УДК [581.192.7:581.52]: [581.183:581.184.9]

Основные тенденции изменения гидрохимических показателей водной экосистемы Кольского залива (2000-2011 годы)

С.И. Овчинникова, Т.А. Широкая, О.И. Пашкина

Биологический факультет МГТУ, кафедра биохимии

Аннотация. В статье представлены результаты гидрохимического мониторинга водной экосистемы Кольского залива за период 2000-2011 гг. Проанализированы данные по изменению содержания нитритного, нитратного, аммонийного азота, фосфатов, кремния, ионов железа в водах Кольского залива. Использованы современные методы анализа. Рассмотрены основные тенденции изменения данных гидрохимических показателей в зависимости от сезона и других факторов.

Abstract. The results of hydrochemical monitoring of the aquatic ecosystem of the Kola Bay have been presented in the paper. The data of changing content of nitrite, nitrate, ammonium nitrogen, phosphates, ions of iron, silicon have been discussed. Contemporary methods of analysis have been used. The main tendencies of changing these hydrochemical parameters depending on different factors have been analysed.

Ключевые слова: нитритный, нитратный, аммонийный азот, фосфаты, кремний, ионы железа, сезонная динамика **Key words:** nitrite, nitrate, ammonium nitrogen, phosphates, silicon, ions of iron, seasonal dynamics

1. Введение

На кафедре биохимии МГТУ проведены гидрохимические исследования вод Кольского залива в период 2000-2011~гг.

Рассмотрены основные тенденции изменения гидрохимических показателей в зависимости от сезона, места отбора проб и других факторов. Авторами проанализированы данные по изменению содержания нитритного, нитратного, аммонийного азота, фосфатов, кремния, ионов железа для трех районов вод Кольского залива.

Содержание биогенных веществ является важным показателем качества воды водоема и влияет на состояние его биоты и степень трофности. Режим биогенных соединений подвержен закономерной внутригодовой изменчивости, согласуясь с динамикой фитопланктона.

Цель настоящей работы – определение основных тенденций изменения содержания нитритного, нитратного, аммонийного азота, фосфатов, кремния, ионов железа в водах Кольского залива в зависимости от сезона и других факторов.

2. Анализ динамик содержания нитратного азота

Азот содержится в морской воде в форме неорганических и органических соединений. Для большинства водорослей лучшими источниками азота служат неорганические соединения, которые в морской воде представлены нитритными, нитратными и аммонийными ионами.

В морской воде в течение большей части года преобладают нитратные формы азота, причем их количество обычно колеблется в пределах от 0.2 до 0.4 мг/л.

Поглощение азота из воды в форме минеральных соединений происходит главным образом в процессе фотосинтеза. Фитопланктоном при вегетации наиболее эффективно ассимилируется азот нитратов; концентрация его в морской среде намного превосходит концентрации других минеральных соединений азота – ионов аммония и нитритов. Несмотря на то что аммоний и нитриты при ассимиляции для фитопланктона энергетически более выгодны, они обеспечивают более слабый рост клеток, чем нитраты.

Концентрация нитратов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. Весеннее развитие фитопланктона приводит к уменьшению содержания нитратов в поверхностном слое.

В течение года наименьшая концентрация нитратного азота в исследованных точках отмечена для весенне-летнего периода, что связано с ассимиляцией макрофитами в прибрежной зоне залива, особенно в районе поселка Белокаменка. Распределение величин показателя по районам исследования в данный период было следующим: Белокаменка – 15,8-24,3 мкг/л; Абрам-Мыс – 51,3-75,1 мкг/л; район нового моста – 59,2-85,3 мкг/л (рис. 1). Для районов Абрам-Мыса и нового моста полученные

концентрации нитратов, в сравнении с данными научной литературы (Овчинникова и др., 2010), несколько выше, что можно объяснить влиянием поступающих неочищенных сточных вод.

Для осеннего периода для трех районов по сравнению с весенне-летним периодом было отмечено повышение содержания нитратов: Белокаменка $-44.3\pm1.8\,$ мкг/л, Абрам-Мыс $-76.6\pm5.5\,$ мкг/л, новый мост $-85.5\pm8.5\,$ мкг/л, что связанно со спадом интенсивности продукционных процессов и деструкцией органического вещества. Максимальные концентрации нитратного азота отмечены в зимний период и составили для района Белокаменки $-87.6\pm7.3\,$ мкг/л, Абрам-Мыса $-131.5\pm16.4\,$ мкг/л, нового моста $-103.7\pm11.9\,$ мкг/л, так как зимой при минимальном потреблении азота происходит разложение органических веществ и переход азота из органических форм в минеральные.

Сезонная изменчивость показателя составила для воды в районе Белокаменки 70 %, Абрам-Мыса – 40 %, нового моста – 20 %.

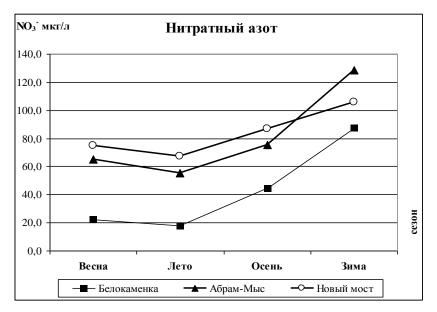


Рис. 1. Сезонное распределение содержания нитратного азота в воде Кольского залива

Средние величины содержания нитратного азота за весь период исследования в водах залива были следующими: новый мост -83.2 ± 7.1 мкг/л; Абрам-Мыс -82.4 ± 7.9 мкг/л; Белокаменка -42.9 ± 2.6 мкг/л.

Полученные данные отражают повышенные концентрации нитратов (хотя и ниже общепринятых рыбохозяйственных ПДК) в районах Абрам-Мыса и нового моста, что может быть связано с влиянием речного стока, а также антропогенным воздействием неочищенных промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод в этих районах.

3. Анализ динамик содержания нитритов

Режим нитритов определяется продуктивностью района и интенсивностью процессов нитрификации. Нитриты, как правило, присутствуют в воде в меньшем количестве, чем нитраты; их содержание редко поднимается выше 0,03 мг/л, чаще оно держится на уровне 0,003 мг/л.

Относительно низкое содержание нитритов связано с тем, что в поверхностных слоях действует термодинамическая тенденция к превращению всех форм связанного азота в нитраты.

Максимальные концентрации для нитритов выявлены в осенний период (Белокаменка — 2.37 ± 0.16 мкг/л, Абрам-Мыс — 5.38 ± 0.09 мкг/л, новый мост — 4.97 ± 0.17 мкг/л), что свидетельствует об интенсивных окислительных процессах органических веществ (рис. 2). Весной и летом с развитием фитопланктона содержание нитритного азота снижается: до 1.60 ± 0.12 мкг/л, 4.60 ± 0.32 мкг/л и 4.10 ± 0.31 мкг/л соответственно, для данных районов. Наименьшая сезонная изменчивость по показателю отмечена для района нового моста.

Минимальное содержание зафиксировано зимой, когда нитриты полностью окисляются: Белокаменка -0.58 ± 0.02 мкг/л, Абрам-Мыс -3.78 ± 0.24 мкг/л и новый мост -3.47 ± 0.21 мкг/л.

Наиболее высокие концентрации нитритов отмечены для района Абрам-Мыса. Наличие в воде нитритов в значительном количестве свидетельствует об интенсивности окислительных процессов в результате активной деятельности микроорганизмов и может использоваться в качестве косвенного

критерия загрязнения. Увеличение концентрации в поверхностном слое связано с поступлением нитритов из донных осадков, придонного слоя, где происходит накопление органических остатков, подвергающихся окислению. Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления NO_2^- в NO_3^- , что свидетельствует о загрязнении водного объекта, то есть является важным санитарным показателем.

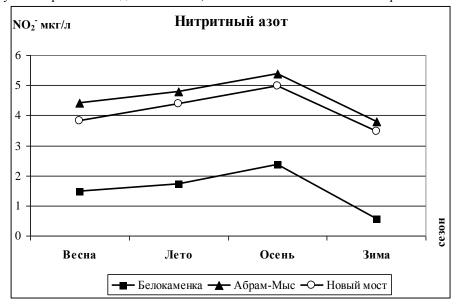


Рис. 2. Сезонное распределение содержания нитритного азота в воде Кольского залива

4. Анализ динамик содержания аммонийного азота

Аммонийный азот встречается в концентрациях не более 30,0 мкг/л, а в прибрежье его содержание может возрастать до 200,0 мкг/л и более (рис. 3).

При наличии в среде различных соединений азота первым поглощается азот в форме аммонийных соединений. Ассимиляция аммонийного азота зависит от фотосинтеза, который обеспечивает необходимую для этого процесса энергию и не происходит, или идет очень слабо в темноте. Аммонийный азот используется непосредственно для синтеза аминокислот путем трансаминирования, в то время как нитраты и нитриты должны быть предварительно восстановлены.

Сезонный ход значений аммонийного азота наиболее отчетливым был для района Белокаменки, где диапазон изменений показателя составил от 26,2-53,1 мкг/л в осенне-зимний период до 11,3-23,8 мкг/л — в весенне-летний. Подобное сезонное распределение и количественное содержание аммонийного азота в этом районе характерны и для Баренцева моря.

Максимальные концентрации были отмечены в районе Белокаменки осенью и зимой, что связано с процессами минерализации органического вещества, образовавшегося в результате процесса фотосинтеза. Кроме того, распределение аммонийного азота по вертикали здесь в значительной степени характеризуется более или менее выраженной однородностью.

Содержание аммонийного азота варьировалось в осенне-зимний период для района Абрам-Мыса от 142,5 до 303,0 мкг/л, в весенне-летний – от 175,0 до 224,0 мкг/л.

Наиболее высокие концентрации аммонийного азота, превышающие ПДК, за период исследований отмечены для района нового моста, что связано с расположением здесь источников сброса неочищенных промышленных и хозяйственно-бытовых стоков, большинство из которых находится в южной части залива. При этом в районе нового моста сезонная изменчивость была слабо выраженной, и изменение содержания аммонийного азота составило: от 380,0-640,0 мкг/л в осенне-зимний период до 321,3-510,1 мкг/л в весенне-летний.

Показано, что повышенная концентрация ионов аммония может быть использована в качестве индикаторного показателя, отражающего ухудшение санитарного состояния водного объекта, процесса загрязнения поверхностных и подземных вод, в первую очередь, бытовыми и сельскохозяйственными стоками.

Проведенные гидрохимические исследования показали, что содержание аммонийного азота убывает от кутовой части залива к открытой для каждого сезона.

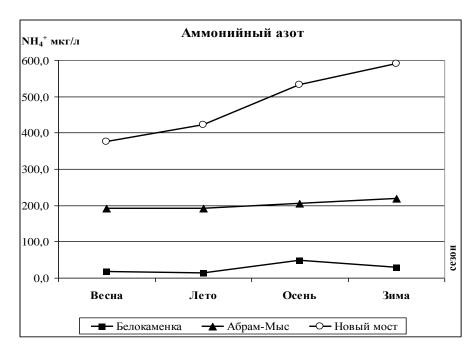


Рис. 3. Сезонное распределение содержания аммонийного азота в воде Кольского залива

5. Анализ динамик содержания фосфатов

Фосфор находится в морской воде в трех основных формах: в составе растворенных неорганических соединений, в составе растворенных органических веществ и во взвешенных частицах. Наиболее существенным источником неорганического фосфора для водорослей служит ортофосфат. Поглощенный фосфор входит в состав структурных компонентов клетки и частично находится в постоянном обороте, участвуя в энергетических процессах организма.

Содержание соединений фосфора подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ.

Динамика содержания фосфатов в районе Белокаменки, как и в поверхностном слое моря, носит четко выраженный характер, складывающийся под влиянием сезонности вегетативных процессов и гидрологических факторов (конвективное перемешивание, циркуляция водных масс во фронтальных зонах и т.д.) (рис. 4). Минимальное содержание фосфатов отмечено в весенне-летний период, когда начинается интенсивный расход фосфатов в процессе фотосинтеза. Для районов Абрам-Мыса и нового моста сезонный ход фосфатов является менее выраженным и характеризуется постепенным увеличением показателя от весны к зимнему периоду.

В весенне-летний период распределение средних величин показателя по районам исследования было следующим: Белокаменка — 11.1 ± 0.6 мкг/л, Абрам-Мыс — 42.7 ± 2.2 мкг/л, новый мост — 64.1 ± 3.1 мкг/л. Летние концентрации минеральной формы фосфора в районе Белокаменки составили около 25 % его зимних запасов.

В осенне-зимний период для всех районов наблюдается максимальное содержание фосфатов в водной толще, связанное с минерализацией органического вещества и вертикальным перемешиванием, выравнивающим концентрации фосфатов по всей толще. В данный период исследования средняя концентрация фосфатов для района Белокаменки составила 25.9 ± 1.4 мкг/л, Абрам-Мыса – 60.3 ± 3.1 мкг/л, нового моста – 68.9 ± 4.6 мкг/л. Зимой наблюдается максимальное содержание фосфатов, поскольку вынос из подстилающих слоев происходит интенсивно, а потребление фосфатов фитоценозом в это время незначительно, т.к. ограничено световыми условиями и температурой воды.

Также значительную роль в увеличении концентрации неорганического фосфора имеет бактериальное разложение отмершего органического вещества. Сезонный ход фосфатов в целом совпадает с ходом нитратного азота, что обусловлено параллельным потреблением этих элементов планктоном. Так же, как и для азота, обмен фосфора между его неорганическими формами, с одной стороны, и живыми организмами, с другой, является основным фактором, определяющим его концентрации. Обмен осуществляется при двух противоположно направленных процессах – фотосинтезе и разложении органического вещества. Минерализация фосфорорганических соединений протекает быстрее за счет особенностей их строения по сравнению с азотсодержащими.

Наиболее высокое среднегодовое содержание фосфатов отмечено в районе нового моста, что объясняется влиянием речного стока, а также антропогенным воздействием неочищенных промышленных и хозбытовых сточных вод городов Мурманск и Кола. В данном случае в качестве источника фосфатов могут выступать детергенты, содержащие полифосфаты.

Сезонная изменчивость данного показателя составила для вод в районе Белокаменки — 60 %, Абрам-Мыса — 30 %, нового моста — менее 10 %. В районе нового моста сглаживание разницы в содержании фосфатов в осенне-зимний и весенне-летний период связано с тем, что их потребление в процессе фотосинтеза вследствие низкой активности фитопланктона компенсируется увеличением поступления фосфатов с речным стоком и сточными водами.

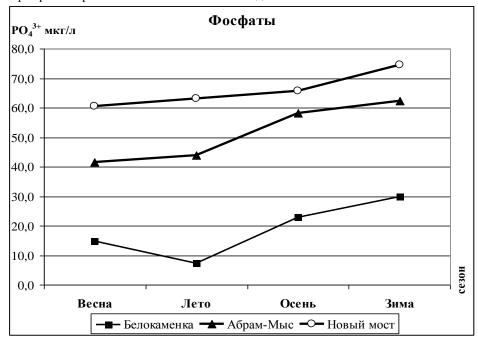


Рис. 4. Сезонное распределение содержания фосфатов в воде Кольского залива

Пространственное распределение содержания фосфатов по акватории залива за период исследования по районам было следующим: в районе бухты Белокаменка – 18.9 ± 1.2 мг/л; Абрам-Мыса – 51.5 ± 2.4 мкг/л; нового моста – 66.5 ± 3.6 мкг/л.

6. Анализ динамик содержания кремния

Кремний является постоянным компонентом химического состава природных вод. Этому способствует повсеместная, в отличие от других компонентов, распространенность соединений кремния в горных породах. Однако из-за очень низкой растворимости силикатных минералов, а также в связи с тем, что кремниевокислые соли потребляются некоторыми группами организмов, содержание кремния в поверхностных водах суши невелико. Биологическая роль кремния в океане сводится главным образом к тому, что он наряду с кальцием и магнием входит в состав скелетных образований морских организмов.

Кремний, наряду с фосфатами и нитратами, считают фактором, лимитирующим величину первичной продукции фитопланктона в Баренцевом море. Кремний в воде находится в форме силикат-ионов.

Наиболее высокое содержание кремния отмечено в районе нового моста (1,6-2,0 мг/л), что обусловлено значительным влиянием здесь речного стока, который в прибрежных районах является основным источником кремния (рис. 5). Поэтому пространственное распределение данного элемента зачастую совпадает с распределением распресненных водных масс. По направлению к открытой части залива при уменьшении влияния речного стока содержание кремния понижается до 0,4-0,8 мг/л.

Полученные данные по содержанию кремния в исследованных пробах воды отражают выраженный сезонный характер его распределения в заливе для районов Белокаменки и Абрам-Мыса.

Максимальные концентрации в течение года по районам исследования отмечены для осенне-зимнего периода: Белокаменка -0.83 ± 0.11 мг/л, Абрам-Мыс -1.58 ± 0.17 мг/л, новый мост -1.78 ± 0.25 мг/л.

Сезонные изменения содержания кремния, таким образом, характеризуются уменьшением его концентрации в вегетационный период и возрастанием, с прекращением ассимиляции, в осенний и зимний период.

В ходе весенне-летней вегетации фитопланктона наблюдается снижение содержания кремния в воде: Белокаменка -0.40 ± 0.14 мг/л, Абрам-Мыс -1.1 ± 0.2 мг/л, новый мост -1.81 ± 0.12 мг/л.

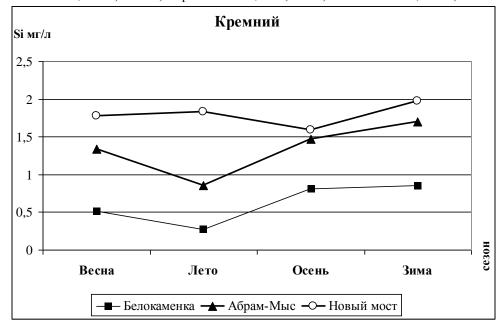


Рис. 5. Сезонное распределение содержания кремния в воде Кольского залива

Наибольшая сезонная изменчивость наблюдалась в районе Белокаменки, где в весенне-летний период снижение концентрации кремния по сравнению с осенью и зимой составило более 50 %, для Абрам-мыса — 30 %. Для района нового моста сезонная изменчивость незначительна, что можно объяснить существенным влиянием речных вод и низкой активностью фитопланктона. В целом по акватории залива отмечено снижение концентрации кремния от его кутовой части к открытой.

7. Анализ динамик содержания ионов железа

Концентрация ионов железа определяется геологическим строением, гидрологическими условиями бассейна, а также комплексом физико-химических и биохимических факторов (рН, окислительно-восстановительный потенциал; содержание кислорода, углекислоты, сероводорода, других минеральных компонентов; наличие органических веществ с высокой комплексообразующей способностью, в том числе гумусовых веществ; содержание и состав микрофлоры).

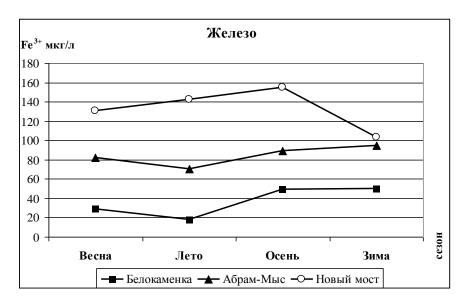


Рис. 6. Сезонное распределение содержания ионов железа в воде Кольского залива

Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоеме.

В результате химического и биохимического (при участии железобактерий) окисления Fe(II) переходит в Fe(III), который, гидролизуясь, выпадает в осадок в виде $Fe(OH)_3$. Как для Fe(II), так и для Fe(III) характерна склонность к образованию гидроксокомплексов. В ионной форме мигрирует главным образом Fe(II), а Fe(III) в отсутствии комплексообразующих веществ не может в значительных количествах находиться в растворенном состоянии.

Концентрация железа в воде тесно коррелирует с содержанием в ней углекислоты: в кислой среде растворимость соединений железа увеличивается, а в щелочной – уменьшается.

Соединения железа поступают в поверхностные воды за счет процессов химического выветривания горных пород. Значительные его количества поступают в водоемы с подземным стоком, с производственными и сельскохозяйственными сточными водами и др.

Кроме того, источником данного металла могут быть атмосферные аэрозоли над акваторией залива, в составе которых концентрация железа, имеющего преимущественно терригенное происхождение, может достигать до $1300 \, \text{hr/m}^3$.

Сезонные изменения содержания железа характеризуются для районов Белокаменки и Абрам-Мыса уменьшением в весенне-летний период (от 14,8-30,7 до 65,4-85,6 мкг/л) и возрастанием, с прекращением ассимиляции, в осенне-зимний период (от 40,4-55,4 до 82,4-97,5 мкг/л) (рис. 6). Для района нового моста выявлена обратная тенденция, обусловленная значительным влиянием речного стока и, вероятно, антропогенного фактора.

Согласно проведенным исследованиям содержание железа в водах Кольского залива характеризуется превышением общепринятой рыбохозяйственной ПДК (50 мкг/л) по данному показателю, за исключением района Белокаменки, где оно варьировало в пределах от 29,2-32,1 до 14,8-55,4 мкг/л. Среднегодовое содержание железа в районе Абрам-Мыса за период исследования составило 84,1 мкг/л, превышая ПДК в два раза.

Наибольшее содержание железа, характеризующееся превышением общепринятой рыбохозяйственной ПДК в 3-6 раз, отмечено для районов нового моста (132,9 мкг/л), что может быть связано с влиянием речного стока, а также антропогенным воздействием неочищенных промышленных, хозяйственно-бытовых сточных вод и сельскохозяйственных стоков в этих районах.

Среднегодовое содержание железа по акватории залива за рассмотренный период изменялось от 34,0-85,7 до 124,6-141,5 мкг/л, уменьшаясь от его кутовой части к открытой.

8. Заключение

Таким образом, авторами проведена оценка экологического состояния акватории Кольского залива в условиях антропогенного загрязнения на основе изучения гидрохимических показателей (биогенные вещества и др.) (*Овчинникова и др.*, 2011). Сравнительный анализ гидрохимических показателей состояния водных масс Кольского залива позволил выявить районы, подвергающиеся наибольшей антропогенной нагрузке: район нового моста и район Абрам-Мыса, относящиеся к южному колену залива.

В наиболее загрязненных районах отмечено нарушение пространственно-временного распределения гидрохимических параметров, превышение предельно допустимого уровня по рыбохозяйственным нормативам в отношении содержания аммонийного азота, железа.

Литература

- **Овчинникова С.И., Широкая Т.А., Похольченко Л.А., Михнюк О.В., Смирнова Е.Б., Тимакова Л.И.** Биохимические и гидрохимические исследования водных экосистем Северного бассейна. *Мурманск, МГТУ*, 168 с., 2010.
- **Овчинникова С.И., Широкая Т.А., Михнюк О.В., Панова Н.А.** Гидрохимические исследования вод Кольского залива. *Рыбное хозяйство*, № 4, с.39-41, 2011.