

Исследование некоторых химических показателей качества природных вод, служащих местом обитания легочных моллюсков

Е.В. Ильющенко, Т.А. Толкачева

Учреждение образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова»

В результате антропогенной деятельности в водоемы попадают различные химические соединения. Это смещает общий химический фон в водоемах и тем самым влияет на жизнедеятельность гидробионтов.

Цель работы – определение содержания сульфатов, солей жесткости (кальция и магния), гидрокарбонатов кальция и магния и некоторых катионов в воде природных водоемов.

Материал и методы. *Материалом исследования являются образцы воды из природных водоемов г. Витебска и его окрестностей. Определялись концентрации сульфат-ионов, солей жесткости, гидрокарбонатов кальция и магния и некоторых катионов (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). Методы: титрометрические, спектрофотометрические (турбидиметрия), электромиграционные (капиллярный электрофорез).*

Результаты и их обсуждение. *В отношении катионов аммония (NH_4^+) превышения их содержания в воде были выявлены в водоемах Витебского, Полоцкого и Дубровенского районов в 84, 78 и 19 раз соответственно. По концентрации катионов калия (K^+) значительные превышения оказались в водоемах Бешенковичского и Полоцкого районов (в 62 и 60 раз). Концентрация ионов натрия (Na^+) значительно превышена в водоемах Витебского, Полоцкого, Бешенковичского районов и Ольгово – в 66, 21, 17 и 16 раз соответственно. В отношении катионов магния (Mg^{2+}) максимальные превышения обнаружены в водных объектах Витебского и Полоцкого районов – в 16 раз. Катионы стронция (Sr^{2+}) выявлены только в р. Туровлянка (Полоцкий район). Концентрация катионов кальция (Ca^{2+}) в значительной степени превышена в водоемах Полоцкого и Витебского районов (в 19 и 9 раз). В отношении показателя карбонатной жесткости воды в значительной степени превышения выявлены в водоеме Полоцкого района (в 7,5 раза). По содержанию сульфат-ионов превышения в значительной степени обнаружены в воде Витебского и Полоцкого районов (в 13 и 17 раз). В отношении показателей общей жесткости воды значительное превышение было отмечено в р. Витьба (г. Витебск) и составило 3,5 раза.*

*Пресноводные брюхоногие гидробионты (*Planorbis cornutus* L. и *Lymnaea stagnalis* L.) проявляют определенную устойчивость к загрязнению исследуемыми катионами, поэтому встречаются во всех исследованных водоемах.*

Заключение. *Наименее благоприятная экологическая обстановка выявлена в водных объектах Полоцкого и Витебского районов, что связано с интенсивной антропогенной нагрузкой.*

Ключевые слова: *вода, катионы, общая жесткость, карбонатная жесткость, сульфат-ионы, титрование, турбидиметрия, капиллярный электрофорез, антропогенная нагрузка.*

Study of Some Chemical Parameters of the Quality of Natural Waters Serving as a Habitat for Pulmonary Mollusks

E.V. Ilyushchenko, T.A. Tolkacheva

Educational Establishment «Vitebsk State P.M. Masherov University»

As a result of anthropogenic activity, various chemical compounds enter water bodies. This shifts the general chemical background in reservoirs and thus affects the life of hydrobionts.

The purpose of the work is to determine the concentration of some chemical parameters of water of natural reservoirs in Vitebsk Region.

Materials and methods. *The material of the study is water samples from natural reservoirs of Vitebsk and its environs. The concentrations of sulfate ions, stiffness salts, calcium and magnesium bicarbonates and some cations (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) are determined. The methods are titrimetric, spectrophotometric (turbidimetry), electromigration (capillary electrophoresis).*

Findings and their discussion. *Ammonium (NH_4^+) cations in the water bodies of Vitebsk, Polotsk and Dubrovno Districts were 84, 78 and 19 times higher than cations exceeding their content in water. The concentration of potassium cations (K^+) in the reservoirs of Beshenkovichi and Polotsk Districts (62 and 60 times) revealed significant excess. The concentration of sodium ions (Na^+) is significantly exceeded in the reservoirs of Vitebsk, Polotsk, Beshenkovsky and Olgovsky Districts – 66, 21, 17 and 16 times,*

respectively. For magnesium cations (Mg^{2+}), maximum exceeding was found in water bodies of Vitebsk and Polotsk Districts – 16 times. Strontium cations (Sr^{2+}) are only in the Turvlyanka River (Polotsk District). The concentration of calcium cations (Ca^{2+}) in the waters of the Polotsk and Vitebsk Districts is significantly higher (19 and 9 times). In terms of the carbonate hardness of water in the water bodies of Polotsk District, excesses of 7,5 times were found. According to the content of sulfate ions, excesses were mainly found in the water of Vitebsk and Polotsk Districts (13 and 17 times). As for the indicators of total water hardness, considerable exceeding was registered in the Vitba River (the City of Vitebsk) – 3,5 times.

Freshwater gastropods (*Planorbium corneum* L. and *Lymnaea stagnalis* L.) show a certain resistance to contamination by the cations under study and, consequently, are found in all the investigated water bodies.

Conclusion. The least favorable ecological situation was detected in the water bodies of Polotsk and Vitebsk Districts, which is associated with an intensive anthropogenic load.

Key words: water, cations, total hardness, carbonate hardness, sulfate ions, titration, turbidimetry, capillary electrophoresis, anthropogenic load.

Антропогенная трансформация затрагивает все территории, где в той или иной мере проявляется деятельность человека. Экологические условия среды обитания определяют здоровье современного человека [1]. Проблема загрязнения окружающей среды в целом и водных экосистем в частности является одной из актуальных в нынешнем индустриальном обществе. Это сказывается на видовом разнообразии экосистем, численности и структуре входящих в их состав популяций [2].

Основными источниками загрязняющих веществ являются промышленность (энергетическая, цветная и черная металлургия, нефтедобывающая, нефтеперерабатывающая, машиностроение, газовая, строительных материалов, угольная, химическая, деревообрабатывающая, целлюлозно-бумажная, пищевая, легкая), транспорт (железнодорожный, воздушный, автомобильный, трубопроводный, водный), жилищно-коммунальное и сельское хозяйство [3].

Качество водной среды определяется в настоящее время в основном посредством химических и физико-химических методов. Однако анализ отдельных химических веществ не всегда дает полную характеристику вредного действия антропогенных факторов. Этим недостатком лишены биологические методы – биоиндикация и биотестирование, применяемые для оценки качества вод [4]. Главная идея биомониторинга состоит в том, что гидробионты отражают сложившиеся в водоеме условия среды [5].

Одни из перспективных объектов для биологического мониторинга – водные моллюски (*Planorbium corneum* L. и *Lymnaea stagnalis* L.), представляющие важный компонент любого водного биогеоценоза. Они относительно быстро реагируют на изменения окружающей среды, вызываемые как естественными, так и антропогенными факторами. Реакция может проявляться в уменьшении/увеличении численности и биомассы организмов, изменении таксономической структуры поселений или в изменении внешней морфологии и анатомического строения. Малакофауна играет ведущую роль в аккумуляции и переносе химических веществ в водоемах. Доминирование во всех исследованных водных объектах моллюсков обусловлено наибольшей экологической пластичностью этих видов [6].

Цель работы – определение содержания сульфатов, солей жесткости (кальция и магния), гидрокарбонатов кальция и магния и некоторых катионов в воде природных водоемов.

Материал и методы. В апреле 2016 года нами исследовалась вода из 8 природных водоемов, расположенных в различных регионах Витебской области (табл. 1).

Выбранные водные объекты служат местом обитания пресноводных легочных гидробионтов (прудовика обыкновенного – *L. stagnalis* и катушки роговой – *P. corneum*). В качестве контроля по катионному составу использовалась вода из источника, являющегося гидрологическим памятником природы (Россонский район), отличающегося отсутствием антропогенной нагрузки.

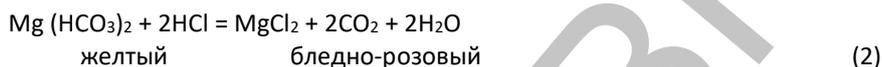
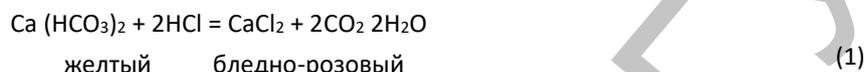
Таблица 1

Места отбора проб воды, почвы и моллюсков

Район отбора	Место сбора	Водный объект
Витебский р-н	г. Витебск	р. Витьба
Дубровенский р-н	а/г Ляды	оз. Вордовье
Бешенковичский р-н	д. Соколово	оз. Малое
Ушачский р-н	д. Дубровка	оз. Дубровское
Шумилинский р-н	а/г Башни	оз. Будовесь
Сенненский р-н	г. Сенно	оз. Сенненское
Ольгово	а/г Ольгово	водохр. Ольговское
Полоцкий р-н	д. Городище	р. Туровлянка

Определение катионов осуществлялось при помощи метода капиллярного электрофореза на приборе «Капель 105» (Люмэкс, Россия) с кварцевым капилляром (диаметр 75 мкм, *Лобц/Лэф* = 60/50 см). Детектирование проводилось при 267 нм. Электролит: буфер, содержащий бензимидазол, винную кислоту, 18-краун-6 и дистиллированную воду. Ввод пробы под давлением 30 мбар, 5 сек. Напряжение +13 кВ, температура 20°C. Время анализа 14 минут. Чтение и обработка хроматограмм проводились с использованием программы МультиХром.

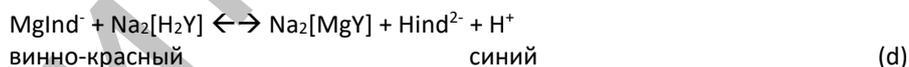
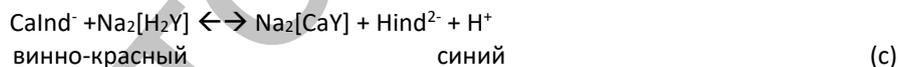
Карбонатная жесткость устанавливалась титрованием воды рабочим раствором соляной кислоты с метиловым оранжевым. Химизм процесса выражался уравнениями 1 и 2:



Определение общей жесткости воды осуществлялось методом комплексометрического титрования. Анализируемая вода подщелачивалась аммиачным буферным раствором до pH 10. Индикатором служил хромоген черный, образующий с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексы винно-красного цвета (реакции а и b):



Константы устойчивости этих комплексов равны соответственно $2,6 \cdot 10^6$ и $1,0 \cdot 10^7$. Константы устойчивости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с трилоном Б (ЭДТА) больше $3,7 \cdot 10^7$ и $5,0 \cdot 10^8$. Поэтому при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с ЭДТА (при pH 10), что отражено в реакциях с и d:



В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора изменяется на синюю окраску вследствие накопления анионов индикатора.

Определение содержания сульфатов проводилось путем турбидиметрии. Метод турбидиметрии является одним из спектрометрических методов анализа, основанных на рассеянии электромагнитного излучения. Рассеянием называется случайное изменение направления распространения электромагнитного излучения при взаимодействии с веществом.

Турбидиметрический метод анализа основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. В основе турбидиметрического определения сульфат-ионов лежит реакция образования сульфата бария (уравнение 3):



В пробирку помещалось количество испытуемого образца воды. Прибавлялся осаждающий раствор и тщательно перемешивался. Измерялась мутность смеси. По уравнению градуировочного графика рассчитывалась концентрация сульфат-ионов (мг/л) в испытуемом образце воды.

Математическая обработка полученных результатов проводилась методами параметрической и непараметрической статистики с использованием пакета статистических программ Microsoft Excel 2003, STATISTICA 6.0.

Результаты и их обсуждение. При исследовании образцов воды из различных водоемов Витебской области с помощью метода капиллярного электрофореза был определен их катионный состав. Концентрации катионов рассчитаны на основе градуировочных смесей, приготовленных из растворов соответствующих ГСО, и имеют усредненное из пяти значение (табл. 2).

Содержание катионов в природных водоемах Витебской области, мг/л

Район водного объекта	Аммоний (NH ₄ ⁺)	Калий (K ⁺)	Натрий (Na ⁺)	Магний (Mg ²⁺)	Стронций (Sr ²⁺)	Кальций (Ca ²⁺)
Ушачи	–	121.5	158.2	250.5	–	962.2
Шумилино	–	145	142.1	259.2	–	963.9
Бешенковичи	–	633.7	513.9	437.3	–	1408
Сенно	–	87.7	288.6	403.6	–	1480
Ольгово	–	242	495.9	133.5	–	534.7
Витебск	450.2	274.5	2015	714.1	–	2965
Дубровно	430.4	363.2	198.9	435.9	–	1625
Полоцк	103.5	608.7	645.2	686.2	35.1	6141
Контроль	5.467	10.1	30.4	43.3	–	322.4

Как показали проведенные исследования, значительные отличия относительно контроля (Россонский район) наблюдались в водах всех районов. Хроматограмма образцов воды Россонского района, являющихся контролем, демонстрирует их катионный состав по пикам концентрации (рис. 1).

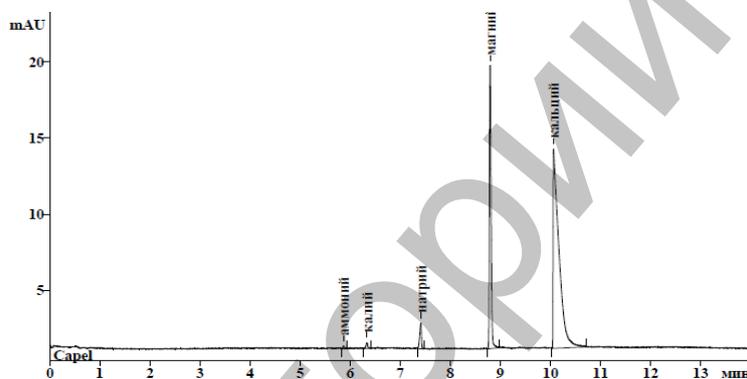


Рис. 1. Хроматограмма образцов воды Россонского района (контроль).

В отношении катионов аммония (NH₄⁺) самые высокие показатели были выявлены в водоемах Витебского (450.2 мг/л) и Дубровенского (430.4 мг/л) районов. В других местах отбора, кроме водоема Полоцкого района (103.5 мг/л), катионов аммония зафиксировано не было. Относительно контроля указанные водоемы имеют превышения концентрации катионов аммония (NH₄⁺) в 84 и 19 раз соответственно.

По концентрации катионов калия (K⁺) значительные превышения оказались в водоемах Бешенковичского (633.7 мг/л) и Полоцкого (608.7 мг/л) районов (больше, чем в остальных водоемах, и в десятки раз по сравнению с контролем).

Самая высокая концентрация ионов натрия (Na⁺) зафиксирована в р. Витьба (2015.0 мг/л) – это, к примеру, в 13 раз больше, чем в водоеме Ушачского района (158.2 мг/л), и в 66 раз больше, чем в водоеме Россонского района.

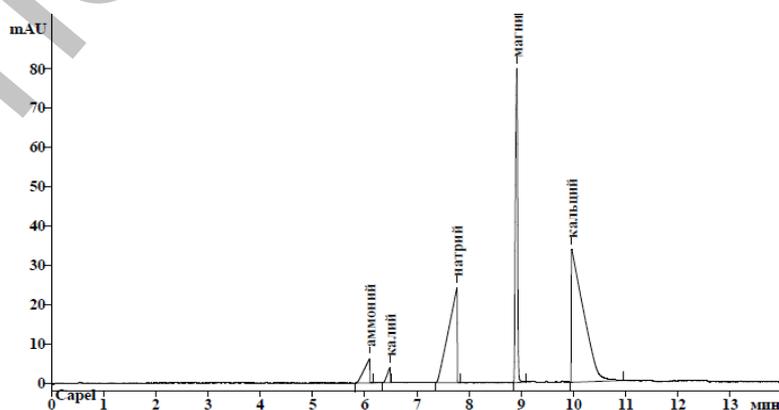


Рис. 2. Хроматограмма образцов воды Витебского района.

В отношении катионов магния (Mg^{2+}) максимальные превышения обнаружены в водных объектах Витебского (714.1 мг/л) (рис. 2) и Полоцкого (686.2 мг/л) районов. Эти показатели в 16 раз отличаются от показателей контроля.

Катионы стронция (Sr^{2+}) обнаружены только в р. Туровлянка (Полоцкий район) – 35.1 мг/л.

Также в Полоцком районе зафиксирована максимально высокая концентрация катионов кальция (Ca^{2+}) из всех исследуемых водоемов (6141.0 мг/л) (рис. 3). Это в 19 раз превышает концентрацию кальция (Ca^{2+}) в образцах воды из контрольного водоема.

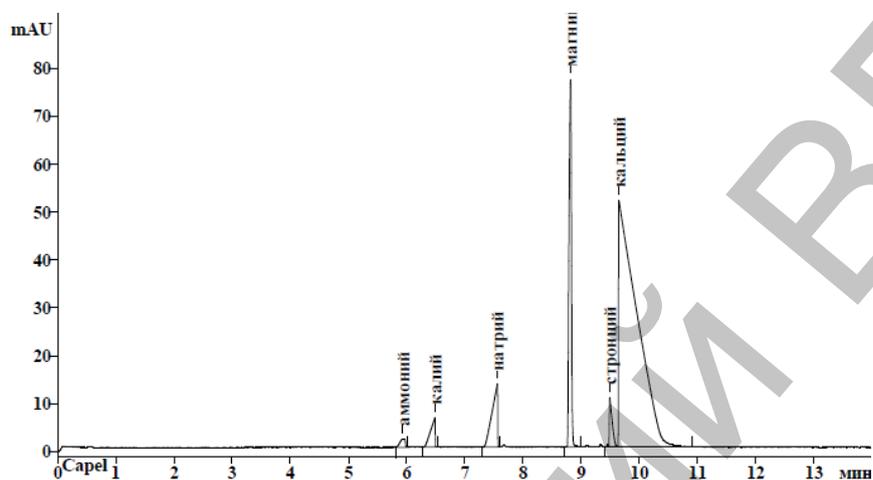


Рис. 3. Хроматограмма образцов воды Полоцкого района.

Из табл. 2 и хроматограмм (рис. 1–3) видно, что превышения относительно контроля зафиксированы во всех исследуемых водоемах. Некоторые показатели отличаются в десятки раз.

При исследовании образцов воды из различных водоемов Витебской области с помощью методов титрования соляной кислотой, комплексонометрического титрования и турбидиметрии были определены такие показатели, как карбонатная жесткость воды, общая жесткость воды и содержание сульфат-ионов соответственно (табл. 3).

Таблица 3

Содержание сульфат-ионов и катионов, обуславливающих жесткость воды из природных водоемов (мг-экв/л)

Район водного объекта	Карбонатная жесткость	Общая жесткость	Сульфат-ионы
Ушачи	0,33 ± 0,067	2,3 ± 0,32	4,60 ± 0,71
Шумилино	0,47 ± 0,066	2,7 ± 0,03	15,11 ± 0,78
Бешенковичи	0,53 ± 0,066	4,1 ± 0,06	22,46 ± 0,60
Сенно	0,53 ± 0,067	4,1 ± 0,07	19,61 ± 0,47
Ольгово	0,33 ± 0,033	2,0 ± 0,06	27,46 ± 0,26
Витебск	0,93 ± 0,066	8,1 ± 0,18	153,98 ± 0,16
Дубровно	0,73 ± 0,066	6,1 ± 0,07	38,19 ± 0,42
Полоцк	2,07 ± 0,066	6,9 ± 0,09	207,34 ± 0,71
Контроль	0,27 ± 0,067	2,4 ± 0,26	11,98 ± 0,05

По результатам проведенных исследований в отношении показателя карбонатной жесткости воды выяснилось, что небольшие превышения присутствуют в водоемах районов Ушачи, Шумилино, Бешенковичи, Сенно и Ольгово. В водоемах Витебского и Дубровенского районов концентрации превышают контроль в 2,5–3,5 раза. В водном объекте Полоцкого района оказались самые высокие показатели – 2,07 мг-экв/л, что в 7,5 раза превышает содержание в контроле.

В отношении показателей общей жесткости воды выяснилось, что превышения присутствуют в водоемах районов Бешенковичи и Сенно – в 1,5 раза, Дубровно и Полоцк – в 2,5 раза и Витебск – почти в 3,5 раза (8,1 мг-экв/л).

По содержанию сульфат-ионов выявилось, что превышения относительно контроля присутствуют в водоемах районов Бешенковичи, Сенно и Ольгово – в 2 раза, Дубровно – в 3 раза, Витебск – почти в 13 раз, Полоцк – 17 раз (207,34 мг/л).

Исследуемые катионы входят в состав гемолимфы гидробионтов, в том числе пресноводных легочных моллюсков, поэтому их содержание в водоеме может быть определяющим фактором для жизнедеятельности последних. Пресноводные брюхоногие гидробионты (*L. stagnalis* и *P. corneus*) проявляют определенную устойчивость к загрязнению катионами, поэтому встречаются во всех изученных водоемах.

Сточные воды машиностроительных заводов содержат различные минеральные загрязнения, в том числе ионы многих металлов, арсениты и цианиды. Все они токсичны для моллюсков даже в относительно невысоких концентрациях [7]. Токсичность металлов повышается при нарушении ряда гидрологических и гидрохимических параметров среды (повышение температуры, дефицит кислорода, изменение pH и жесткости воды).

Опасным для прудовиков является загрязнение водоемов ядохимикатами (сульфатом меди, хлорофосом, дитиофосом, цирамом, фресконом и др.). В результате нарушения правил транспортировки, хранения, норм и кратности внесения последних концентрации их в водоемах иногда превышают максимально допустимые уровни, вызывая гибель гидробионтов [8].

Заключение. Таким образом, наименее благоприятная экологическая обстановка выявлена в р. Туровлянка (Полоцкий район) и р. Витьба (г. Витебск). Наименьшее содержание исследованных катионов обнаружено в воде из источника, являющегося гидрологическим памятником природы Россонского района, где отсутствует прямое влияние антропогенной деятельности. Повышенные концентрации исследуемых веществ аккумулируются моллюсками. Степень накопления определяет продолжительность жизни, размеры, рост и обмен веществ животных. По этим морфофизиологическим показателям моллюсков можно использовать как биоиндикаторов водных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов, Д.Б. Хронология развития субарктических водоемов в условиях интенсивного промышленного загрязнения / Д.Б. Денисов // Наука и развитие техносферы Заполярья: материалы междунар. конф. – Апатиты, 2005. – С. 46–49.
2. Зинченко, Т.Д. Результаты и перспективы биоиндикационных исследований водоемов и водотоков Волжского бассейна (на примере хирономид, Diptera: Chironomidae) / Т.Д. Зинченко. – Самара: Самар. науч. центр РАН, 2006. – С. 248–262.
3. Шеховцов, А.А. Влияние отраслей экономики Российской Федерации на состояние природной среды в 1993–1995 гг. / А.А. Шеховцов, Е.В. Жильцов, С.С. Чижов. – М.: Изд. центр «Метеорология и гидрология», 1997. – 329 с.
4. Никаноров, А.М. Системы мониторинга поверхностных вод / А.М. Никаноров, В.В. Циркунов. – СПб.: Гидрометиздат, 1994. – 197 с.
5. Абакумов, В.А. Гидробиологический мониторинг пресноводных экосистем и пути его совершенствования / В.А. Абакумов, Л.М. Суцень // Экологические модификации и критерии экологического нормирования: труды междунар. симпозиума. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 41–51.
6. Бедова, П.В. Использование моллюсков в биологическом мониторинге состояния водоемов / П.В. Бедова, Б.И. Колупаев // Экология. – 1998. – № 5. – С. 410–411.
7. Горохов, В.В. Моллюскоциды и их применение в сельском хозяйстве / В.В. Горохов, В.С. Осетров. – М.: Колос, 1978. – 224 с.
8. Стадниченко, А.П. Влияние антропогенных факторов на формирование гидрофауны водных экосистем Верхнего Приднепровья / А.П. Стадниченко, А.М. Стадниченко // Биологические основы освоения, реконструкции и охраны животного мира Белоруссии. – Минск: АН БССР, 1976. – С. 33–34.

REFERENCES

1. Denisov D.B. *Nauka i razvitiye tekhnobiosferi Zapoliaryya: Materiali Mezhdunarod. konf.* [Science and Development of the Technobiosphere of the Arctic: Proceedings of the International Conf.], Apatity, 2005, pp. 46–49.
2. Zinchenko T.D. *Rezultati i perspektivi bioindekatsionnikh issledovaniy vodoyemov i vodotokov Volzhskogo basseina (na primere khironomid Diptera: Chironomidae)* [Results and Prospects of Bioindication Studies of Reservoirs and Watercourses of the Volga Basin (on the example of chironomids, Diptera: Chironomidae)], Samara: Samar. nauch. tsentr RAN, 2006, pp. 248–262.
3. Shekhovtsov A.A., Zhiitsov E.V., Chizhov S.S. *Vliyaniye otraslei ekonomiki Rossiyskoi Federatsii na sostoyaniye prirodnoi sredi v 1993–1995 gg.* [Influence of Branches of Economy of the Russian Federation on the Condition of Environment in 1993–1995], Moscow: Izd. tsentr «Meteorologiya i gidrologiya», 1997, 329 p.
4. Nikanorov A.M., Tsirkunov V.V. *Sistemi monitoringa poverkhnostnikh vod* [Surface Water Monitoring Systems], St. Petersburg, Hydrometizdat, 1994, 197 p.
5. Abakumov V.A., Sushchenia L.M. *Ekologicheskiye modifikatsii i kriterii ekologicheskogo normirovaniya: trudi mezhdunarodnogo simposiuma* [Ecological Modifications and Criteria of Ecological Rationing: Works of the International Symposium], L.: Gidrometeoizdat, 1991, pp. 41–51.
6. Bedova P.V., Kolupayev B.I. *Ekologiya* [Ecology], 1998, 5, pp. 410–411.
7. Gorokhov V.V., Osetrov V.S. *Moluskotsidi i ikh primeneniye v selskom khoziaystve* [Moluskocides and their Application in Agriculture], Moscow, Kolos, 1978, 224 p.
8. Stadnichenko A.P., Stadnichenko A.M. *Biologicheskiye osnovi osvoyeniya, rekonstruktsii i okhrani zhivitnogo mira Belorussii* [Biological Foundations of Development, Reconstruction and Protection of the Animal World of Belarus], Minsk, AN BSSR, 1976, pp. 33–34.

Поступила в редакцию 03.05.2017

Адрес для корреспонденции: e-mail: jackie2094@mail.ru – Ильющенко Е.В.