены виды, содержание и периодичность проведения анализов при контроле качества питьевой воды перед поступлением ее в распределительную водопроводную сеть, а также перечень мероприятий, позволяющих улучшить качество питьевой воды.