УДК 556.531(282.257.9)

А.С. Важова*
Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр,
690091, г. Владивосток, пер. Шевченко, 4

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ И СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В РЕКАХ ЮЖНОГО ПРИМОРЬЯ

На основе результатов, полученных в ходе мониторинга рек южного Приморья в 2016 г., выявлено, что внутригодовая динамика гидрохимических показателей на исследованных реках характеризуется сезонной изменчивостью, возникающей в результате жизнедеятельности находящихся в воде растительных и животных организмов, а главным образом из-за весенних паводков и дождей. Максимальное содержание биогенных веществ практически во всех исследованных реках наблюдается зимой (неорганический азот ~2,5 мкМ/л, фосфаты ~0,5 мкМ/л, силикаты ~115,0 мкМ/л), а концентрация железа самая высокая весной (~0,1 мг/л). Пространственная изменчивость очень схожа между исследованными гидрохимическими параметрами во все сезоны: коэффициенты корреляции между концентрациями неорганического азота и железа составляют 0,75–0,99, между фосфатами и железом — 0,83–0,99. Отмеченное в некоторых из рек крайне низкое содержание растворенного кислорода в зимний период (Раздольная — 1,9 мл/л, Кневичанка — 0,9 мл/л при степени насыщения соответственно 19,7 и 8,7 %) позволяет характеризовать эти реки как «грязные» (V класс качества водоема). Режим содержания в воде растворенного кислорода, легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$), ионов кремнекислоты, минеральных форм азота и фосфора в реках, расположенных в слабозаселенных районах, в основном в гористой местности (Рязановка, Барабашевка, Киевка, Соколовка), более соответствует биологическим циклам водных экосистем, нежели режим этих показателей для рек, расположенных на равнинах с развитым сельским хозяйством и находящихся под значительным антропогенным воздействием (Раздольная, Артемовка, Кневичанка), Партизанская), где преобладают внешние источники биогенных веществ.

Ключевые слова: биогены, железо, речные воды, растворенный кислород, БПК$_5$, Японское море.

DOI: 10.26428/1606-9919-2017-191-210-222.

Vazhova A.S. Seasonal dynamics of nutrients concentration and dissolved oxygen content in the rivers of southern Primorye // Izv. TINRO. — 2017. — Vol. 191. — P. 210–222.

Rivers are the main source of terrigenous nutrients to the coastal sea which could be responsible for such adverse impacts as red tides or hypoxia in the estuarine areas. To evaluate the rivers influence on chemical environments in the coastal zone, monitoring of water properties in the rivers of southern Primorye was conducted in 2016 (and continues till nowadays). Retrospective data of chemical measurements on the Razdolnaya, Artemovka, Knevichanka and Ryazanovka rivers in different seasons of 1985 were used for comparison with modern data. Prominent seasonal dynamics of chemical parameters is revealed that generally corresponds to seasonal changes of freshwater discharge caused by monsoon cycle of precipitations. The seasonal dynamics of water temperature is conditioned by climate features of the region and

* *Важова Анна Сергеевна, научный сотрудник, e-mail: anna.vazhova@gmail.com.*
Vazhova Anna S., researcher, e-mail: anna.vazhova@gmail.com.

geographic location of the rivers: the temperature at the surface is about 0°C in February, then rises in spring-summer and decreases in autumn, with the maximum values in August as 26–27 °C for the flat rivers and 18–20 °C for the mountain rivers. The pH variations are conditioned by the carbon dioxide saturation in water, so its level is 6.1–7.2 in winter and 7.4–8.2 in summer. Nutrients, except iron, have the maximum concentration in winter (DIN ~2.5 μM/L, DIP ~0.5 μM/L, silicates ~115.0 μM/L) but the iron concentration is the highest in spring (~0.1 mg/L). However, natural seasonal variation of nutrients is distorted by anthropogenic load for some rivers with industrial and agricultural activity in the basins, including the territories of P.R. China (Suifen/Razdolnaya River): their waters are the richest by nitrogen and phosphorus in summer (DIN ~45.0 μM/L, DIP ~0.5 μM/L) and by dissolved iron in autumn-winter (~0.9–1.3 mg/L). Spatial variability is very similar between all nutrients in any season (correlation coefficients between DIN and Fe concentrations are 0.75–0.99, between DIP and Fe — 0.83–0.99) that means that their growth in the polluted rivers has common nature, presumably a decomposition of organic wastes Being transferred. Transferred to the sea, the nutrient elements of terrestrial origin are converted back to organic matter enhancing the coastal waters productivity, but consequences of this impact are principally different for the natural regime with the winter-spring maximum and for the distorted regime with the summer-fall maximum. Huge oxygen demand determines the lowered DO in the Suyfen/Razdolnaya and Knevichanka in winter. Other rivers of southern Primorye (Ryazanovka, Barabashevka, Kievka, Partizanskaya, Sokolovka, Artemovka) could be considered as «clean» ones, following to Russian standards of water quality. Seasonal variability of oxygen content in their waters is driven by changes of water temperature and photosynthesis. Comparison of the long-term changes in water quality for the rivers Razdolnaya, Artemovka, Knevichanka and Ryazanovka over the last 30 years (relative to 1985) has revealed unfavorable changes of dissolved oxygen content for the Razdolnaya and Knevichanka, whereas the changes are not significant for the Artemovka and the oxygen content has increased for the Ryazanovka. The latter indicates the Ryazanovka water quality improvement that is important since a fish farm is located on the river.

Key words: nutrient, dissolved iron, river water, dissolved oxygen, BOD_5, Japan Sea.

Введение

Малые водотоки являются основой речной сети крупных и средних рек, за счет которых формируются поверхностные водные ресурсы. Они составляют гидрологическую основу территории, регулируют водный режим природного ландшафта. На значительной территории Дальнего Востока формирование химического состава поверхностных вод происходит в естественных условиях и качество воды характеризуется высокими показателями (Воронов, Махинов, 2009). Однако водные ресурсы испытывают существенное негативное воздействие в районах наиболее интенсивной хозяйственной деятельности, что проявляется в гидрохимическом режиме в течение года. Под гидрохимическим режимом рек понимают закономерное изменение химического состава воды в водном объекте, обусловленное физико-географическими условиями его бассейна и антропогенным воздействием. Гидрохимический режим проявляется в виде многолетних, сезонных и суточных колебаний концентрации компонентов химического состава воды и показателей физических свойств воды, уровня ее загрязнения, стока растворенных веществ и пр. (Михайлов, Добровольский, 1991). Гидрохимический состав речных вод определяет и продукционные характеристики эстуариев (Важова, Зуенко, 2015), поэтому для реалистичной оценки качества речных вод важна оценка годового хода параметров, учитывая резкие краткосрочные изменения. В реках и эстуариях Приморья сосредоточены ресурсы ряда промысловых беспозвоночных и рыб (японский мохнаторукий краб, японская корбикула, дальневосточные красноперки, корюшки, пиленгас и др.), кроме того, в зал. Петра Великого функционируют два лососевых рыборазводных завода (реки Барабашевка и Рязановка) (Горяинов, 1998; Явнов, Раков, 2002; Колпаков, Семенькова, 2012; Большаков, 2013а, б; Колпаков, 2016).

Для оценки качества условий обитания и эффективности воспроизводства промысловых гидробионтов актуально исследование изменчивости гидрохимических параметров. В настоящей работе приведены данные по их сезонной динамике на ряде водных объектов рыбохозяйственного значения южной части Приморья.

Материалы и методы

Материалом для изучения сезонной изменчивости показателей качества природных вод рек Приморья послужили данные, полученные на протяжении 2016 г. при проведении гидролого-гидрохимических съемок рек, впадающих в зал. Петра Великого (реки Раздольная, Барабашевка, Рязановка, Партизанская, Артемовка, Кневичанка, являющаяся притоком р. Артемовка), бухту Киевка (р. Киевка) и бухту Соколовскую (р. Соколовка) (рис. 1, характеристики рек и расстояние от устья до места отбора проб приведены в табл. 1). Съемки характеризовали разные фазы водного режима рек: осенне-зимнюю межень (февраль, сентябрь, октябрь), весенний паводок (апрель) и летний паводок (июнь, август). Температуру на поверхности рек измеряли термометром, пробы для определений содержания растворенного кислорода, $БПК_5$, растворенного железа, взвешенных веществ и концентраций биогенных элементов (фосфатов, силикатов, нитритов и нитратов) отбирали на поверхности. Лабораторные гидрохимические определения выполнены по стандартным методикам (Руководство…, 2003). Измерения выполнялись на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония), содержание и биоло-

Рис. 1. Карта исследованного региона. Точками обозначены места отбора проб
Fig. 1. Scheme of sampling (dots)

Таблица 1

Длина и площадь водосбора исследуемых рек
(Реки Приморья, http://primpogoda.ru/articles/reki_primorya)

Table 1

Length and catchment area of the investigated rivers
(from: Реки Приморья, http://primpogoda.ru/articles/reki_primorya)

Река	Длина, км	Площадь водосбора, км^2	Расположение станции отбора проб, км от устья
Рязановка	34	155	18,5
Барабашевка	61	576	7,4
Раздольная	191 (по территории РФ)	6 820 (на территории РФ)	36,9
Кневичанка	33	476	3,5 (до впадения в р. Артемовка), 7,9 до устья
Артемовка	73	1 460	11,3
Партизанская	142	4 140	46,9
Киевка	105	3 120	23,8
Соколовка	21	188	2,1

гическое потребление кислорода (БПК$_5$) определяли титрованием по методу Винклера. Результаты измерений концентрации биогенных элементов приводятся в размерности микромоль/литр (мкМ/л), растворенного железа — микрограмм/литр (мкг/л), растворенного кислорода и БПК$_5$ — миллилитр/литр (мл/л).

Также в работе использованы архивные данные гидрохимических исследований на реках Раздольная, Артемовка, Кневичанка, Рязановка, проведенных в разные сезоны 1985 г. при этом станции отбора проб совпадают с современными исследованиями. Результат сравнения концентраций растворенного кислорода и показателя БПК$_5$ по архивным и современным данным актуален в связи с возросшей антропогенной нагрузкой на площади водосбора изучаемых объектов.

В точках отбора проб исследуемые реки можно разделить на два типа: горный или предгорный (Рязановка, Барабашевка, Киевка, Соколовка, Партизанская) и равнинный (Раздольная, Артемовка, Кневичанка) (Реки Приморья, http://primpogoda.ru/articles/reki_primorya).

Результаты и их обсуждение

Сезонная изменчивость. Сезонные изменения водности рек можно косвенно охарактеризовать по изменениям месячного количества осадков на метеостанциях, расположенных в их долинах или вблизи них (рис. 2). Соответствие метеостанций рекам: метеостанция Артем — реки Артемовка, Кневичанка, Партизанск — р. Партизанская, Лазо — р. Киевка, Преображение — р. Соколовка, Тимирязевский — р. Раздольная, Барабаш — реки Рязановка, Барабашевка.

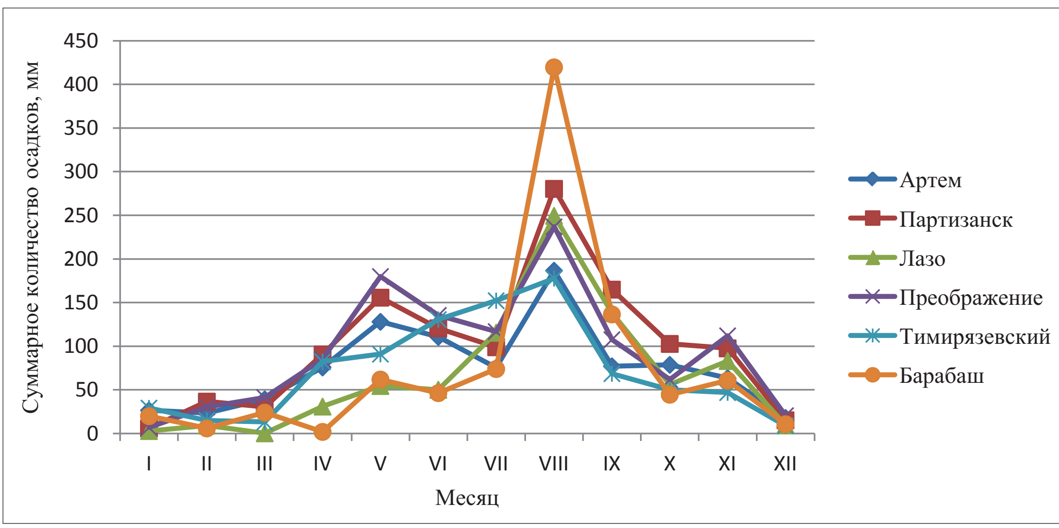

Рис. 2. Месячное количество осадков на метеостанциях в долинах исследованных рек
Fig. 2. Monthly rainfall at meteorological stations in the valleys of the investigated rivers

В 2016 г. период с января по март характеризовался сравнительно малым (≤ 50 мм) количеством осадков в бассейнах всех исследованных рек. Весной количество осадков начало расти в долинах большинства рек, за исключением Барабашевки, Рязановки и Киевки, которые оставались маловодными, получая примерно вдвое меньшее количество осадков, чем остальные реки. В летние месяцы повсеместно количество осадков сильно возросло, максимум пришелся на конец августа — начало сентября (200–400 мм/мес.), что спровоцировало мощные паводковые явления на реках Раздольная, Артемовка, Кневичанка, Рязановка и наводнения на реках Барабашевка, Партизанская, Киевка и Соколовка. Осенью количество осадков повсеместно уменьшилось до 50–120 мм/мес., а в декабре зафиксировано минимальное количество осадков за год (< 20 мм/мес.). В целом характер сезонных изменений количества осадков в 2016 г. соответствует типичному для муссонного климата южного Приморья.

Сезонный ход температуры на поверхности исследованных рек также определяется климатом района, а его особенности — географическим расположением рек. В феврале во всех точках отбора проб температура на поверхности составляла около 0 °С, в весенне-летний период отмечен рост температуры, осенью температура снижалась (рис. 3). Максимальные значения в летний период отмечены в равнинных реках (26–27 °С), в то время как в горных реках максимум температуры в августе составил лишь 18–20 °С. В р. Кневичанка во все сезоны температура воды была несколько выше, чем в других реках, что, по-видимому, связано с тепловым загрязнением ее промышленно-бытовыми сточными водами (Огородникова, Нигматулина, 2003).

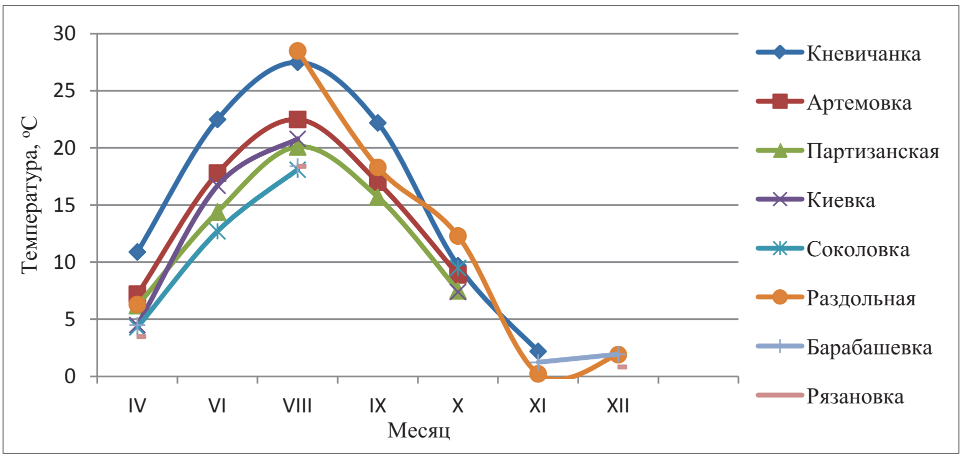

Рис. 3. Годовой ход температуры воды на поверхности исследованных рек в 2016 г.
Fig. 3. Seasonal dynamics of water temperature at the rivers surface in 2016

Содержание растворенного кислорода в воде имеет важное значение для оценки экологического состояния водоема: кислород должен содержаться в воде в достаточном количестве, чтобы обеспечивать условия для дыхания гидробионтов. Уменьшение концентрации растворенного кислорода до 1,5 мл/л вызывает массовую гибель рыб и других гидробионтов. По содержанию растворенного в воде кислорода можно оценить экологическое состояние водоема (табл. 2).

Таблица 2

Оценка уровня загрязненности и класса качества природных вод по содержанию растворенного в воде кислорода (Эколого-аналитические методы..., 2010)

Table 2

Classification of water pollution and classes of water quality by dissolved oxygen content (Эколого-аналитические методы..., 2010)

Уровень загрязненности воды	Класс качества водоема	Содержание растворенного кислорода		
		Лето, мл/л	Зима, мл/л	Степень насыщения, %
Очень чистая	I	6,3	9,8–9,1	95
Чистая	II	5,6	8,4–7,7	80
Умеренно загрязненная	III	4,9–4,2	7,0–6,3	70
Загрязненная	IV	3,5–2,8	5,6–2,8	60
Грязная	V	2,1–1,4	2,1–0,7	30
Очень грязная	VI	0	0	0

Кислород также необходим для самоочищения водоемов, так как участвует в процессах окисления органических и других примесей, а также разложения отмерших организмов. Поступление кислорода в водоем происходит в основном путем растворения его при контакте с воздухом (абсорбции), а также в результате фотосинтеза водными растениями (Цыцарин, 1988).

В 2016 г. зимой концентрация кислорода в большинстве рек южного Приморья составляла от 8,2 до 10,4 мл/л со степенью насыщения 85–105 %, что характеризует эти реки как «чистые» и «очень чистые» (рис. 4).

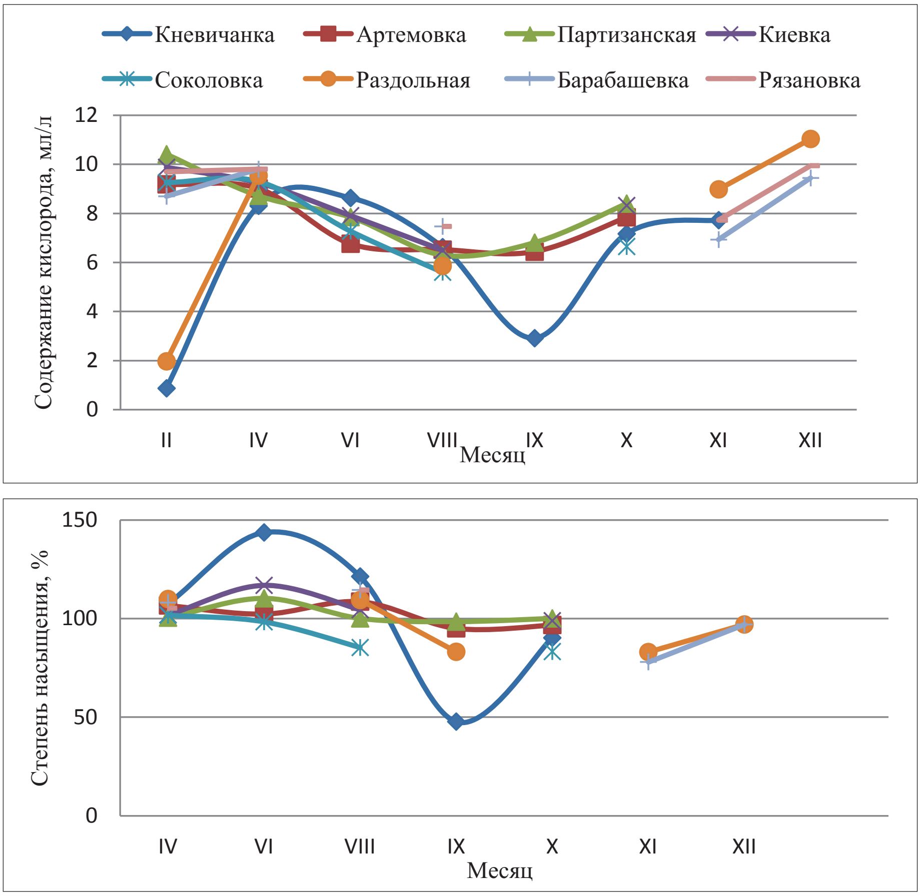

Рис. 4. Содержание растворенного кислорода (**вверху**) и степень насыщения кислородом (**внизу**) вод исследованных рек в 2016 г.

Fig. 4. Dynamics of dissolved oxygen content (**upper panel**) and oxygen saturation (**bottom panel**) for the investigated rivers in 2016

Однако в пробах воды из рек Раздольная и Кневичанка отмечено очень низкое содержание кислорода — 1,9 и 0,9 мл/л при насыщении соответственно 19,7 и 8,7 %, что характеризует эти реки как «грязные», V класса качества, а с точки зрения рыбного хозяйства означает «замор». Такие низкие концентрации растворенного кислорода свидетельствует о резком преобладании процессов деструкции органического вещества подо льдом, в условиях, когда ледяной покров препятствует абсорбции кислорода из атмосферы (Огородникова, Нигматулина, 2003; Важова и др., 2011; Шулькин, Семыкина, 2012). Зимние заморы на р. Раздольной отмечались и ранее (Мизюркина, 1982). Весной концентрация кислорода во всех реках выравнивается и держится на высоком уровне (8–10 мл/л). Этому способствуют освобождение рек ото льда и достаточно низкие значения температуры, обеспечивающие высокую растворимость кислорода в воде. При этом наблюдается рост кислороднасыщения до 100–110 % и даже до 143 % в р. Кневичанка, что указывает на интенсификацию процесса фотосинтеза. Летом содержание кислорода снижается, поскольку с ростом температуры уменьшается растворимость кислорода, но насыщение воды кислородом остается высоким: 6,8–8,6 мл/л (98–143 %) в июне, 5,6–7,5 мл/л (85–121 %) в августе. В сентябре 2016 г., после паводка, вызванного тайфуном «Лайонрок», вновь отмечено резкое снижение содержания кислорода в водах р. Кневичанка, предположительно вызванное поступлением большого количества терригенного органического вещества с затопленных полей. Осенью содержание кислорода постепенно возрастало с уменьшением температуры воды (6,7–8,4 мл/л), а кислороднасыщение снижалось по мере затухания продукционных процессов (83–100 %).

Биологическое потребление кислорода отражает количество органических соединений в воде, способных окисляться в результате жизнедеятельности бактерий. Годовой ход БПК$_5$ имеет тенденцию к росту от весны к зиме, что очевидно отражает постепенное накопление органики в результате весенне-летней интенсификации фотосинтеза. Однако из общей тенденции выбивается резкое, 3–5-кратное повышение ПДК (вплоть до превышения предельно допустимого для рыбохозяйственных водоемов значения 2,1 мл/л) в реках Кневичанка и Раздольная весной и летом (рис. 5), что свидетельствует о большом поступлении в реки органического вещества в этот период.

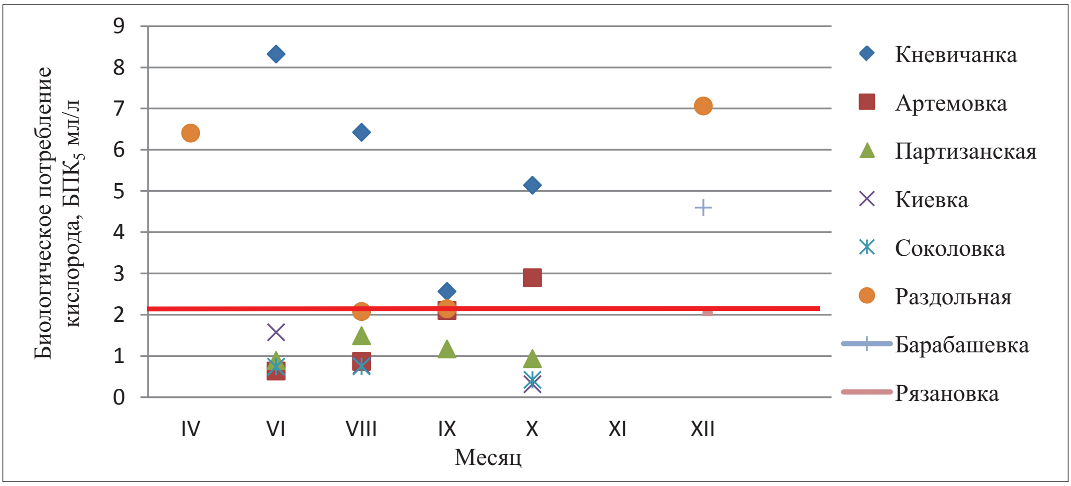

Рис. 5. БПК$_5$ в водах исследованных рек в 2016 г. Красная линия — предельно допустимое для рыбохозяйственных водоемов значение БПК$_5$

Fig. 5. Dynamics of BOD$_5$ for the investigated rivers in 2016. The maximum allowable value for fishery reservoirs is shown by red line

По комплексу кислородных показателей (содержание растворенного кислорода, насыщение кислородом и биологическое потребление кислорода) реки Рязановка, Барабашевка, Киевка, Партизанская, Соколовка, Артемовка характеризуются по качеству вод как «чистые». В этих реках сезонные изменения этих показателей зависят от природных факторов: температуры воды и фотосинтеза. Для рек Раздольная и Кневичанка характерны неестественные скачки кислородных показателей: низкие содержание кислорода и насыщение кислородом зимой, сильное перенасыщение кислородом летом, высокое значение БПК$_5$. Осенью биологическое потребление кислорода достигало величин его содержания, что свидетельствует о низком качестве вод этих рек, видимо, обусловленным поступлением коммунальных и промышленных стоков с водосборной территории (Важова и др., 2011).

Концентрация кремнекислоты в зимний период (январь) в водах всех исследованных рек находилась на одном уровне с летними и осенними съемками (май-октябрь). Весной заметны отличия в концентрациях кремния между разными реками (до диапазона 40–100 мкМ/л), что предположительно обусловлено различиями химического состава почв водосборного бассейна, но затем концентрация выравнивается на высоком уровне около 110 мкМ/л и остается стабильной и почти равной для всех рек в течение лета и осени. В ноябре-декабре концентрация кремния в водах исследованных рек была ниже, чем в летний и осенний периоды (рис. 6, а). Возможно, это связано с потреблением кремния диатомовыми водорослями (Михайлик и др., 2011), кроме этого, причиной могут быть чисто химические процессы; так, например, известно, что кремниевая кислота вытесняется из раствора угольной кислотой (Гусакова, 2004). Все эти особенности сезонной изменчивости концентрации кремния требуют дальнейшего исследования.

Соединения азота и фосфора обычно содержатся в природных водах в низких концентрациях и могут лимитировать фотосинтез. Концентрация фосфатов кардинально

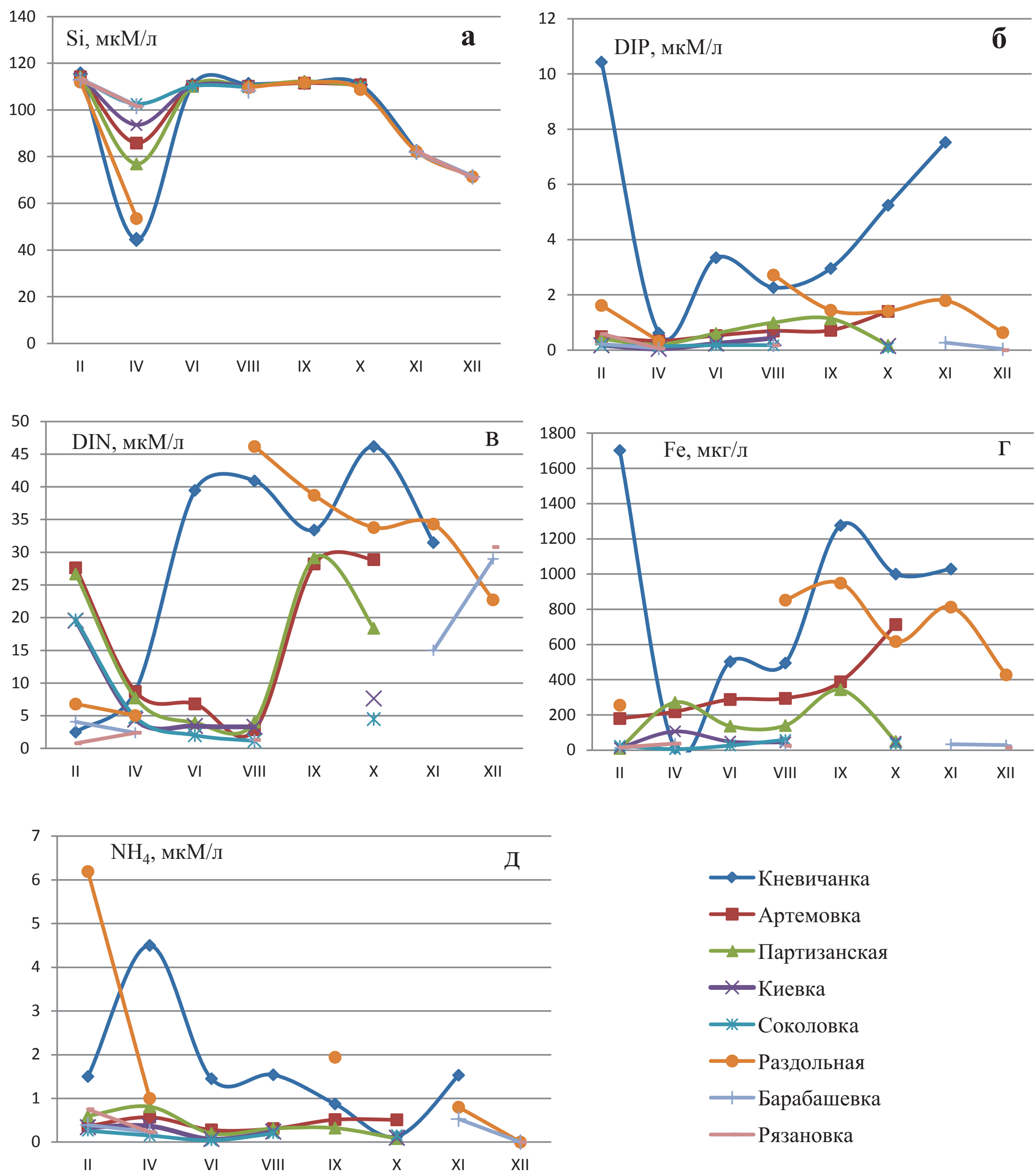

Рис. 6. Концентрация силикатов (**а**), фосфатов (**б**), минерального азота (NO_3+NO_2) (**в**), железа (**г**) и аммонийного азота (**д**) в водах исследованных рек в 2016 г.

Fig. 6. Dynamics of silicate (**а**), phosphate (**б**), mineral nitrogen (**в**), iron (**г**), and ammonium nitrogen (**д**) concentrations for the investigated rivers in 2016

различается между исследованными реками (рис. 6, б). В воде р. Кневичанка почти постоянно наблюдались очень высокие концентрации фосфатов. Так, зимой (февраль) концентрация фосфатов в р. Кневичанка составила 10,4 мкМ/л, что в 6,5 раза выше, чем в относительно богатых фосфатами водах р. Раздольной и в 20 раз выше, чем в чистой р. Рязановка. Такие высокие концентрации растворенного неорганического фосфора могут быть связаны с прямым поступлением с территории водосборного бассейна, например со сточными водами (Гусакова, 2004). Кроме того, росту концентраций фосфора зимой способствует уменьшение стока рек, поэтому повышенные их концентрации в это время года наблюдались во всех реках, но не настолько, как в р. Кневичанка. Весной концентрации фосфора повсеместно снизились из-за начинающегося их потребления при интенсификации процесса фотосинтеза. Даже в р. Кневичанка концентрация фосфатов снизилась до 0,6 мкМ/л — в это время здесь наблюдался активный фотосинтез, обусловивший высокое перенасыщение воды кислородом (143 %). Далее от весны к осени концентрация фосфатов во всех реках медленно росла. Лишь в р. Раздольной отмечен однократный резкий скачок концентрации фосфора (до 2,7 мкМ/л) летом, вероятно, после смыва фосфатсодержащих удобрений с полей (по данным метеостанции «Тимирязевский», расположенной на р. Раздольной, за вторую половину июля в 2016 г. выпало более 70 мм осадков, отбор проб на гидрохимический анализ осуществлялся 5 августа). В целом реки, водосбор которых расположен в слабонаселенных регионах (Рязановка. Барабашевка, Киевка, Соколовка), характеризуются более низкими концентрациями фосфатов в течение всего года по сравнению с реками, протекающими через густонаселенные территории с развитым сельским хозяйством (Раздольная, Партизанская, Артемовка, Кневичанка).

Суммарное количество нитритного и нитратного азота также сильно различалось между исследованными реками (рис. 6, в). Зимой концентрации азота обычно высоки, но в реках, испытывающих значительный антропогенный пресс (Кневичанка, Раздольная), зафиксировано минимальное содержание (0,6–1,0 мкМ/л) в пробах воды подо льдом, поскольку в средах с низким содержанием кислорода и в определенных окислительно-восстановительных условиях денитрификация является наиболее значимым путем восстановления нитратов до нитритов и последующего удаления оксидов азота и газообразного азота из воды (Гусакова, 2004). Весной концентрация минерального азота низкая во всех реках, поскольку азот, как один из биогенных элементов, потребляется при фотосинтезе. Летом в большинстве рек концентрация азота остается низкой, но в Кневичанке и Раздольной, наоборот, она достигает максимальных значений (37–47 мкМ/л), возможно, в процессе вымывания нитратов из почвы в реки в условиях увеличения увлажненности водосборной территории. Осенью концентрация минерального азота возрастает во всех реках, что отражает активизацию процессов минерализации накопленного за вегетативный период органического вещества, но в крупных равнинных реках по-прежнему сохраняются более высокие его значения.

Суммарные концентрации нитритов и нитратов в реках Артемовка, Партизанская, Киевка и Соколовка в зимний сезон (февраль) относительно высоки (20–27 мкМ/л) вследствие малого стока рек зимой и более насыщенного раствора ионов в речной воде. В весенний сезон концентрации низкие вследствие частичной утилизации в процессе фотосинтеза и разбавления речных вод в результате паводка. Увеличение концентраций нитритов и нитратов осенью на реках Артемовка и Партизанская (28–29 мкМ/л) отражают последствия вымывания нитратов из почв в реки в результате сильных паводков в сезон сельскохозяйственных работ на площади водосбора. В основном сезонные колебания концентраций нитритов и нитратов во многих реках вызваны флюктуациями в поступлении азота из почв. Увеличение как площади, так и интенсивности сельскохозяйственной деятельности может быть вероятной причиной увеличения концентраций минерального азота в осенний период. Главными процессами, влияющими на понижение концентрации нитритов и нитратов, являются потребление их фитопланктоном и денитрифицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органических веществ. Аммонийный азот обычно представлен в реках в невысоких концентрациях, но время от времени на реках Раздольной и Кневичанке наблюдается резкое увеличение его содержания, по-видимому, в результате поступления его с водосборной территории. Повышенная концентрация ионов аммония может служить индикатором ухудшения санитарного состояния водного объекта, загрязнения поверхностных или подземных вод бытовыми и сельскохозяйственными стоками (Веницианов и др., 2003), поскольку аммоний образуется в результате биохимической деградации белков, дезаминирования аминокислот и разложения мочевины под действием уреазы.

Концентрация железа в водах рек Рязановка, Барабашевка, Киевка, Соколовка в течение всего 2016 г. находилась на стабильном уровне в пределах 13–60 мкг/л (рис.

6, г). В реках Артемовка и Партизанская весной и летом концентрации железа колебались в пределах 200–300 мкг/л, а осенью возрастали до 400–700 мкг/л, вероятно, из-за смыва ионов железа с загрязненной водосборной территории при усилении осадков. В реках Раздольная и Кневичанка отмечено постоянное повышенное содержание общего железа: концентрация достигала 1 000 мкг/л в Раздольной (осенью) и 1 600 мкг/л в Кневичанке (весной и осенью). Впрочем, концентрации железа до 2 000 мкг/л считаются допустимыми для рек хозяйственного назначения (Веницианов и др., 2003).

Замечено, что сезонные изменения концентраций аммонийного азота и железа в р. Кневичанка происходят разнонаправленно (рис. 6, д). Выявлена сезонная зависимость минерального азота (DIN) и общего железа в исследованных реках — коэффициент линейной корреляции Пирсона 0,73–0,98. Это может быть обусловлено химическими процессами восстановления, происходящими в воде этой реки: в восстановительной обстановке при примерно равных окислительно-восстановительных потенциалах аммоний восстанавливается до нитратов (и его концентрация уменьшается), а оксиды Fe(III) восстанавливаются до растворимых форм Fe(II) (и концентрация растворенного железа увеличивается). Этим же процессом могут объясняться и сверхвысокие концентрации фосфатов в р. Кневичанка, поскольку растворимое железо присутствует в форме $FePO_4$ (Гусакова, 2004) (сезонная зависимость фосфатов (DIP) и общего железа в исследованных реках — коэффициент корреляции 0,83–0,99). Выявленные закономерности требует дальнейшего изучения.

Величина концентрации ионов водорода (pH) имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Так, зимой величина pH для речных вод составляет 6,1–7,2, летом 7,4–8,2 (рис. 7). В зимний период подо льдом воды более насыщены углекислым газом, в летний период pH соответствует уровню минерализации речных вод.

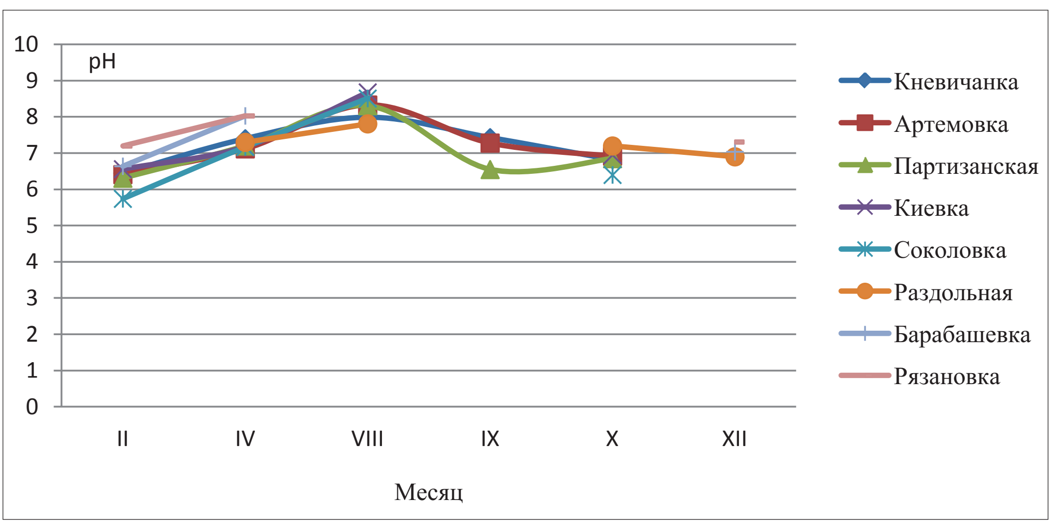

Рис. 7. Показатель pH в поверхностном слое исследованных рек
Fig. 7. Dynamics of pH at the surface of the investigated rivers

В начале сентября в исследованных реках значения pH снижаются относительно летнего периода вследствие разбавления речных вод мощными дождевыми осадками. Значение pH в речных водах обычно варьирует в пределах 6,5–8,5, в атмосферных осадках 4,6–6,1, поэтому подкисление пресных вод может происходить в результате поступления дождевой воды, обычно имеющей слабокислотную реакцию (за счет растворения диоксида углерода и других газов), а также разложения органических веществ с образованием карбоновых кислот (Добровольский, 1998).

Многолетние тенденции изменения качества речных вод. На нескольких из исследованных рек (Раздольная, Артемовка, Кневичанка и Рязановка), гидрохимический мониторинг качества вод ранее проводился в 1985 г. (на тех же станциях, что и в 2016 г.). Произошедшие за три десятилетия изменения кислородных показателей представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Содержание растворенного кислорода в водах рек южного Приморья в 1985 и 2016 гг.

Table 3

Dissolved oxygen content in the waters of the rivers of southern Primorye in 1985 and 2016

Месяц	Кневичанка		Артемовка		Раздольная		Рязановка	
	1985	2016	1985	2016	1985	2016	1985	2016
II	–	0,87	–	9,19	–	1,97	7,84	9,70
III	4,00	–	9,31	–	7,35	–	8,61	–
IV	4,80	8,31	7,31	9,02	8,68	9,54	5,74	9,81
VI	6,49	8,63	6,25	6,77	7,11	–	7,28	–
VIII	–	6,63	–	6,52	–	5,86	–	7,47
IX	8,19	3,72	7,44	6,48	6,18	5,45	6,51	–
X	–	7,17	–	7,84	–	–	–	–
XI	10,04	–	9,76	–	2,93	–	–	–

Таблица 4

Биохимическое потребление кислорода в водах рек южного Приморья в 1985 и 2016 гг.

Table 4

Biochemical oxygen demand in the waters of the rivers of southern Primorye in 1985 and 2016

Месяц	Кневичанка		Артемовка		Раздольная	
	1985	2016	1985	2016	1985	2016
II	–	–	–	–	–	1,57
III	3,27	–	0,46	–	6,35	–
IV	5,63	–	0,76	–	1,99	6,41
VI	3,39	8,32	0,55	0,64	1,25	–
VIII	–	6,43	–	0,87	–	2,08
IX	7,08	3,16	1,30	2,30	0,43	2,15
X	–	5,14	–	2,90	–	–
XI	6,04	–	1,70	–	–	–

Реки Рязановка и Артемовка характеризуются стабильно хорошими показателями качества вод, при этом в р. Рязановка в современный период содержание кислорода выше по сравнению с 1985 г. на ~2,0–3,0 мл/л (по сравнимым сезонам при схожих значениях температуры). В воде р. Раздольной максимальные величины содержания кислорода также возросли (в апреле 8,7 мл/л в 1985 г. и 9,5 мл/л в 2016 г.), но этот же показатель для лета и осени снизился в среднем на 0,6 мл/л, а главное: значительно, в 3–4 раза, увеличились значения БПК$_5$, что позволяет констатировать ухудшение качества вод этой реки из-за органического загрязнения.

Наиболее радикальные изменения произошли в р. Кневичанка: содержание кислорода в ее водах возросло на 2,0–3,5 мл/л, однако из-за возросшего БПК$_5$ в 2016 г. во все сезоны практически весь кислород тратился на биологическое окисление органического вещества. Изменился сам характер сезонных изменений кислородных показателей: вместо стабильной тенденции к увеличению содержания кислорода и БПК$_5$ от весны к осени, как было в 1985 г., сейчас наблюдаются неестественные рваные, скачкообразные изменения обоих показателей.

Заключение

По итогам проведенных в 2016 г. исследований установлено, что основными факторами, определяющими внутригодовую динамику гидрохимических показателей вод рек южного Приморья, являются жизнедеятельность находящихся в воде растительных и животных организмов и изменения водосбора, обусловленные режимом осадков. Величины гидрохимических показателей и характер их сезонных изменений различаются между реками, находящимися в разных природных ландшафтах и испытывающими различную антропогенную нагрузку. Режим содержания в воде растворенного кислорода, легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$), ионов кремнекислоты, минеральных форм азота и фосфора в реках, расположенных в слабозаселенных районах, в основном в гористой местности (Рязановка, Барабашевка, Киевка, Соколовка), более соответствует биологическим циклам водных экосистем, нежели режим этих показателей для рек, расположенных на равнинах с развитым сельским хозяйством и находящихся под значительным антропогенным воздействием (Раздольная, Артемовка, Кневичанкой, Партизанская), где преобладают внешние источники биогенных веществ и органики. Отмеченное в некоторых из таких рек крайне низкое содержание растворенного кислорода в зимний период (Раздольная — 1,9 мл/л, Кневичанка — 0,9 мл/л при степени насыщения соответственно 19,7 и 8,7 %) позволяет характеризовать эти реки как «грязные» (V класс качества водоема).

Сравнение долговременных изменений качества вод в реках Раздольная, Артемовка, Кневичанка и Рязановка за последние 30 лет (относительно 1985 г.) по кислородным показателям выявило неблагоприятные изменения в реках Раздольная и Кневичанка. В то же время в р. Артемовка существенных изменений не выявлено, а в р. Рязановка отмечено повышение содержания растворенного кислорода, что указывает на улучшение качества вод (это имеет особое значение, поскольку на реке расположен рыбоводный завод).

Список литературы

Большаков С.Г. Некоторые особенности биологии, рост и возраст мелкочешуйной *Tribolodon brandtii* и крупночешуйной *T. hakonensis* дальневосточных красноперок на юге Приморья // Изв. ТИНРО. — 2013а. — Т. 175. — С. 127–144.

Большаков С.Г. Некоторые особенности биологии, рост и возраст пиленгаса *Liza haematocheilus* на юге Приморья // Изв. ТИНРО. — 2013б. — Т. 172. — С. 83–93.

Важова А.С., Зуенко Ю.И. Оценка первичной продукции в эстуариях рек Раздольная и Суходол (залив Петра Великого, Японское море) // Изв. ТИНРО. — 2015. — Т. 182. — С. 132–143.

Важова А.С., Нигматулина Л.В., Лукьянова О.Н. Поступление загрязняющих веществ со сточными водами через эстуарии в залив Петра Великого // Изв. ТИНРО. — 2011. — Т. 167. — С. 128–134.

Веницианов Е.В., Виниченко В.Н., Гусева Т.В. и др. Экологический мониторинг: шаг за шагом : моногр. / под ред. Е.А. Заика. — М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, **2003**. — 252 с.

Воронов Б.А., Махинов А.Н. Современное состояние водных ресурсов Дальнего Востока и их антропогенное преобразование // Мат-лы Всерос. науч. конф. «100-летие Камчатской экспедиции Рус. геогр. общ-ва 1908–1910 гг.». — Петропавловск-Камчатский : ИВиС ДВО РАН, 2009. — С. 40–48.

Горяинов А.А. Состояние воспроизводства запасов приморских лососей и перспективы лососевого хозяйства в Приморье // Изв. ТИНРО. — 1998. — Т. 124. — С. 236–250.

Гусакова Н.В. Химия окружающей среды : учеб. пособие. — Ростов н/Д : Феникс, 2004. — 192 с.

Добровольский В.В. Основы биогеохимии : учеб. пособие. — М. : Высш. шк., 1998. — 413 с.

Колпаков Н.В. Продукция рыб в эстуариях Приморья // Изв. ТИНРО. — 2016. — Т. 184. — С. 3–22.

Колпаков Н.В., Семенькова Е.Г. Японский мохнаторукий краб Приморья : моногр. — Владивосток : ТИНРО-центр, 2012. — 160 с.

Мизюркина А.В. Колебания численности пиленгаса и красноперок в р. Раздольной // Рыб. хоз-во. — 1982. — № 3. — С. 32.

Михайлик Т.А., Тищенко П.Я., Колтунов А.М. и др. Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море) // Вод. ресурсы. — 2011. — Т. 38, № 4. — С. 474–484.

Михайлов В.Н., Добровольский А.Д. Общая гидрология : учеб. — М. : Высш. шк., 1991. — 368 с.

Огородникова А.А., Нигматулина Л.В. Оценка антропогенного сброса в Уссурийский залив (зал. Петра Великого, Японское море) // Изв. ТИНРО. — 2003. – Т. 133. — С. 256–263.

Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / под ред. В.В. Сапожникова. — М. : ВНИРО, 2003. — 202 с.

Цыцарин Г.В. Введение в гидрохимию : учеб. пособие. — М. : МГУ, 1988. — 104 с.

Шулькин В.М., Семыкина Г.И. Поступление загрязняющих веществ в залив Петра Великого и оценка их вклада в создание экологических проблем // Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря. — Владивосток : ДВФУ, 2012. — С. 252–287.

Эколого-аналитические методы исследования окружающей среды : учеб. пособие / Т.И. Прожорина, Н.В. Каверина, А.Н. Никольская и др. — Воронеж : Истоки, 2010. — 304 с.

Явнов С.В., Раков В.А. Корбикула : моногр. — Владивосток : ТИНРО-центр, 2002. — 145 с.

Поступила в редакцию 14.08.17 г.

Принята в печать 23.10.17 г.