

С.П. Беляев, Л.А. Ласточкина, Г.М. Хомушку, Н.И. Сизов,
И.В. Семенова, Т.Б. Мамченко

КОМПЛЕКСНОЕ ОПЕРАТИВНОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДЫ РЕКИ ВОЛГИ

Описаны экспресс-методики пробоотбора, пробоподготовки и хроматографического анализа проб воды применительно к полевым условиям измерений. Приведены результаты маршрутных измерений в пробах воды р. Волги основных приоритетных органических загрязняющих веществ: хлорорганических пестицидов, альдегидов и кетонов, фенолов и нефтепродуктов. Выполнено определение основных гидрохимических показателей воды и сделана оценка их качества.

Измерение содержания загрязняющих веществ (ЗВ) в воде рек и водоемов необходимо для решения многих научных и практических задач. В настоящее время систематический контроль за степенью загрязненности водных объектов ведется Общегосударственной системой наблюдения и контроля (ОГСНК) на стационарных постах, расположенных в местах с наибольшей антропогенной нагрузкой, а также рядом ведомственных лабораторий. Для получения более полной информации о степени загрязнения водных объектов ЗВ и оценке их экологического состояния большой интерес представляют результаты измерений, полученные непосредственно во время маршрутного обследования объекта.

Комплексное изучение качества воды р. Волги было проведено НПО <Тайфун> в ходе рейса Москва – Нижний Новгород – Тверь – Москва в период с 28 июня по 8 июля 1993 г. Следует отметить, что водный режим во время проведения данной экспедиции характеризуется как переходный от весеннего половодья к летней межени, на который накладывается дождевой паводок, что обусловило высокий уровень воды в реке и привело к заметному снижению минерализации и, возможно, к снижению антропогенных загрязнений.



Рис. 1. Места отбора проб

Было проанализировано 24 пробы воды, отобранные в местах с различной антропогенной нагрузкой (рис. 1). Проводился анализ проб воды на содержание хлорорганических пестицидов, альдегидов и кетонов по методикам, разработанным в НПО <Тайфун>, и ряда гидрохимических показателей воды по методикам, принятым в системе ОГСНК [1], а также содержание суммы нефтепродуктов по методикам, усовершенствованным в НПО <Тайфун> [2]. Программа иссле-

дования предусматривала также экспресс-анализ проб воздуха на содержание фенолов, альдегидов и кетонов.

Оперативное получение информации достигалось за счет применения специально разработанных экспресс-методик анализа проб воды с использованием быстродействующей хроматографической аппаратуры – переносного газового хроматографа.

1. Аппаратура и техника эксперимента

Для экспресс-анализа органических ЗВ в сложных по составу объектах в НПО <Тайфун> впервые разработан ряд методик, в основу которых положено предварительное экспресс-концентрирование пробы (сорбция на патронах с химически модифицированным силикагелем, экстракция), обеспечивающее селективное концентрирование анализируемого класса ЗВ и последующий анализ с использованием переносного отечественного газового хроматографа ЭХО-М с детектором электронного захвата. Специфика конструкции хроматографа (поликapiлллярная колонка, содержащая около тысячи капилляров с внутренним диаметром одного капилляра ~ 40 мкм и длиной ~ 120 мм, с нанесенной на их поверхность неподвижной фазой SE-30) обеспечивает эффективное экспресс-разделение сложных по составу смесей в течение 1 – 2 мин. Идентификацию индивидуальных соединений проводили по временам удерживания. Содержание ЗВ в пробе определяли с помощью градуировочных графиков, построенных по стандартным растворам.

Для анализа проб в полевых условиях, во время экспедиции, использован также разработанный в НПО <Тайфун> комплекс аппаратуры, включающий приспособление для прокачки проб воды через патроны с сорбентом, полевой микроэкстрактор, комплекс приспособлений для хранения и транспортировки ампул с необходимыми реактивами. Использование этой аппаратуры позволило свести к минимуму число необходимых аналитических операций и максимально автоматизировать их. Время, затрачиваемое на пробоподготовку, составляет не более 15 мин.

Для анализа ряда ЗВ использовали оптические методы (УФ- и ИК- спектроскопию). В этом случае для повышения селективности методики проводили либо специфическую предварительную дериватизацию пробы (в случае определения фенолов), либо предварительную очистку пробы методом колоночной хроматографии (в случае нефтепродуктов).

Измерение pH и концентрации нитрат-ионов проводили с использованием иономера <Prazitronic>. Определение концентрации NH_4^+ , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , SiO_2 также проводили во время экспедиции фотометрическим методом с использованием спектрофотометра <Spekol-11>.

Отбор проб воды проводился с помощью автоматического батометра как с поверхности (глубина 5 – 20 см), так и из придонного слоя воды.

2. Определение хлорорганических пестицидов в воде

В настоящее время применение пестицидов – химических средств защиты растений и животных – сохраняется на высоком уровне и составляет норму до 50 граммов на гектар почвы [3]. Из известных классов пестицидов преимущественно используются, благодаря их высокой эффективности, хлорорганические пестициды (ХОП), среди которых наиболее распространены инсектициды ДДТ (которые в настоящее время не применяются) и гексахлоран (смесь изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ)). Одним из основных источников попадания пестицидов в воду является поверхностный сток с водосбора, особенно в период половодья и выпадения дождей. Коэффициент стока ХОП, по данным экспериментальных измерений, составляет десятые доли процента [3]. Период полураспада большинства ХОП – около 1,5 года, а в случае ДДТ составляет 15 – 20 лет. Следовательно, большая часть произведенных к середине 80-х годов 3,10⁶ тонн ДДТ еще циркулирует в окружающей среде в неизменном виде или в не менее опасной форме метаболитов, одним из которых является гексахлорбензол (ГХБ) [4].

Значения ПДК_в в воде для ХОП составляют (мг/л): α - и γ -ГХЦГ – 0,02; ГХБ – 0,05; ДДТ – 0,1 [6].

Для измерения концентрации ХОП (ДДТ, ГХЦГ, ГХБ) в воде использована экспресс-методика, основанная на предварительном концентрировании ХОП на патронах диapak C_{16} , последующем элюировании сконцентрированных соединений с сорбента гексаном и анализе элюата с использованием переносного газового хроматографа. Условия хроматографического анализа следующие: температурный режим 175°, время записи 100 с.

Таблица 1

Концентрация ХОП в пробах воды

№ точек	Дата, время	Расстояние от Москвы, км	Ориентиры места	Концентрация ХОП, мг/л				Вода
				-ГХЦГ	ГХБ	-ГХЦГ	ДДТ	
1	28.06 20.30	18	Клязьминское водохранилище, Пироговский рукав	н.о.*	н.о.	н.о.	н.о.	Поверхностная
2	29.06 08.05	125	г. Дубна, на траверсе	0,010	0,007	0,010	0,019	->-
11	30.06 07.00	470	г. Ярославль, техн. причал	0,008	0,024	0,029	0,055	Придонная
12	30.06 09.30	482	г. Ярославль, на рейде	н.о.	0,026	н.о.	0,030	Поверхностная
5	30.06 17.00	555	г. Кострома, на пристани	0,008	0,035	н.о.	0,072	->-
7	01.07 11.00	830	г. Балахна, в центре пристани	0,010	0,009	н.о.	0,050	->-
8	01.07 13.30	861	г. Нижний Новгород, р. Волга	н.о.	н.о.	н.о.	0,009	Придонная
9	02.07 10.00	861	г. Нижний Новгород, р. Ока	н.о.	0,034	н.о.	0,110	Поверхностная
10	02.07 19.15	861	г. Нижний Новгород, напротив стрелки, р. Волга	0,008	н.о.	н.о.	0,047	->-
4	04.07 23.15	368	г. Рыбинск, выше шлюзов	0,009	0,024	0,009	0,094	->-
14	06.07 10.00	233	г. Тверь, в 30 м от берега	н.о.	0,018	0,020	0,054	Придонная
15	06.07	233	г. Тверь, на середине р. Волги	0,009	0,015	0,020	0,048	Поверхностная

* Н.о. – не обнаружено, т.е. содержание ХОП ниже предела обнаружения.

Предел обнаружения ХОП в детекторе составляет 30 пг, а в пробе воды объемом 450 мл – $1,1 \cdot 10^{-4}$ мг/л, что значительно ниже уровня ПДК.

Результаты измерения концентрации ХОП в воде (поверхностные воды) показаны в табл. 1. Из таблицы видно, что концентрации в пробах воды для α -ГХЦГ и ГХБ во всех случаях не превышают уровень ПДК. Для γ -ГХЦГ (линдана) в г. Ярославле (придонная вода) и в г. Твери получены значения концентрации на уровне ПДК. Значительные превышения над уровнем ПДК для ДДТ получены в пробах воды Нижнего Новгорода, Рыбинска, Ярославля, Костромы и в воде р. Оки. Объяснить повышенное содержание ДДТ в воде можно более долгим временем жизни ДДТ в природной среде. Максимально наблюдаемое значение концентрации ДДТ – 0,110 мг/л (~ 6 ПДК) для пробы воды р. Оки (район Нижнего Новгорода) кроме того, вероятно, связано с большей площадью водосбора в этом районе.

3. Определение формальдегида и ацетальдегида в воде и в воздухе

Альдегиды и кетоны – одни из наиболее распространенных загрязняющих веществ. Они являются обычными составными частями выхлопных газов автомобилей, выбросов котельных, а также промежуточными продуктами, используемыми в производстве пластмасс, синтетических волокон и т.д. В районах размещения предприятий нефтяной и газовой промышленности альдегиды и кетоны в результате химических и фотохимических реакций в больших количествах образуются из различных углеводородов [5]. Многие из этих соединений характеризуются достаточно высокой токсичностью. Наиболее токсичны формальдегид и ацетальдегид [6]. ПДК_в для воды составляют 0,01 (формальдегид) и 0,2 мг/л (ацетальдегид).

В НПО <Тайфун> разработана полевая экспресс-методика определения альдегидов и кетонов в воде и в воздухе в виде их 2,4-динитрофенилгидразонов с использованием переносного газового хроматографа.

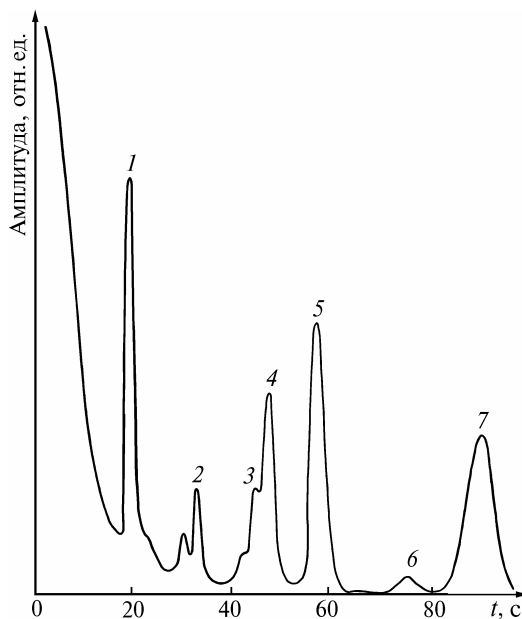


Рис. 2. Хроматограмма смеси гидразонов альдегидов и кетонов. Хроматограф <Эхо>: 1 – формальдегид; 2 – ацетальдегид; 3 – ацетон; 4 – пропионовый альдегид; 5 – изомасляный альдегид; 6 – изовалериановый альдегид; 7 – кротоновый альдегид

Определение формальдегида и ацетальдегида в воздухе проводили после их предварительного хемосорбционного концентрирования на патронах диапаксилагель, импрегнированных насыщенным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в ацетонитриле. Воздух прокачивали через патрон со скоростью 1 л/мин в течение 10 – 20 мин. После отбора элюировали образовавшиеся гидразоны альдегидов 5-ю мл ацетонитрила и анализировали органическую фазу на газовом хроматографе ЭХО-М.

При анализе проб воды к 100 мл пробы добавляли из ампулы раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М НСl и проводили экстракцию гидразонов 2-мя мл толуола. Экстракт хроматографировали (рис. 2).

Условия хроматографического анализа: температурный режим – 175 °С, время записи – 50 с. Предел обнаружения составляет 25 – 50 пг в детекторе, а в пробе воды объемом 100 мл – $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л для формальдегида и ацетальдегида соответственно, что значительно ниже уровня ПДК.

Результаты определения содержания формальдегида и ацетальдегида приведены в табл. 2. Превышение уровня ПДК (в 1,2 – 2 раза) зафиксировано для формальдегида примерно в половине из отобранных проб воды, наибольшая концентрация – 0,025 мг/л – в районе г. Ярославля. При этом содержание формальдегида в придонной воде было несколько выше, чем в поверхностной. Вероятно, одним из источников поступления может быть деструкция органических ЗВ, накапливаемых в донных отложениях. Содержание ацетальдегида во всех случаях не превышало ПДК.

Данные по содержанию формальдегида в воздухе представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, практически во всех случаях наблюдается превышение ПДК (для формальдегида среднесуточная ПДК_{сс} составляет 0,012 мг/м³ [6]). Высокие концентрации формальдегида в воздухе связаны как непосредственно с выбросами из антропогенных источников, так и с поступлением из тех же источников, но как результат фотохимических процессов [7]. Наиболее резко из общего ряда выделяется повышенное значение концентрации формальдегида (19 ПДК_{сс}) также в районе Ярославля. Можно предположить, что это связано с наличием в г. Ярославле мощного нефтехимического и газоперерабатывающего комплекса предприятий, поскольку во время отбора проб на пристани направление ветра было западным, со стороны промышленного района г. Ярославля.

Таблица 2

Концентрация альдегидов в пробах воды, мг/л

N точек	Дата, время	Расстояние от Москвы, км	Ориентиры места забора пробы	Формальдегид	Ацетальдегид	Вода
1	28.06, 20.30	18	Клязьминское водохранилище, Пироговский рукав	0,004	0,001	Поверхностная
2	29.06, 8.05	125	г. Дубна, на траверсе	н. о.*	0,002	-->--
3	29.06, 19.10	270	г. Углич, на пристани	н. о.	0,002	-->--
4	30.06, 10.00	378	г. Рыбинск, на траверсе собора	0,016	0,001	-->--
5	30.06, 17.00	555	г. Кострома, на пристани	0,012	н.о.	-->--
6	30.06, 23.45	663	г. Кинешма, на пристани	0,009	0,005	-->--
7	1.07	830	г. Балахна, в центре пристани	0,013	0,002	-->--
8	1.07, 13.30	861	г. Нижний Новгород р. Волга	0,002	н.о.	Придонная
9	2.07, 10.00	861	г. Нижний Новгород, р. Ока	0,012	0,001	Поверхностная
10	2.07, 19.15	861	г. Нижний Новгород, напротив стрелки, р. Волга	0,018	0,007	-->--
11	4.07, 8.20	482	г. Ярославль, технический причал	0,025	0,001	Придонная
12	4.07, 18.25	475	г. Ярославль, на пристани	0,012	0,008	Поверхностная
13	5.07, 9.30	173	Новоокатово, на пристани	0,016	0,005	-->--
14	6.07, 10.00	233	г. Тверь, в 30 м от берега	0,002	0,001	Придонная
15	6.07	233	г. Тверь, на середине р. Волги	0,005	0,001	Поверхностная

*Н.о. – не обнаружено, т.е. содержание альдегидов ниже предела обнаружения.

Таблица 3

Концентрация формальдегида в воздухе

N точек	Место отбора проб	Концентрация, мг/м ³
5	Кострома (на пристани)	0,060
6	Кинешма (на пристани)	0,060
7	Балахна (в центре города)	0,050
8	Нижний Новгород (на пристани)	0,002
12	Ярославль (на пристани)	0,220
14	Тверь (30 м от берега)	0,040

4. Определение суммарного содержания фенолов в воде и воздухе

Определение суммарного содержания фенолов проводили спектрофотометрическим методом, основанным на измерении оптической плотности растворов индофенолов, образующихся в результате реакции фенолов с 4-аминоантипирином в присутствии окислителя (персульфат аммония).

Метод позволяет определять сумму одноатомных фенолов, за исключением ряда парапроизводных [8]. С целью повышения чувствительности проводили предварительное концентрирование фенолов либо путем экстракции органическим растворителем (пробы воды), либо на патронах диапак-С₁₆, импрегнированных спиртовым раствором щелочи. Методика проста в приборном оформлении (измерения могут проводиться с использованием малогабаритных отечественных колориметров типа КФК-2). В НПО <Тайфун> разработан также экспрессный вариант пробоподготовки.

Из отобранной пробы воды (~ 1 л) фенолы избирательно концентрировали, отделяя их от сопутствующих органических ЗВ последовательно экстракцией бутилацетатом и реэкстракцией щелочью. К щелочному реэкстракту добавляли реагент и окислитель и фотометрировали, измеряя оптическую плотность растворов на колориметре КФК-2 (светофильтр 490 нм) относительно раствора для сравнения (холостой опыт). Предел обнаружения составляет 0,0001 мг/л (ПДК_в – 0,001 мг/л).

Результаты определения фенолов в воде представлены в табл. 4. Как видно из таблицы, во всех отобранных пробах содержание фенолов меньше уровня ПДК.

Т а б л и ц а 4

Суммарное содержание фенолов в пробах воды

№ точек	Дата, время	Место отбора проб	Концентрация, мг/л	Вода
16	28.06, 18.15	Химкинское водохранилище	0,0002	Поверхностная
1	28.06, 20.30	Клязьминское водохранилище, Пироговский рукав	н.о.*	- > -
2	29.06, 8.05	г. Дубна, на траверсе	0,0007	- > -
3	29.06, 19.10	г. Углич	н.о.	- > -
4	30.06, 1.00	г. Рыбинск, напротив собора	0,0007	- > -
12	30.06, 9.30	г. Ярославль, на рейде	0,0003	- > -
12	30.06, 10.00	г. Ярославль, на рейде	0,0003	Придонная
5	30.06, 17.00	г. Кострома, на стоянке	0,0007	Поверхностная
6	30.06, 23.45	г. Кинешма, напротив города	0,0005	- > -
7	1.07, 11.00	г. Балахна	0,0004	- > -
8	1.07, 13.30	г. Нижний Новгород, р. Волга	н.о.	Придонная
9	2.07, 10.00	г. Нижний Новгород, р. Ока	0,0003	Поверхностная
10	2.07, 19.15	г. Нижний Новгород, напротив стрелки	н.о.	- > -
14	6.07, 10.00	г. Тверь, 30 м от берега	0,0001	Придонная
15	6.07, 18.45	г. Тверь, на середине р. Волги	0,0005	Поверхностная

* Н.о. – не обнаружено, т.е. содержание фенолов ниже предела обнаружения.

При анализе содержания фенолов в воздухе отбор (и одновременное концентрирование) проб проводили, используя патроны диапак-С₁₆, импрегнированные 0,1 %-м раствором NaOH в этиловом спирте. Через импрегнированные патроны прокачивали атмосферный воздух со скоростью 1 л/мин в течение 10 – 20 мин. Сорбированные соединения элюировали с экспонированного патрона этиловым спиртом. К элюату добавляли реагент и окислитель, а затем фотометрировали, как описано выше (анализ проб воды).

Таблица 5

Концентрация фенолов в воздухе

N точек	Дата, время	Место отбора проб	Концентрация, мг/м ³
5	30.06	г. Кострома, на стоянке	0,012
	17.00		
6	30.06	г. Кинешма, напротив города	0,026
	23.45		
7	1.07	г. Балахна, напротив города	0,055
	11.00		
8	2.07	г. Нижний Новгород, на стоянке	0,011
	10.00		
12	30.06	г. Ярославль, на рейде	0,006
	10.00		
14	6.07	г. Тверь, на пристани	0,003
	10.00		

Результаты определения содержания фенолов в воздухе приведены в табл. 5. Для двух городов Твери и Ярославля получены концентрации ниже ПДК_{сс} (ПДК_{сс} – 0,003 мг/м³). Существенное превышение уровня ПДК наблюдается для города Балахна. Полученный результат можно объяснить наличием крупных промышленных целлюлозных предприятий в городе и направлением ветра в сторону корабля.

5. Определение суммарного содержания нефтепродуктов в воде

Суммарное содержание нефтепродуктов в воде определялось методом инфракрасной спектроскопии в лаборатории НПО <Тайфун>. Провести такие измерения во время рейса из-за отсутствия необходимого передвижного оборудования не представилось возможным.

В ходе экспедиции отобранные пробы воды объемом 0,5 л экстрагировали, органическую фазу (5 мл четыреххлористого углерода) транспортировали в лабораторию.

В лаборатории НПО <Тайфун> органический экстракт центрифугировали, сушили Na₂SO₄ и проводили очистку от мешающих компонентов с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия. Измерение содержания нефтепродуктов проводили по их поглощению в ИК-области (аналитическая частота 2924 см⁻¹) с использованием спектрометра IFS 113 BRUKER относительно раствора сравнения (холостой опыт). Предел обнаружения составляет 20 мкг/л.

Содержание нефтепродуктов определяли по калибровочному графику. Калибровочный график строили, используя стандартную смесь, состоящую из 37,5% гексадекана, 37,5% изооктана, 25% бензола, приготовленную согласно РД 52.107183–89.

Таблица 6

Концентрация нефтепродуктов в пробах воды

Место отбора проб	Концентрация, мг/л
Химкинское водохранилище, пов.*	0,6
Учинское водохранилище, пов.	0,3
Дубна, пов.	0,5
Углич, пов.	0,7
Рыбинск, пов.	1,0
Ярославль, пов.	0,9
Ярославль, дно	0,8
Кострома, пов.	0,9
Кинешма, пов.	0,8
Балахна, пов.	1,0
Н. Новгород, пов.	0,5
Н. Новгород, дно	0,4
Тверь, пов.	2,9
Тверь, дно	0,7
Река Ока, пов.	1,3

* Пов. – отобрана с поверхности

Результаты анализа проб воды показали (табл. 6) что суммарное содержание нефтепродуктов вблизи портовых городов в 2–3 раза превышает ПДК (ПДК_в для нефтепродуктов – 0,3 мг/л [6]).

6. Гидрохимические показатели качества воды

Волжские воды на всем протяжении принадлежат к гидрокарбонатному классу II типа. Химический состав меняется по длине реки под воздействием вод ее притоков. Влияние подземных вод, попадающих в русло, по-видимому, невелико вследствие значительного превышения расходов Волги над количеством подземных вод. Естественный гидрохимический режим Волги в верхнем течении претерпел некоторые изменения из-за сооружения ряда водохранилищ.

Воды Волги в ее верховьях мало минерализованы (~ 100 мг/л), что типично для рек озерного и болотного типа. После впадения Селижаровки минерализация несколько повышается, достигая летом 180–200 мг/л. Для химического состава вод Верхней Волги характерно существенное преобладание иона HCO_3^- над всеми другими ионами и сравнительно небольшое содержание SO_4^{2-} и меньшее Cl^- . Вода отличается мягкостью и имеет жесткость лишь 2–2,5 мг-экв/л. В нижней части верхнего течения Волги до впадения Оки минерализация воды составляет летом 180–220 мг/л, зимой 300–320 мг/л, в период весеннего половодья – 80–100 мг/л [9].

Результаты анализа качества воды по гидрохимическим показателям представлены в табл. 7. Как видно из таблицы, суммарная минерализация изменялась по длине реки от 97 до 207 мг/л. Вода мягкая, со средней жесткостью 2,6 мг-экв/л.

Река Ока имеет более высокую минерализацию – 324 мг/л и ее вода относится к водам средней жесткости (5,4 мг-экв/л).

Анализ содержания биогенных элементов, особенно минеральных форм азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), представляет наибольший интерес, так как они являются важными санитарно-токсикологическими показателями. Амплитуда сезонных колебаний указанных ионов может служить одним из показателей евтрофирования водоема и степени его загрязнения органическими азотсодержащими веществами, поступающими с бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами. Кроме того, если повышенная концентрация ионов аммония в водоемах может быть использована в качестве одного из показателей <свежего> загрязнения, то повышенное содержание нитратов указывает на загрязнение в прошлом [1].

В исследованных пробах воды содержание нитрат-ионов составляло менее 0,5 мг N/л, за исключением проб, отобранных в районе г. Калязина (6,5 мг N/л) и в реке Оке, где содержание нитрат-ионов обнаруживается на уровне ПДК (9,0 мг N/л). Учитывая, что присутствие нитратов в поверхностных водах связано, главным образом, с внутриводоемными процессами, в первую очередь с процессом нитрификации, а режим нитратов характеризуется минимальным содержанием в вегетационный период, такие высокие концентрации нитратов можно связать с их поступлением с промышленными и бытовыми стоками.

Это предположение подтверждается и высокими концентрациями в этих пробах воды ионов аммония, составляющими 1,04 и 0,82 мг N/л, соответственно (при уровне ПДК = 0,39 мг N/л) и нитрит-ионов 0,01 и 0,029 мг N/л (при уровне ПДК = 0,02 мг N/л). Концентрация нитрит-ионов на уровне ПДК обнаружена также еще в ряде проб воды, что свидетельствует о загрязнении водоема и усилении процессов разложения органических остатков. Концентрация ионов аммония, превышающая ПДК, обнаружена почти во всех исследованных пробах воды. Причиной этого превышения могут быть, во-первых, процессы биохимической деградации белковых веществ; во-вторых, поступление ионов аммония с поверхностным стоком и с атмосферными осадками, в составе которых NH_4^+ нередко преобладает над остальными ионами, и, в-третьих, поступление NH_4^+ с бытовыми и промышленными сточными водами. Так как экспедиция проводилась в период повышенного поверхностного стока и большого количества дождей, то именно этот путь поступления NH_4^+ в водоемы может быть преобладающим. На это указывает и более низкая концентрация NH_4^+ в придонной воде.

Таблица 7

Показатели качества воды р. Волги по основным солеобразующим компонентам

N п/п	Место отбора проб	pH	Минеральная форма азота, мг N/л			SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Минерализация, мг/л	Окисляемость, мг O ₂ /л
			4	5	6									
1	Тверь ¹	7,5	0,30	0,009	0,5	4,5	1,9	90	0,006	1,4	32	10,0	139	8,3
2	Тверь ²	7,5	0,45	0,004	0,5	4,3	2,2	90	0,003	1,3	32	12,0	141	—
3	Химкинское водо- хранилище	7,8	0,34	0,015	0,5	24,0	6,3	98	0,030	1,6	32	10,0	171	8,7
4	Клязьминское водо- хранилище	7,9	0,20	0,007	0,5	8,3	3,5	97	0,035	1,2	32	10,0	151	—
5	Дубна	7,9	0,42	0,007	0,5	8,0	3,5	105	0,013	0,9	32	7,0	156	9,1
6	Калязин	7,9	1,04	0,010	6,5	24,5	4,3	110	0,003	1,4	32	15,0	207	18,1
7	Углич	7,9	0,19	0,030	0,5	9,5	3,2	97	0,019	2,3	32	12,0	154	7,5
8	Новоокатово	7,5	0,53	0,011	0,5	16,5	2,4	115	0,001	2,2	36	8,5	179	—
9	Рыбинск	8,0	0,97	0,013	0,5	9,8	3,0	90	0,004	2,4	32	10,0	146	7,4
10	Ярославль ¹	8,0	0,80	0,016	0,5	12,0	3,0	80	0,011	0,8	32	7,0	115	—
11	Ярославль ²	7,9	0,42	0,020	0,5	17,0	3,4	85	0,015	1,0	40	2,4	148	—
12	Кострома	7,8	0,57	0,016	0,5	13,0	3,7	90	0,013	1,0	32	10,0	149	7,2
13	р. Кострома	7,8	0,50	0,014	0,5	7,1	4,0	90	0,023	1,1	40	5,0	147	—
14	Волгореченск	7,8	0,62	0,022	0,5	14,6	4,8	90	—	1,1	40	10,0	160	7,0
15	Плес	7,9	0,60	0,020	0,5	17,0	4,1	85	0,016	1,1	36	12,0	155	6,5
16	Кинешма	7,9	0,62	0,017	0,5	16,0	4,3	87	0,003	1,1	32	10,0	160	10,2
17	Юрьевец	7,9	0,51	0,009	0,5	17,0	5,1	105	0,019	1,1	40	10,0	173	7,4
18	Чкаловск	8,7	0,31	0,005	0,5	13,4	2,1	85	0,001	1,4	28	10,0	139	9,3
19	Балахна	7,9	0,44	0,010	0,5	13,3	1,6	67	0,004	1,8	24	2,4	109	9,3
20	Нижний Новгород, р. Волга ¹	7,3	0,68	0,020	0,5	6,0	2,7	67	—	1,7	28	0	104	10,6
21	р. Волга ²	7,1	0,45	0,010	0,5	7,5	2,9	60	0,013	1,6	24	2,4	97	12,8
22	р. Ока	7,6	0,82	0,029	9,0	34,5	24,5	177	0,013	1,6	72	15,0	354	5,4
	ПДК (рыбхоз)	6,0–8,0	0,39	0,020	9,0	100	300	—	0,5	—	180	40	1000	7,0

¹ Отобраны с поверхности.² Отобраны из придонного слоя.

По величине перманганатной окисляемости (см. табл. 7) можно судить о содержании в воде легкоокисляемых органических веществ, преимущественно гумусовых. Окисляемость поверхностных вод подвержена значительным сезонным колебаниям и зависит от физико-географической зоны расположения водоема. В паводковый период окисляемость повышается за счет поступления органических веществ с поверхности водосбора. Так, если средняя величина окисляемости проб воды р. Волги составила 8,0 мг O_2 /л, что можно принять за естественный фон, то более высокие ее значения в районе г. Калязина, Кинешмы и Нижнего Новгорода указывают на поступление загрязняющих веществ с бытовыми отходами.

Заключение

Таким образом, по результатам выполненных обследований загрязнения воды и воздуха в ходе рейса Москва – Нижний Новгород – Тверь – Москва можно сделать следующие выводы:

1. Созданные в НПО <Тайфун> экспресс-методики пробоотбора, пробоподготовки и анализа проб воды и воздуха в сочетании с переносной аналитической аппаратурой позволяли оперативно проводить комплексные измерения концентрации органических загрязняющих веществ и определять качество воды.

2. Проведенные измерения содержания основных приоритетных органических ЗВ: хлорорганических пестицидов, альдегидов, фенолов и суммы нефтепродуктов в воде в верхнем течении Волги показали, что наиболее загрязнена данными ингредиентами вода, отобранная в районе Ярославля, Рыбинска и Нижнего Новгорода.

3. По величине гидрохимических показателей Верхнюю Волгу можно классифицировать как загрязненную – грязную, не удовлетворяющую санитарно-токсикологическим нормам по содержанию в ней ионов аммония. Наибольшее антропогенное воздействие проявляется в районе городов Калязин, Рыбинск, Нижний Новгород. По полученным данным реку Оку можно классифицировать как грязную, а ее влияние на состояние реки Волги может быть значительным.

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под. ред. А. Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 542 с.
2. Кузнецов В. В., Мамченко Т. Б. // Тр. ИЭМ. 1993. Вып. 22(158). С. 139–144.
3. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974. 768 с.
4. Синицына З. Л. / Тр. советско-американского симпозиума <Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде>. Ереван, октябрь 1981. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. С. 287–290.
5. Дмитриев М. Т., Карташова А. В., Карташов В. С. // Гигиена и санитария. 1991. N 5. С. 8–11.
6. Беспаятнов Г. Г., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.
7. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. С.-Пб.: Химия, 1992. 288 с.
8. Коренман Н. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1977. 77 с.
9. Давыдов Л. К. Гидрография СССР. ч. II. А. Изд-во ЛГУ, 1955. 600 с.

НПО <Тайфун>, г. Обнинск

Поступила в редакцию
17 января 1994 г.

S. P. Belyaev, L. A. Lastochkina, G. M. Khomushku, N. I. Sizov,
I. V. Semyonova, T. B. Mamchenko. **Combined Operative Survey of Water Quality in Volga River.**

In this paper we describe techniques for an express sampling and samples preparation for express chromatographic analysis of water under field conditions. Some results of measurements of the priority pollutions of water (chlorine organic pesticides, aldehydes and ketones, phenols and oil products) obtained from shipborne measurements are presented. Basic hydrochemical indices of water are determined and their quality assessed.