

**ОРГАНИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ
ВОД БАССЕЙНА РЕКИ УССУРИ В ПРЕДЕЛАХ
ПРИМОРСКОГО КРАЯ**

Т.Н. Луценко

*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, ул. Радио, 7,
Владивосток, 690041, Россия, E-mail: luts@tig.dvo.ru*

Изучено пространственное и сезонное распределение общего органического (C_{Σ}) и растворенного углерода (РОВ) в поверхностных водах бассейна Уссури. В теплый период 2008 и 2010 гг. концентрации углерода варьировали в интервале 3 – 12 мг/л и доля РОВ составляла 65 – 100 % от общего. Уменьшение спектрального отношения E_{250}/E_{365} в ряду Бикин, Большая Уссурка, Уссури, Сунгача, озеро Ханка свидетельствует об уменьшении молекулярных масс и степени ароматической поликонденсации компонентов РОВ.

**ORGANIC SUBSTANCE OF THE SURFACE WATERS OF
USSURY RIVER BASIN IN PRIMORSKY TERRITORY**

T.N. Lutsenko

*Pacific Institute of Geography, FEB RAS, 7 Radio Str., Vladivostok, 690041, Russia,
E-mail: luts@tig.dvo.ru*

Spacial and seasonal distribution of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) in surface waters of the Ussury basin have been studied. In the warm seasons of 2008 and 2010 organic carbon concentrations varied from 3 to 12 mg/l and a share of DOC reached of 65 – 100 % of the total. Decrease of the spectral ratio E_{250}/E_{365} for the row Bikin, Bolshaya Ussurka, Ussury, Sungacha, Khanka Lake testifies that decrease of molecular masses and aromatic polycondensation of the DOC components takes place.

Данные о содержании органического вещества (ОВ) в природных водах необходимы для изучения формирования их состава и биологической продуктивности, исследований качества вод и прогнозных оценок. Содержание ОВ – групповой показатель, определяющийся присутствием в водах основных классов органических веществ, как стойких и лабильных аллохтонных – почвенного происхождения, так и автохтонных – лабильных метаболитов водной биоты. Важнейшими факторами формирования состава ОВ являются климат, гидрологический режим, почвенный и растительный покров, объем и характер сточных вод в бассейне.

В последние два десятилетия дальневосточные исследователи фиксируют рост концентраций ОВ в водах бассейна Амура (Шестеркин, Шестеркина, 2003; Левшина, 2005; Левшина, 2010). Прежде всего такое увеличение связывают с вли-

янием на режим Амура введенных в действие Зейского (1975) и Бурейского (2003) водохранилищ, воды которых содержат более высокие концентрации ОВ за счет поступления гумусированных вод с заболоченных водосборов. Свой немалый вклад техногенного ОВ в воды Амура вносят крупные промышленные города Приамурья. Существенным фактором являются правобережные притоки со стороны Китая, транспортирующие неочищенные сельскохозяйственные, промышленные и коммунальные стоки. В целом, на основе многолетних материалов сети наблюдений Госкомгидромета СССР и Росгидромета на территории страны, установлено, что среднегодовые концентрации ОВ в водах Амура возросли 1,3-1,5 раза (Смирнов, 2009).

Аналогичный тренд увеличения концентраций ОВ в поверхностных водах Приморья выявлен за период многолетних режимных наблюдений на реках Раздольная и Артемовка (Смирнов, 2009). При этом антропогенная составляющая достигает 10–30 % (Раздольная) и 25–50 % (Артемовка) общего стока ОВ. Причиной данной ситуации является, прежде всего, антропогенное загрязнение рек.

В бассейне Усури, крупного притока Амура, реализуются масштабные государственные проекты РФ – строительство магистральных газо- и нефтепроводов. Трассы обоих трубопроводов протяженностью более 500 км прокладываются по расчлененной местности и пересекают десятки рек, формирующих гидрографическую сеть Усури. Строительство и эксплуатация обеих магистральных систем, даже при самом тщательном внимании к экологическим аспектам не может пройти бесследно для водных экосистем в бассейне Усури.

Протяженность общей границы России с КНР по руслу р. Усури составляет более 1100 км. Две-третьи водосбора принадлежит РФ, однако доля китайского населения в бассейне в несколько раз превышает долю русского. Сельское хозяйство и добыча угля являются здесь главными отраслями экономики и интенсивно развиваются, требуя вовлечения в оборот все больших объемов воды (Liu et al., 2000).

В большинстве природных вод, доля растворенного органического вещества (РОВ) в несколько раз превышает долю взвешенного, именно эта форма органического углерода в водах влияет на миграцию растворенных соединений и биодоступность ксенобиотиков. Поэтому в данной работе в рамках Программы исследования природной среды бассейна р. Амур акцент был сделан на изучение растворенной формы углерода РОВ поверхностных вод водосбора Усури.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гидрохимические работы выполнялись в период 2004-2010 гг. Точка отбора вод р. Бикин находится выше впадения р. Алчан. Режимная точка опробования р. Большая Уссурка – выше г. Дальнереченск. Река Усури была опробована выше пос. Кировский и пос. Ружино. Воды р. Сунгача отбирали в истоке, практически это воды оз. Ханка. Оз. Ханка опробовано в северо-восточной части акватории. Пробы воды малых реки бассейна Усури отбирали, главным образом, в среднем течении

Отборы (из приповерхностных горизонтов) проводились в теплый сезон: в фазу паводка – в мае, в сезон летне-осенней межени – августе-сентябре. В лабора-

Таблица 1

Гидрохимическая характеристика поверхностных вод бассейна Усури (2008 г.)

Река	pH	НСО ₃ ⁻ , мг/л	С, мС/см	Ср., мг/л	Мутность, мг/л
май-июнь					
р. Вассиановка	7,22	26,4	59,1	6,4	14,59
р. Снегуровка	6,97	15,1	44,5	4,2	8,36
р. Черниговка	7,16	14,3	42,5	5,4	15,14
р. Кулешовка	7,96	51,06	90,03	7,4	4,91
р. Одарка	6,85	23,7	60,7	9,1	10,86
р. Сорочевка	6,98	20,5	54,3	6,4	16,27
р. Гнилушка	7,28	15,6	45,2	9,8	4,27
р. Кабарга	7,13	20	53,7	7,7	5,29
р. Спасовка	7,3	18,8	49,4	6,6	3,59
р. Тамга	6,78	22,9	56,4	12,8	17,86
р. Кедровка	7,18	26,8	58,1	9,1	13,54
р. Малиновка	7,15	19,5	42,4	3,3	8
р. Бурлитовка	6,73	9,4	26,2	4,7	7,5
р. Ворона	6,85	8,5	24,7	2,9	4,45
р. Черная Речка	7,4	30	54,6	6,3	12,54
р. Ракитиха/Солонцовая	7,37	11,3	33,2	2,7	1,6
р. Ракитиха, низ	7,13	12,7	31,2	3,2	5,1
р. Бурлитка	7,38	13,9	30	3,6	9,41
Р. Бикин	7,78	23,8	46,6	5,9	8,86
р.Б.Уссурка	7,16	21	45,4	3,3	4,8
р. Усури	7,57	21	47,7	6,1	23,68
август-октябрь					
р. Илистая	7,47	42,5	76,7	3,1	4,5
Р. Снегуровка	7,1	25,6	48	2,3	4,6
р. Вассиановка	7,5	101,5	141,6	8,1	17,5
р. Черниговка	6,99	31,1	59,8	3	2,7
р. Кедровка	7,45	79,6	113,6	3,7	16,50
р. Кедровка	7,28	59,6	84,3	11,4	14,61
р. Б.Уссурка	7,25	29,8	51,8	2,2	1,64
р. Усури	7,3	33,2	55	3	3,1

тории пробы фильтровали под вакуумом через мембранные фильтры с размером пор 0,23 мкм.

Пробы воды анализировали по стандартным методикам (Руководство..., 1977). Углерод РОВ был определен бихроматным методом со спектрофотометрическим окончанием (Орлов, Гришина, 1981). В сезон 2010 г. содержание растворенного и взвешенного углерода рассчитывали по данным ХПК, определенным по методике, лицензированной компанией «Люмэкс». Оба варианта анализа показали хорошую сходимость.

Электронные спектры поглощения фильтратов были записаны в интервале длин волн 200-500 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-1650 PC в кварцевой кювете толщиной 1 см относительно бидистиллированной воды.

Таблица 2

Гидрохимическая характеристика поверхностных вод бассейна Усури (2010г.)

Река	рН	НСО ₃ ⁻ , мг/л	С, мс/см	СΣ, мг/л	Ср., мг/л	Мутность, мг/л
май-июнь						
р. Крутобережная	6,9	20,7	42,8	6,9	6	28,7
р. Вассиановка	6,99	22,3	53,3	7,5	7,2	29,7
р. Грибная	6,95	24,5	46,5	3,4	2,7	38,7
р. Черниговка	6,95	25,3	44,7	-	4,1	6,3
р. Челдонка	7,07	38,6	52,6	-	5,3	9,5
р. Голубовка	6,75	34,8	45,9	8,3	8,1	2,9
р. Кедровка	7,16	41,8	66,3	5,6	4,7	14,1
р. Медведица	7,61	74,8	103,7	5,3	4,7	1,9
р. Бикин	6,82	15,3	31,4	7,7	7,7	19,1
р. Б.Уссурка	6,55	12,9	28,2	5,8	5,1	16,2
р. Б. Уссурка	6,93	20,1	33,8	3,0	2,7	9,9
р. Усури	6,94	18,3	35,8	5,9	5,7	11,8
р. Усури	7	22,4	40,6	-	4,9	11,8
р. Сунгача (исток)	7,75	62	-	5,1	3,7	-
август-октябрь						
р. Крутобережная	7,05	47,1	67,9	11,9	8,8	17,39
р. Челдонка	6,86	40,4	56,5	3,9	3,3	8,55
р. Вишневка	6,96	33,6	57,1	6,2	4,2	10,5
р. Евсеевка	7,69	195	227	5,9	3,9	11,89
р. Черниговка	6,87	36,4	58,3	-	3,1	4,82
р. Грибная	7,09	36,5	55	-	4,4	5,33
р. Вассиановка	7,45	78,8	131	-	8,2	9,67
р. Снегуровка	7,04	22,4	43	-	3,6	9,32
р. Усури	7,07	33,6	57	4,3	4,1	5,22
р. Б.Уссурка (мост)	7,03	28,8	42,3	4,3	4,0	3,31
р. Бикин (Алчан)	7,3	30,7	44	4,4	4,4	4,33
оз. Ханка	7,83	69,8	120	4,8	3,1	-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По химическому составу поверхностные воды бассейна Усури – нейтральные, гидрокарбонатно–кальциевые, с низкой минерализацией (табл.1 и 2). Сравнение диапазонов колебаний электропроводности вод весной (паводок) и осенью (межень) свидетельствует о том, что минерализация весенних проб в 1,5 – 2 раза ниже, чем летне-осенних за счет разбавления при более высокой водности.

Концентрации общего органического углерода изменяются в пределах 3-12 мг/л и доля углерода РОВ составляет в них 65–100 %. Преобладающим является весенний вынос РОВ. Наибольшими концентрациями характеризуются реки, дренирующие равнинные, в том числе сельскохозяйственные и заболоченные ландшафты (Бикин, Крутобережная, Евсеевка, Тамга, Вассиановка, Голубовка, Кедровка).

Коэффициент корреляции между электропроводностью вод и концентрацией углерода РОВ проб весенних отборов составляет $r=0,50$ ($P > 0,01$), следовательно

существует достоверная связь между процессами поступления минеральных компонентов вод и РОВ. Для проб летне-осенних отборов ($r=0,26$) связь не достоверна. Период половодья характеризуется относительно более высоким выносом органических и минеральных соединений из органогенных горизонтов почв. В период летне-осенней межени формирование состава вод происходит в большей степени в минеральных горизонтах почв и в зоне трещиноватости коренных пород. Рост концентраций гидрокарбонат-иона имеет атмо-биогенным происхождение (Аржанова, Елпатьевский, 2005) и связан с нейтрализацией растворов, поступающих при выветривании горных пород.

Связь между мутностью и концентрацией РОВ незначима в весенних пробах, это можно объяснить большим различием гидрологии рек весной 2008 и 2010 гг., поскольку 2010 год был аномальным по количеству осадков в зимний период. Однако в летне-осеннюю межень, когда различия водности уже сглажены, связь между выносом взвеси и концентрацией углерода РОВ достоверна $r=0,70$ ($P > 0,01$), и по-видимому, отражает их поступление из минеральных горизонтов почв.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД БАССЕЙНА Р. УССУРИ

Хромофорные свойства РОВ обусловлены наличием гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), имеющих в своей структуре конденсированные сетки ароматического углерода, причем более конденсированы, и, соответственно, более окрашены - ГК.

Спектральный коэффициент E_{250}/E_{365} прямопропорционально связан с молекулярным весом и содержанием конденсированных углеродных фрагментов в структуре компонентов РОВ (Chin et al., 1994; Peuravuori, Pihlaja, 1997), что непосредственно влияет на их подвижность и реакционные свойства.

Средние отношения E_2/E_3 поверхностных вод варьировали от 5,3 до 9,7. Наименьшими величинами характеризовались воды рек Бикин, Б. Уссурка, Уссури в среднем и верхнем течении, Илистая. Наиболее высокими – воды р. Сунгача и оз. Ханка. Таким образом, РОВ поверхностных вод было очень неоднородным

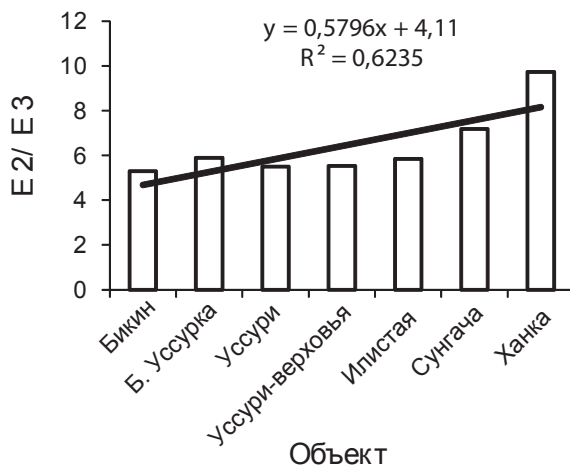


Рис. 1. Пространственное изменение качественного состава РОВ речных вод бассейна Уссури и оз. Ханка по спектроскопическим данным.

по составу: компоненты РОВ рек Бикин, Б. Уссурка, Уссури, Илистая имеют более высокие молекулярные массы и степень ароматической поликонденсации, чем РОВ вод р. Сунгача и оз. Ханка (рисунок).

Проведенные исследования количественного и качественного состава органического углерода поверхностных вод бассейна р. Уссури показали, что валовые концентрации углерода РОВ в основных притоках и оз. Ханка изменяются в широком интервале (3-12 мг/л – общий органический углерод; 3-8 мг/л – углерод РОВ). Поступление РОВ

связано с поступлением минеральных компонентов и взвеси. Качественный состав РОВ, изученный по параметрам спектров поглощения поверхностных вод, позволил выявить пространственный тренд уменьшения молекулярных масс и степени ароматичности РОВ при переходе от северных частей бассейна Уссури к южным. При этом наименее ароматичным по составу является РОВ вод оз. Ханка и ее истока р. Сунгача.

Водосборные бассейны интегрируют в своих водах всю сложность и мозаичность почвенного покрова, однако, по-видимому, в качественном составе РОВ прослеживается провинциальная специфика почвообразования, ведь именно почвы являются основным источником речного ОВ.

Левобережная часть бассейна Уссури, в том числе озеро Ханка, с реками Илистой и Сунгачей принадлежат, главным образом, к равнинным луговым и сельскохозяйственным ландшафтам. Спецификой гумусообразования луговых почв является низкая подвижность гуминовых кислот в почвенном профиле (Иванов, 1976). Миграция РОВ здесь, по-видимому, происходит за счет низкомолекулярных компонентов негумусовой природы. Низкая ароматичность РОВ оз. Ханка может быть связана с его уникальностью именно как озерной системы. Особенностью озера является высокая мутность вод, концентрации взвеси достигают летом 100-200 мг/л. Повышенная мутность озера во многом может быть связана с эрозией сельскохозяйственных почв (Чудаева, 2002). Тонкая взвесь, по-видимому, сорбирует специфические гуминовые компоненты РОВ, выносимые реками с водосборов, в результате в его составе повышается доля низкомолекулярных неокрашенных алифатических компонентов. Помимо этого, низкая ароматичность РОВ озерных вод может быть связана с фотолитической деструкцией, которой подвержены, в первую очередь, высокомолекулярные компоненты РОВ. Наконец, сама биогеохимия озерной экосистемы отличается от таковой речных вод, что может проявляться в более высоком вкладе в состав РОВ автохтонного органического вещества, гораздо более алифатичного по структуре.

ЛИТЕРАТУРА

- Аржанова В.С., Елпатьевский П.В. 2005. Геохимия, функционирование и динамика горных геосистем Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука. 247 с.
- Иванов Г.И. 1976. Почвообразование на юге Дальнего Востока. М.: Наука, 198 с.
- Левшина С.И. 2010. Органическое вещество поверхностных вод бассейна Среднего и Нижнего Амура. Владивосток: Дальнаука. 144 с.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. 1977. Л.: Гидрометеоиздат. 540 с.
- Орлов Д.С., Л.А.Гришина. 1981. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Московского ун-та. С. 32–33.
- Чудаева В.А. 2002. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 391 с.
- Левшина С.И. 2005. Динамика органического вещества в водах Амура в районе крупных городов // География и природ. ресурсы. № 4. С.42–47.
- Смирнов М.П. 2009. Оценка общего и техногенного речного стока органического вещества с территории СНГ // Вод. Ресурсы. Т. 36, № 6. С.68–3693.

- Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. 2003.** Роль р. Сунгари в формировании химического состава вод Среднего Амура в зимнюю межень // Биогеохим. и гидроэкол. Оценки наземных и пресноводных экосистем. Владивосток: Дальнаука. С. 106–1210.
- Chin Y.-P., Aiken G. and O'Loughlin E. 1994.** Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances // Environ Sci. Technol. V. 28. P. 1853–1858.
- Liu Hong-yu, LuXian-guo, Wang Chang-ke. 2000.** Study on the sustainable development of wetland resources in the Ussuri / Wusuli river basin // Chinese geographical science. V. 10, N 3. P. 270–275.
- Peuravuori J., Pihlaia K. 1997.** Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances // Analitica Chimica Acta. V. 337. P. 133–149.