

Введение В г. Казань наиболее крупные водные объекты – озеро Кабан, р. Казанка и Куйбышевское водохранилище (в пределах города). Данные водоемы испытывают на себе значительное антропогенное воздействие, будучи приемниками сточных вод различных предприятий города, что отражается в низком качестве их поверхностных вод. Куйбышевское водохранилище является основным источником питьевого водоснабжения города, а кроме того это главная транспортная артерия города и республики в целом, помимо этого здесь ведется интенсивная добыча нерудных строительных материалов, что все вместе также сказывается на экологическом состоянии водохранилища [1]. В тоже время, прибрежные полосы водоемов активно используются под строительство. В частности, на правобережной пойме р. Казанка возводится футбольный стадион на 45 тысяч мест, на левобережье возведены Дворец единоборств «Ак Барс», Дворец водных видов спорта, для чего уже была засыпана большая площадь поймы Казанки и ликвидированы некоторые объекты ООПТ «Островки Казанки». На озере Средний Кабан летом 2011 года Центра гребных видов спорта был введен в эксплуатацию. При этом были проведены мероприятия по благоустройству береговой зоны озера: на береговой полосе, противоположной Гребному каналу, еще в 2010 году был отсыпан песчаный пляж, а летом 2011 года производился снос значительной полосы высшей водной растительности и засыпка береговой зоны строительным мусором. Проведение данных мероприятий оказывает определенное воздействие на водоемы, приводит к изменению гидрологического и гидрохимического режимов, что в результате сказывается на их экологическом состоянии. Цель данной работы – оценить экологическое состояние водных объектов г. Казань по гидрохимическим показателям, а также по степени загрязнения донных отложений тяжелыми металлами и нефтепродуктами. Материал и методы Для анализа нами были использованы результаты мониторинга поверхностных вод озера Средний Кабан, р. Казанка и Куйбышевского водохранилища за последние пять лет на государственной наблюдательной сети Росгидромета. Поскольку все исследованные водоемы имеют статус рыбо-хозяйственных, для оценки использовались значения предельно-допустимых концентраций (ПДК) для рыбо-хозяйственных водоемов. Качество поверхностных вод оценивалось с использованием Удельного комбинаторного индекса загрязнения (УКИЗВ) [2]. Дополнительно производили отбор проб донных отложений (ДО) согласно [3]. Пробы отбирались с мая по октябрь 2011 – 2012 годов. На оз. Ср. Кабан пробы отбирались в трех створах: №1- середина озера, №2- 500 м ниже сброса циркуляционного канала ТЭЦ-1, №3- водозабор ТЭЦ-1. В р. Казанка пробы отбирали в створе 2.7 км выше бытового устья, 0,5 км выше автодорожного моста, правый и левый берег. На Куйбышевском водохранилище работы проводились в черте г. Казань, выше водозабора и 500 м ниже выпуска сточных вод г. Казани. Пробоподготовка и

определение содержания токсикантов промышленного происхождения (нефтепродуктов и тяжелых металлов железа, марганца, меди, цинка, хрома, никеля кадмия, свинца и кобальта) проводились в соответствии с [4]. В связи с отсутствием ПДК, степень загрязнения донных отложений тяжелыми металлами определялась по превышению концентраций относительно «фона». В качестве «фона» используются донные отложения, отобранные в условно экологически чистом (фоновом) районе. В соответствии с ИСО 11074-1:1996, фоновая концентрация - это средняя концентрация вещества в исследуемых грунтах, зависящая от геологических и почвообразующих условий, поэтому фоновыми массовыми долями можно считать их концентрации в грунтах, не подвергшихся техногенному воздействию, удаленных примерно на 15 км и более от источников выбросов. При этом грунты фоновых участков должны быть аналогами загрязненных. Массовая доля тяжелых металлов в грунте, превышающая фоновое значение в 3 раза и более, служит показателем загрязнения. Опасность загрязнения тем выше, чем выше класс опасности ТМ. Нами в качестве фоновых были использованы пробы донных отложений, отобранные на оз. Ильинское (глинистый ил) и оз. Успенское (песчаная). Данные озера располагаются в буферной зоне Раифского участка Волжско-Камского биосферного заповедника, то есть интенсивное загрязнение данных озер исключено. Определение степени загрязнения донных отложений тяжелыми металлами проводили по методике ИМГРЭ. В связи с отсутствием ПДК для нефтепродуктов в ДО, применяли классификацию донных отложений по степени их нефтяного загрязнения в мг/кг сухого остатка по [5]. Результаты и их обсуждение

Гидрохимический режим В оз.С.Кабан вследствие поступления термальных сточных вод КТЭЦ-1 температура воды в озере в среднем на 1,5оС выше, чем в аналогичных озерах. Тип воды в озере преимущественно сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевый. Существенный вклад в загрязнение озера вносят соединения тяжелых металлов. В 2006-2012 гг. в воде озера отмечались превышения ПДК по содержанию меди, железа, цинка, марганца, никеля и свинца. В 2010 г. отмечались самые высокие за период исследований концентрации тяжелых металлов в воде. Содержание меди в придонных слоях превышало ПДК в 21 раз, железа – в 3,7, марганца – в 197 раз. Результаты усредненных данных по гидрохимическому составу воды в оз. Средний Кабан за последние 6 лет показали, что в озере наблюдаются превышения ПДК по: соединениям меди – 13 ПДК, нефтепродуктов – 9,6 ПДК, азоту нитритному 10,5 ПДК (уровень ВЗ – высокое загрязнение), железу общему — 4,7 ПДК, азоту аммонийному и сульфатам — по 4,3 ПДК, БПК5 – 3,0 ПДК, фенолам — 2,0 ПДК, фосфатам — 1,5 ПДК. Значительные превышения ПДК по нефтепродуктам и тяжелым металлам отмечались в озере и ранее [6]. То есть, экологическое состояние озера характеризуется не только высокой степенью эвтрофирования, но и высоким загрязнением токсичными нефтепродуктами и тяжелыми металлами за счет поступления сточных производственных и

ливневых вод. Поверхностные воды озера Средний Кабан по степени загрязненности относились к 4 классу качества вод («грязные») в течение всего периода наблюдений. При этом значения УКИЗВ изменялись от 3,75 до 5,78. Самые высокие его значения были отмечены в 2006 году. Водные массы нижнего течения р. Казанка относятся к сульфатному классу, кальциевой группе. Река отличается высокой минерализацией – 1500-1700 мг/л. Для нижнего течения реки характерны высокие значения содержания сульфатов – до 990 мг/л., что в 4-5 раз превышает содержание сульфатов в большинстве других рек республики. Однако содержание сульфатов связано с геологическими особенностями местности реки в нижнем ее течении, где долины дренируют нижнепермские сульфатно-кальциевые воды, циркулирующие в хорошо растворимых и водопроницаемых породах [7, 8]. Комплексная оценка качества поверхностных вод р. Казанка в черте г. Казань показала, что качество вод реки остается неблагополучным. Для 6 загрязняющих веществ в течение 5 лет загрязненность воды определялась как «характерная» (сульфаты, химическое потребление кислорода, БПК₅, соединения меди, азот аммонийный и нефтепродукты). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносили сульфаты и соединения меди. Сульфаты являются критическим показателям загрязненности воды. Среднегодовые и максимальные концентрации за последние 6 лет составили соответственно: соединений меди – 3.7 и 16.0 ПДК; нефтепродуктов – 2.5 и 9.0 ПДК; сульфатов – 4.8 и 9.1 ПДК; фенолов – 1.1 и 6.0 ПДК; соединений азота аммонийного – 1.4 и 8.5 ПДК; соединений азота нитритного – 1.1 и 0.8 ПДК; биохимического потребления кислорода по БПК₅ – 1.4 и 3.4 ПДК. С 2006 года в пункте наблюдений поверхностные воды реки характеризовались как «грязные» и относятся к 4 классу качества. Значения УКИЗВ изменялись от 4,23 до 4,51. Сравнивая уровень загрязнения устьевого участка р. Казанка в последние годы с таковым в начале прошлого десятилетия видно, что качество воды осталось на том же уровне [7, 8, 9, 10] и тенденции к его улучшению не проявлялось. В Куйбышевском водохранилище в районе г. Казань кислородный режим Кислородный в целом удовлетворительный, содержание взвешенных веществ изменяется незначительно. Превышение ПДК наблюдалось по 12 ингредиентам химического состава воды. Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносили соединения меди, ХПК, БПК₅, азот аммонийный, азот нитритный и нефтепродукты, загрязненность воды для которых определялась как «характерная» согласно классификации воды по повторяемости случаев загрязненности [2]. Среднегодовая и максимальная концентрации соединений меди составили соответственно 3.2 и 10.0 ПДК; нефтепродуктов – 2.6 и 4.2 ПДК; фенолов – 1.2 и 3.0 ПДК; соединений азота аммонийного – 1.1 и 1.9 ПДК; соединений азота нитритного – 1.5 и 2.5 ПДК; легкоокисляемых органических соединений по БПК₅ – 1.1 и 1.7 ПДК и трудноокисляемых органических

соединений по ХПК - 1.7 и 2.9 ПДК. Наибольший вклад в общий уровень загрязнения в 2012 году вносили соединения меди и марганца, загрязненность воды для этих соединений определялась как «характерная». Комплексная оценка уровня загрязнения поверхностных вод Куйбышевского водохранилища показала, что качество вод водохранилища, осталось неблагополучным. Поверхностные воды Куйбышевского водохранилища в районе г. Казань характеризовались как «грязные». Значения УКИЗВ варьировали от 3,61 до 4,28. То есть, с начала нового тысячелетия, когда экологическое состояние водохранилища в черте города характеризовалось как «напряженное», а для водоема были характерны процессы антропогенного эвтрофирования [9], ситуация в водоеме не улучшилась. Донные отложения являются накопителем и преобразователем вещества и энергии в водных объектах, им принадлежит особая роль в протекании процессов внутри водоема, велико их влияние на круговорот веществ в водных объектах. В условиях усиливающегося антропогенного воздействия эта проблема приобретает особую актуальность. В тоже время, изучение уровня загрязнения донных отложений позволяет определить степень техногенного и антропогенного воздействия на конкретный водоем, миграцию в нем химических элементов. Высокие концентрации отдельных элементов в донных отложениях характеризуют общий уровень загрязнения воды в водоеме и существенно влияют на состояние и здоровье водного объекта. Кроме того, при определенных условиях, которые могут сложиться как в естественных условиях, так и в результате деятельности человека, возможна десорбция химических элементов из донных отложений в воду, что может стать причиной вторичного загрязнения воды в водоеме. При изучении уровня загрязнения донных отложений в качестве реперных элементов часто используют тяжелые металлы, т.к. в результате многочисленных исследований, проведенных различными авторами, было установлено, что высокая степень загрязненности тяжелыми металлами донных отложений, особенно с большим содержанием ила, совпадает с повышенными содержаниями других токсичных веществ. При этом существенное влияние играет сорбционная емкость донных отложений: илы всегда содержат большее количество токсикантов по сравнению с песками, важен также и гидродинамический режим водоема и его глубина. В большей степени загрязнены токсичными веществами глинисто- органические илы, которые обычно скапливаются на участках с застойным гидродинамическим режимом и преимущественно на мелководьях. Именно в плесовых, мелководных участках водоемов чаще всего и обнаруживаются участки дна с повышенным содержанием загрязнителей. [11]. Так как, несмотря на очевидную опасность загрязнения донных отложений водных объектов, ПДК в России для них пока не установлены. Нами проведена оценка уровня загрязненности донных отложений следующим образом: - по их содержанию в донных отложениях относительно

фоновых концентраций, определенных для данного водоема - по уровню загрязнения водоема тяжелыми металлами использовался комплексный метод оценки уровня загрязнения по методике ИМГРЭ [12] - по степени их нефтяного загрязнения в мг/г сухого остатка. В качестве реперных элементов были выбраны тяжелые металлы и нефтепродукты. В оз. Ср. Кабан по механическому составу только 50% от общего количества проб могут быть отнесены к илам. Остальные - песок или заиленный песок (в 2011г, на первом этапе работы, 92% от общего количества проб были илистыми). ДО р. Казанка по механическому составу только в 60% от общего количества проб могут быть отнесены к илам. Остальные - песок или заиленный песок. В Куйбышевском же водохранилище - только 33% от общего количества проб могут быть отнесены к илам. Остальные - песок или заиленный песок. Среднее содержание тяжелых металлов (ТМ) донных отложений оз. Средний Кабан превышает их содержание в фоновых пробах в 1.5- 15 раз, в Казанке - в 1.1-12 раз, на обследованном участке Куйбышевского водохранилища - 0,9-1,25. Результаты концентраций ТМ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Концентрации ТМ в донных отложениях (в мг/кг)

Металл	Фон	Куйб.	в-ще р. Казанка	Оз. Ср. Кабан
Mn	(50,0)	166,7±66,9 (1,25)*	102,8±19,0 (0,6)	242,2±27,7 (3,5)
Cu	(21,0)	6,2±2,5 (1,15)	15,8±6,7 (2,5)	25,0±4,2 (6,0)
Zn	(30,0)	18,9±9,8 (1,0)	30,4±6,1 (1,6)	42,0±4,6 (3,2)
Cr	(28,0)	53,3±7,5 (5,1)	63,0±19,6 (5,7)	36,9±8,7 (3,3)
Ni	(29,0)	11,7±6,5 (0,9)	11,4±2,2 (0,65)	18,6±2,3 (10,0)
Cd	(0,16)	0,4±0,1 (1,0)	0,7±0,1 (1,4)	1,2±0,1 (4,5)
Pb	(10,0)	8,4±3,0 (1,05)	14,1±2,2 (1,4)	21,3±2,3 (1,5)

* - В долях от фона. Превышение фонового содержания тяжелых металлов более, чем в три раза считается существенным уровнем загрязнения грунта. Это загрязнение тем опаснее, чем выше класс опасности ингредиента, содержание которого велико. Концентрация никеля в донных отложениях озера Ср. Кабан превышает фоновые значения во всех точках отбора более, чем в три раза, это говорит об общем загрязнении донных отложений оз. Кабан соединениями никеля. Существенное постоянное превышение в донных отложениях озера фоновых содержаний (в 3.3- 10 раз) по содержанию железа, марганца, меди, цинка, хрома, никеля и кадмия зафиксировано в пробах, отобранных в точке № 3, именно здесь уровень загрязнения тяжелыми металлами максимальный. Появление никеля в донных отложениях оз. Кабан можно объяснить влиянием стоков ТЭЦ-1, расположенной в непосредственной близости. В р. Казанка отмечено свыше трех фоновых концентраций составило содержание хрома и меди (в среднем в 2.5 и 5.7 раза). Фон превышен также по содержанию железа, цинка, кадмия и свинца в 1.1-1.6 раза. Все наибольшие превышения фоновых концентраций зафиксированы в точке отбора «левый берег». Максимальные превышения фоновых концентраций в Куйбышевском водохранилище (в 1.2- 5.1 раз) отмечены по содержанию меди, марганца и хрома. Наибольшее количество превышений фоновых концентраций по содержанию тяжелых металлов в донных отложениях отмечено в районе

городского водозабора. Для определения степени загрязнения по методике ИМГРЭ, Сначала рассчитывается т.н. суммарный показатель загрязнения (СПЗ). Методика расчета значений СПЗ следующая: Для получения интегральных показателей степени загрязнения донных отложений тяжелыми металлами для каждой станции были вычислены значения суммарного показателя загрязнения (СПЗ). В качестве нормативных величин степени загрязнения по каждому элементу были использованы результаты собственных исследований. На первом этапе вычисляются значения коэффициентов концентрации по каждому элементу в каждой точке отбора. По формуле: $C_K = \frac{C}{C_{фон}}$, где C_K - коэффициент концентрации, C - содержание элемента в пробе, $C_{фон}$ - фоновое содержание элемента. На следующем этапе вычисляются значения СПЗ для каждой точки отбора по формуле: $СПЗ = \sum K - (n - 1)$, где n - число суммируемых веществ, коэффициент концентрации которых выше 1.0, K - коэффициент концентрации каждого элемента. Основываясь на полученные показатели СПЗ можно сделать вывод, что донные отложения озера Средний Кабан имеют умеренно опасную степень загрязнения, а в точке отбора № 3- опасную степень загрязнения тяжелыми металлами (табл. 2). В р. Казанка СПЗ для правого берега соответствует слабому загрязнению донных отложений тяжелыми металлами, левый берег - имеет допустимую степень загрязнения, в среднем состояние донных отложений - «слабое загрязнение» комплексом тяжелых металлов. Данный уровень загрязнения донных отложений р. Казанка тяжелыми металлами отмечался также и ранее [8]. В районе городского водозабора, выше г. Казани, донные отложения больше загрязнены соединениями тяжелых металлов, чем в районе пос. Победилово, который расположен ниже города. Значение суммарного показателя для пункта «Водозабор г. Казани» - пограничное между слабым загрязнением и допустимой степенью загрязнения. В Куйбышевском водохранилище СПЗ для двух пунктов наблюдения, а также среднее значение соответствует определению «слабое загрязнение». В тоже время отмечается [11], что тяжелые металлы являются приоритетными загрязнителями донных отложений Куйбышевского водохранилища. По содержанию нефтепродуктов в донных отложениях исследованных водоемов, выявлено следующее.

Пункт наблюдений	По ТМ [12]	По НП [5]	СПЗ	Степень загрязнения	Содержание мг/кг	Класс
Оз. Средний Кабан Ст. №1	10.6	допустимая	50	чистые		
Ст. №2	7.4	слабое загрязнение	60	чистые		
Ст. №3	41.2	опасная	713	грязные		
Среднее	31.4	умеренно опасная	271	средне загрязненные		
р. Казанка Правый берег	2.6	слабое загрязнение	250	средне загрязненные		
Левый берег	12.5	допустимая	1090	очень грязные		
Среднее	7.7	слабое загрязнение	670	грязные		
Куйбышевское водохранилище Водозабор г. Казани	8.0	слабое загрязнение	74	чистые		
Победилово	1.3	слабое загрязнение	37	чистые		
Среднее	4.5	слабое загрязнение	55	чистые		
В оз. Ср. Кабан		наиболее загрязненным нефтепродуктами				

участком является точка отбора № 3, здесь установлено максимальное стойкое загрязнение нефтепродуктами. Среднее содержание нефтепродуктов в песчаных донных отложениях оз. Ср. Кабан не превышает фоновых значений для данного района. В среднем по обобщенным результатам за 2011-2012 годы степень загрязнения донных отложений озера - «грязные» (табл. 2). В р. Казанка наиболее загрязненный нефтепродуктами участок - левый берег, степень загрязнения - «очень грязные», в среднем состояние донных отложений реки оценивается как «грязные». Степень загрязнения нефтепродуктами донных отложений Куйбышевского водохранилища у г. Казани - незначительна, состояние донных отложений оценивается как «чистые». В среднем состояние донных отложений по содержанию нефтепродуктов удовлетворительное. Высокое содержание нефтепродуктов в донных отложениях оз. Средний Кабан и р. Казанка возможно связано с производством в весенне-летний период 2011 - 2012 гг. работ по строительству объектов различного уровня (гребной канал на оз. Ср. Кабан, стадион, центр единоборств и транспортная развязка - на р. Казанка). В данных работах было задействовано большое количество единиц тяжелой строительной техники, а также плавсредства и земснаряды. Возможно также поступление нефтепродуктов с поверхностным стоком с близлежащих территорий. Заключение Проведенные исследования показали, что водные объекты г. Казани оз. Средний Кабан, р. Казанка, Куйбышевское водохранилище (в пределах города), по гидрохимическим показателям характеризуются как «грязные». При этом характерными загрязняющими веществами для всех объектов служат органические вещества (по БПК), аммонийный азот и нефтепродукты. Донные отложения в разной степени загрязнены тяжелыми металлами и нефтепродуктами. Наиболее загрязненными оказались донные отложения озера Средний Кабан. Поскольку донные отложения являются своего рода «депо» химических соединений в водоемах, при определенных условиях, например изменении гидрохимического режима, некоторые загрязняющие вещества могут переходить в водную среду, что может привести к риску вторичного загрязнения водоема, ухудшению его экологического состояния.