

Министерство образования и науки Российской Федерации
«Южно-Уральский государственный университет»
Факультет «Химический»
Кафедра «Экологии и природопользования»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, доцент кафедры
анатомии УралГУФК,
к.пед.н, доцент


И.Ф.Харина
27 июля 2016г.



ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

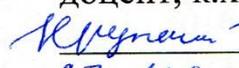
Заведующий кафедрой


В.В.Авдин
10 июля 2016г.

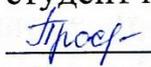
Макрофиты как индикаторы состояния разнотипных озер Ильменского
государственного заповедника

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 022000.2016.888. ПЗ ВКР

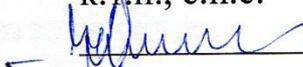
Руководитель работы,
доцент, к.х.н.


Т.Г. Крупнова
27 июля 2016г.

Автор работы
студент группы Хим-442


А.И. Проскурина
26 июля 2016г.

Нормоконтролер, доцент,
к.т.н., с.н.с.


В.Р. Гофман
9 июля 2016г.

Челябинск 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Факультет «Химический»
Кафедра «Экологии и природопользования»
Специальность «022000 – Экология и природопользование»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой


В.В. Авдин
10 июня 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студента
Проскуриной Анастасии Игоревны

Группа Хим-442

1 Тема работы «Макрофиты как индикаторы состояния разнотипных озер
Ильменского государственного заповедника»

утверждена приказом по университету от 15.04 2016 г. № 661
(утверждена распоряжением по факультету от _____ 2016 г. № _____)

2 Срок сдачи студентом законченной работы 11 июня 2016 г.

3 Исходные данные к работе

Данные собраны во время практики в Ильменском государственном заповеднике.

4 Содержание расчетно-пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

- 1) Литературный обзор
 - 1.1) Ильменский государственный заповедник
 - 1.2) Экологический мониторинг
 - 1.3) Особенности окислительно-восстановительных процессов в озерах
 - 1.4) Классификация природных вод
 - 1.5) Постановка цели и задач исследования
- 2) Экспериментальная часть
 - 2.1) Правила отбора проб
 - 2.2) Методики исследования водоемов

3) Обсуждение и результаты исследования

Заключение

Библиографический список

Приложение

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов в листах формата А1)

• Титульный лист (Макрофиты как индикаторы состояния разнотипных озер Ильменского государственного заповедника)

• Цель и задачи

• Карта-схема озер Ильменское и Аргаяш

• Методика определения значений относительного обилия и частоты встречаемости организмов

• Методики определения физико-химических показателей качества воды

• Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

• Виды и частота встречаемости макрофитов (таблица)

• Продолжение таблицы

• Корреляционный канонический анализ

• Граф по коэф. Съеренсена-Чекановского (центрирование по виду *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Steud)

• Граф по коэф. Съеренсена-Чекановского (центрирование по виду *Carex riparia*)

• Граф по коэф. Съеренсена-Чекановского (центрирование по виду *Carex acuta*)

• Метод главных компонент

• Результаты РФА (диаграммы)

• Результаты РФА (диаграммы)

• Выводы

• Выводы

• Список опубликованных работ по теме ВКР

Всего _____ 20 _____ слайдов

6 Дата выдачи задания 01.09.2015

Руководитель _____ Т.Г. Крупнова

Задание принял к исполнению _____ А.И. Проскурина

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

| Наименование этапов выпускной квалификационной работы | Срок выполнения этапов работы | Отметка о выполнении руководителя |
|--|-------------------------------|---|
| Физико-химический и гидробиологический анализ воды гидроэкосистем Ильменского государственного заповедника: озер Ильменское, Аргаяш, и р. Черемшанка | Июль 2015, 2016 г. |  |

Продолжение таблицы

| Наименование этапов выпускной квалификационной работы | Срок выполнения этапов работы | Отметка о выполнении руководителя |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|
| Литературный обзор данных о гидроэкосистемах Ильменской группы | 1 марта | <i>Крупнова</i> - |
| Систематизация данных, полученных в результате исследований | 1 апреля | <i>Крупнова</i> - |
| Обработка результатов и анализ изученных процессов | 15 апреля | <i>Крупнова</i> - |
| Оформление пояснительной записки к научно-исследовательской дипломной работе | 15 мая | <i>Крупнова</i> - |

Заведующий кафедрой _____ *Авдин* /В.В. Авдин
 Руководитель работы _____ *Крупнова* /Т.Г. Крупнова
 Студент _____ *Проскурина* /А.И. Проскурина

РЕФЕРАТ

Проскурина А.И. Макрофиты как индикаторы состояния разнотипных озер Ильменского государственного заповедника. – Челябинск: ЮУрГУ, 2016. – 68 с., 9 ил. 7 табл., библиогр. список – 43 наим., 2 прил.

В данной научно-исследовательской работе проводится исследование группы озер Ильменского государственного заповедника: Ильменское, Аргаяш по физико-химическим и гидробиологическим показателям качества воды. Выявлена взаимосвязь химических и гидробиологических показателей качества воды.

Целью данной работы является рассмотрение возможного использования макрофитов как индикаторов состояния водных экосистем Ильменского государственного заповедника (Ильменское и Аргаяш).

В связи с поставленной целью задачами являются:

- Определить флористический состав макрофитов озер;
- Выявить индикаторные виды;
- Выявить связь состава макрофитных сообществ от физико-химических параметров водной среды;
- Оценить возможность использования элементного состава макрофитов для биоиндикации.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 8 |
| 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 9 |
| 1.1 Ильменский государственный заповедник..... | 9 |
| 1.1.1 Общие сведения | 9 |
| 1.1.2 Растительный мир Ильменского заповедника..... | 9 |
| 1.1.3 Животный мир Ильменского заповедника | 10 |
| 1.1.4 Минеральные ресурсы Ильменского заповедника | 11 |
| 1.1.5 Озера Челябинской области | 12 |
| 1.2 Экологический мониторинг | 13 |
| 1.2.1 Роль макрофитов в системе регионального мониторинга..... | 15 |
| 1.2.2 Взаимосвязь физико-химических и гидробиологических показателей качества воды..... | 18 |
| 1.3 Особенности окислительно-восстановительных процессов в озерах | 20 |
| 1.4 Классификация природных вод | 25 |
| 1.4.1 Классификация по трофическому состоянию | 26 |
| 1.4.2 Классификация зон сапробности | 27 |
| 1.5 Постановка цели и задач..... | 28 |
| 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 29 |
| 2.1 Правила отбора проб..... | 29 |
| 2.2 Методики исследования водоемов | 31 |
| 2.2.1 Определение физических показателей качества воды | 31 |
| 2.2.1.1 Определение температуры..... | 31 |
| 2.2.1.2 Определение запаха и вкуса воды..... | 31 |
| 2.2.1.3 Определение характера и интенсивности окраски..... | 33 |
| 2.2.2 Определение химических показателей качества воды | 34 |
| 2.2.2.1 Потенциометрический метод | 36 |
| 2.2.2.2 Кондуктометрический метод..... | 37 |
| 2.2.2.3 Спектрофотометрический метод | 37 |
| 2.2.2.3.1 Определение содержания иона аммония..... | 38 |
| 2.2.2.3.2 Определение содержания нитритов..... | 39 |
| 2.2.2.3.3 Определение содержания фосфатов | 40 |
| 2.2.2.3.4 Определение содержания ионов железа | 41 |
| 2.2.2.4 Жесткость воды..... | 42 |
| 2.2.2.4.1. Общая жесткость воды | 43 |
| 2.2.2.4.2. Кальциевая жесткость воды..... | 43 |
| 2.2.2.4.3 Магниева жесткость воды | 44 |
| 2.2.2.5 Окисляемость | 44 |
| 2.2.2.6 Растворенные в воде газы | 46 |
| 2.2.2.6.3 Растворенный углекислый газ | 46 |
| 2.2.2.6.4 Растворенный кислород | 47 |
| 2.2.2.7 Рентгенофлуоресцентный анализ | 49 |

| | |
|--|----|
| 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ..... | 50 |
| 3.1 Исследование физико-химических и гидробиологических свойств воды.. | 50 |
| 3.2 Результаты..... | 50 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 59 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 60 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А..... | 63 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 67 |

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная антропогенная нагрузка на водоемы Южного Урала вызывает потребность в проведении разностороннего экологического мониторинга водных экосистем региона. Особый интерес представляет изучение озер Ильменского заповедника, обладающих эталонными свойствами по отношению к другим водоемам Челябинской области.

Сравнение в этом плане различных заповедных озер, где есть возможность вести наблюдения за естественными природными процессами при минимальном воздействии человека, с озерами сопредельных территорий может внести вклад в экологическое прогнозирование и разработку мер по охране и рациональному использованию водоемов.

В настоящее время на Южном Урале очень остро стоит вопрос антропогенной деградации водоемов, как целостных экосистем, с чем связано снижение биологического разнообразия в регионе, а также уничтожение ценных источников пресной воды. Поэтому здесь чрезвычайно важно углубленное комплексное изучение водных систем, отдельных их компонентов – биотических и абиотических – и взаимосвязей между ними с целью разработки мер по охране и комплексному использованию природных ресурсов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Ильменский государственный заповедник

1.1.1 Общие сведения

Ильменский государственный заповедник им. В. И. Ленина Челябинского научного центра УрО РАН – старейшее научно-исследовательское учреждение в составе Уральского отделения РАН, один из первых заповедников в России. Был организован в соответствии с декретом СНК РСФСР 14.05.1920; в 1935 году преобразован в комплексный с целью сохранения и изучения минеральных богатств, флоры и фауны Южного Урала; в 1951 году вошел в состав Российской академии наук. Является уникальным минералогическим объектом и участком биосферы, представляющим ландшафтный комплекс восточного макросклона Уральского хребта. Площадь заповедника составляет 303,8 км², из которых около 9% приходится на акватории, представленные многочисленными озерами. На территории заповедника заложено 400 копей, где установлено свыше 70 горных пород, 268 видов и 94 разновидности минералов, из которых 16 впервые открыты в Ильменах.

В структуру заповедника входят биологические лаборатории, естественнонаучный музей, научная библиотека, архив, научно-производственная база для проведения полевых практик студентов, информационно-издательский центр. За более чем 200-летнюю историю изучения Ильменского комплекса он являлся основной для разработки многих фундаментальных проблем в области минералогии, магмообразования, метаморфизма.

Одним из основных направлений деятельности Ильменского заповедника является оценка состояния и проблемы сохранения биоразнообразия растительных и животных сообществ, их естественных мест обитания на территории заповедника и сопредельных территорий. За последние годы для заповедника установлено свыше 700 новых видов организмов. На территории заповедника находятся 16 крупных и 14 мелких озер и озеровидных водоемов. Разные по возрасту, морфологии, продуктивности др. параметрам, почти не нарушенные антропогенным воздействием, расположенные на небольшой территории в общих ландшафтно-климатических условиях, они представляют собой уникальный полигон для комплексных гидроэкологических исследований.

Ежегодно в заповеднике работают трудовые и учебные экспедиции из различных городов России, проходят практику около 150 студентов [1].

1.1.2 Растительный мир Ильменского заповедника

Растительный покров представлен различными типами сосново-березовых лесов, занимающий 85% территории. В своеобразной по составу и генезису флоре сосудистых растений представлено: высших растений – 823, низших растений –

более 270 видов. Фауна позвоночных насчитывает 221 вид, видовой состав беспозвоночных животных оценивается более чем в 10 тыс. видов.

Ильменский заповедник расположен в переходной полосе от горнолесного Урала к равнинной степи Зауралья и Западно-Сибирской низменности. 85% его территории покрыто лесами и лугами и зарослями степных кустарников, появившимися после интенсивных в прошлом рубок, а также лесных пожаров. В типологическом отношении леса не богаты. Наполовину они состоят из сосны, а остальное приходится на березу, осину, лиственницу, ольху, иву. В Ильменских лесах часто встречается калина, жимолость, шиповник, боярышник, черемуха, рябина, малина, вишня, несколько видов ивы, черная и красная смородина. Леса славятся богатством ягод, особенно много брусники и черники, а на севере – клубники и вишни. Довольная разнообразна флора грибов заповедника.

Незначительная часть заповедной земли занимают горные степи и луга. Луга разнообразны. Больших площадей они не занимают и чаще попадаются лишь малыми участками [2].

Флора Ильменского заповедника на границе гор и степей своеобразна. На его территории соседствуют типичные представители степной, лугово-степной, лесной и болотной растительности.

Особый рельеф Ильмен создает разнообразные условия для жизни растений, что способствует сохранению в этих местах некоторых древних представителей зеленого мира. На заповедных болотах и сегодня еще можно увидеть тундровые и таежные растения, например, морошка, голубика. На горных склонах остались растения «приледниковой степи»: лисохвост сизый, овсен пустынный и др.

Строгой охране от любого вмешательства человека подлежат исчезающие лесные сообщества Ильменских гор, в первую очередь, бруснично-черничный, в котором нашли убежище редкие растения темнохвойной тайги. Тайга занимала приозерные районы.

На вершинах и северных склонах Ильменского хребта сохранились небольшие участки лиственного леса. Здесь до наших дней уцелели древние виды растений.

Всего в заповеднике насчитывается 23 вида эндемичных растений. В Красную книгу занесено более 30 редких и исчезающих видов растений Ильмен [3].

1.1.3 Животный мир Ильменского заповедника

Животный мир заповедника небогат. Тут нет редких, нигде более не встречающихся видов. На его территории обитают почти все звери и птицы, живущие на Урале.

Лоси и косули – представители копытных – истреблялись во время весенних и осенних миграций. Уже в конце 20 годов косули стали редкими, а лоси исчезли. Лишь с 1935 года, когда заповедник стал комплексным, т.е. под охрану взяли не только уникальные недра, но и всю землю с лесами и водоема, животные получили покой.

В заповеднике постоянно живут представители нескольких отрядов млекопитающих. Ранее почти исчезнувший лось появился вновь. Косуль в заповеднике стало больше. Третий представитель парнокопытных – дальневосточный пятнистый олень [4].

Еще одно животное – бобр, самый крупный представитель отряда грызунов. Найдя благоприятные условия: множество небольших рек, озерные протоки, обилие корма – бобры построили плотины и хатки. Колония их увеличилась более чем в 30 раз. Также на озерах обитает ондатра с 1954 года.

Постоянные жители заповедника – волк, лиса, барсук, лесная куница, горноста́й, хорь светлый, ласка, зайцы, еж, крот, три вида землероек, белка, бурундук, несколько видов полевок и мышей, серая крыса, летучие мыши. Хомяк, суслик и летяга отнесены к редким. С 1941 года в заповеднике обитает рысь. Вернулись в Ильмены и обитавшие тут когда-то кабаны.

Пернатых обитателей заповедника насчитывается 165 видов. В Ильменах исчезли такие редкие птицы, как беркут, сокол-сапсан, большой подорлик, луговой лунь, большой крохаль. Отмечено появление новых видов: дубоноса, овсянки-ремеза, зеленушки, камышницы и обыкновенной лазоревки. Леса заповедника украшают птица каменного века – глухарь, лирохвостый тетерев, пестренький рябчик, на озерах – многие виды уток, куликов, чаек. В болотах – серый журавль, цапля. Но больше всего здесь представителей ряда воробьиных – вороны, сороки, скворцы, иволги, несколько видов синиц, воробьи, ласточки, пеночки, дятлы. Самая маленькая птица – желтоголовый королек.

В заповеднике можно встретить представителей класса пресмыкающихся: гадюку и ужа обыкновенного, три вида ящериц, а из земноводных: остромордую лягушку и жабу.

В заповедных озерах живет чудской сиг, сибирская плотва, язь, лещ, линь, карась, щука, окунь, налим, ерш, шиповка.

Недостаточно пока еще изучены представители самой многочисленной на нашей планете группы животных – насекомые [5].

1.1.4 Минеральные ресурсы Ильменского заповедника

В мире нет участка равного по своей научной ценности Ильменским горам. Здесь как в музее, в многочисленных коях можно видеть в естественной обстановке ценнейшие и красивейшие драгоценные и поделочные камни. В их числе: солнечный камень, лунный камень, арабский камень, амазонит, гиацинт, аметист, опал, морион, топаз, шерл и многие другие. Всемирную славу принесли находки драгоценных кристаллов фенакита, сапфира, берилла, циркона и многих других. Копи, в которых они были обнаружены, расположены в основном в окрестностях Ильменского озера. Их в заповеднике 30.

Здесь на небольшой площади обнаружено более 250 минералов – от обычных до редчайших, найденных в Ильменах и нигде больше не встречающихся.

Уникальность Ильменского комплекса объясняется разнообразием слагающих его горных пород и прорезающей их густой сетью пегматитовых жил [6].

Гордость заповедника – его естественноисторический музей, в котором представлен этот уникальный комплекс.

Впервые известность к Ильменам пришла в 1777 году. В это время заработал Миасский Медеплавильный завод. Он и вызвал усиленные поиски руд, развитые в крае горного дела. На восточных отрогах Ильменских гор начались разработки белой слюды. А немного позже казак Чебаркульской крепости Прутов, искавший слюду, нашел топазы. Узнав о его находке, в Ильмены за самоцветами потянулись горщики. Они открыли не только местонахождение драгоценных топазов, но и сапфира, граната, турмалина, аметиста, амазонита и других драгоценных и полудрагоценных камней.

Большинство Ильменских копей сохранились в том виде, в каком они находились более ста лет назад. Поэтому заповедник представляет собою не только природный минералогический, но и природный историко-минералогический музей, или эталонный минералогический объект, что открывает для науки большие возможности.

В Ильменских горах впервые обнаружили минералы: ильменит, вишневит, эшинит, хиолит, монацит, канкринит, самарскит, ильменорутит, чевкинит. В Ильменах встречается топаз бесцветный, голубой, корунд, циркон, нефелин, роговая обманка, миаскит, колумбит, амазонит, пегматит, аквамарин, фенакит, турмалин, лунный камень, мусковит, ортит, содалит, полевой шпат [7].

1.1.5 Озера Ильменского заповедника

Гидрологическая сеть составляет 9% от общей территории. В заповеднике насчитывается более 40 речек, большинство их стекает с Ильменского хребта. Речки короткие, маловодные, с крутым падением в каменистых берегах и каменистым ложем. Весной, при таянии снега на горах или после большого длительного дождя, речки превращаются в бурные пенящиеся потоки, но летом они обычно пересыхают и вода сохраняется только кое-где в наиболее глубоких ямах, под россыпями и в мощных родниках, питающих речки. Самая длинная река – Большая Черемшанка (9.8 км). На территории заповедника находится около 30 озер. Озера заповедника являются продолжением большой группы Каслинско-Кыштымских озер, они составляют особую Ильменскую группу озер Зауралья и являются главными водными ресурсами заповедника. Озера можно разделить на 2 группы. Первая – глубоководные озера, с прозрачной водой, в твердых каменистых берегах, со скудной растительностью и малыми запасами биомассы. Сюда относятся Б. и М. Кисегач, Б. Миассово, Б. Ишкуль, Теренкуль, Бараус, Савелькуль, Кармакуль. Вторая – неглубокие озера, с хорошо развитой водной и надводной растительностью, с большим запасом биомассы. Это все прочие озера, кроме озера Аргази, и большинство заливов больших озер первой группы, в частности, заливы Липовая курья, Штанная курья, Няшевская курья оз. Б. Миассово; Халитовская курья, Биткуловская курья оз. Б. Ишкуль. Озеро Аргази создано искусственно запрудой на р. Миасс примерно 160 лет назад и по

существу является огромным прудом. Размеры озера за этот период неоднократно изменялись [8].

Озеро Аргаяш – маленькое озерцо на юге заповедника с богатой водной растительностью.

Озеро Бараус – расположено в полосе предгорий Ильменского хребта. Озеро сточное – из него вытекает река 2-я Липовка, впадающая в Липовую курью озера Большое Миассово.

Озеро Савелькуль – находится в центре заповедника. Рельеф местности сильно пересечен: часто чередующиеся холмы, сухие ложки, небольшие заболоченности, скалы – останцы, «чертовы» стены, сложенные из ряда пластин, каменные россыпи. Форма озера – овальная. Оно имеет один остров и две курьи – заезжую и островную.

Река Черемшанка – самая длинная из горных речек. Берет начало на восточном склоне Ильменского хребта и, принимая на своем пути множество ручьев, впадает в Ильменское озеро.

Озера Большое и Малое Миассово. Расположены на границе Чебаркульского и Аргаяшского районов. Площадь большого плеса – 1 150 га, длина – 7 км, наибольшая ширина – 2,1 км, глубина – 22,5 м. Площадь плеса – 1123 га, длина – 6,6 км, наибольшая ширина – 3,4 км, наибольшая глубина – 7,7 м. Большой плес имеет 3 острова, в малом – один. В озеро впадает 6 речек: Няшевка, Чартонышка, Демидовка и другие. Исток один – в восточной части малого плеса – река Караси, впадающая в реку Миасс. Озеро окружено лесистыми увалами. В заливах сильно развитая водная растительность, встречаются заболоченные участки. Имеются каменистые мысы и россыпи. Дно в основном илистое. Пласты ила в некоторых местах достигают 17 метров. На некоторых глубинных участках зимой в илистых отложениях наблюдается присутствие сероводорода. Прозрачность 6 м. Основные рыбы: плотва и окунь. Водятся также сиг чудской, карась, линь, язь, ерш, рипус, щука, налим [9].

1.2 Экологический мониторинг

Экологический мониторинг – это организованная система слежения за окружающей природной средой, которая обеспечивает постоянную оценку и анализ состояния экологических условий среды обитания человека и биологических объектов [10].

Целью экологического мониторинга является установление степени и размеров влияния антропогенных факторов на биосферу и человека с одновременной оценкой и прогнозом состояния всех природных сфер и их ресурсов. Немаловажным фактором в оценке влияния антропогенных воздействий является оценка степени устойчивости экосистем к тому или иному виду воздействия и их совокупности, а также оценка способности природных экосистем к самоочищению и поддержанию гомеостаза.

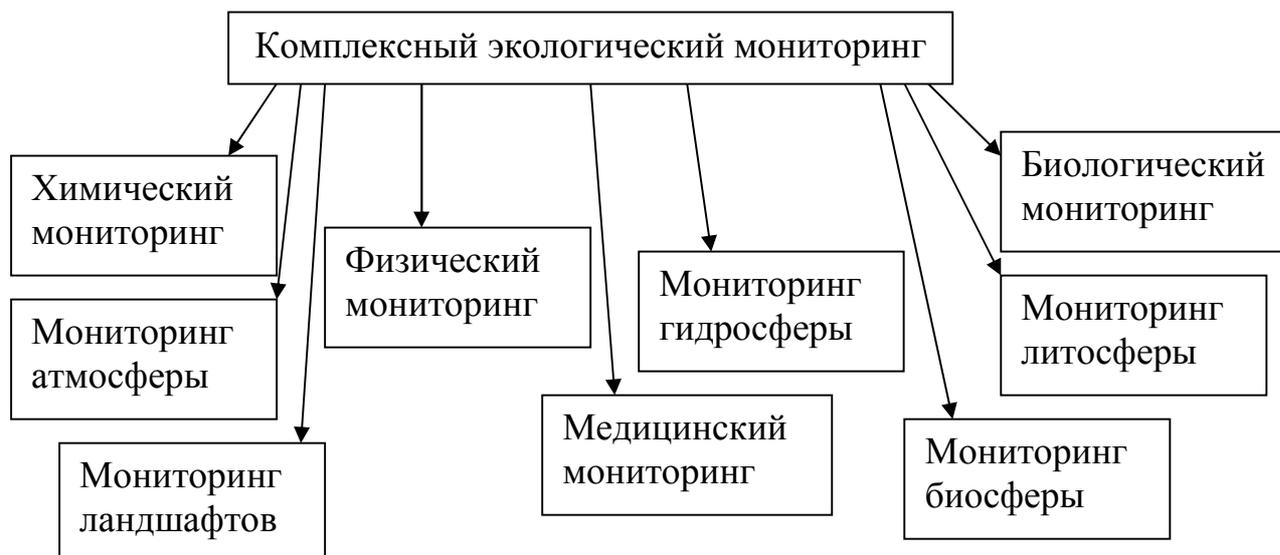


Рисунок 1.1 – Общая структура экологического мониторинга [10]

Качество воды, ее биологическая полноценность в значительной мере определяет состояние гидробиоценозов. Поэтому, гидробиологические показатели водоема в совокупности с физико-химическими и бактериологическими характеристиками качества воды дают наиболее полную оценку состояния гидробиоценоза.

Гидробиологический анализ, являясь важнейшим элементом системы контроля загрязнений поверхностных вод и донных отложений, позволяет:

- определять экологическое состояние водных объектов и экологические последствия их загрязнения;
- определять совокупный эффект комбинированного воздействия загрязняющих веществ;
- устанавливать направления и изменения водных биоценозов в условиях загрязнения природной среды.

Биоценоз и его биотоп существуют в единстве взаимной обусловленности на изменения, происходящие в биотопе, в том числе и антропогенные, биоценоз реагирует изменением интенсивности и характера своего метаболизма, изменением своего видового состава. В водной экосистеме особенности биоценоза определяют скорость и эффективность процессов самоочищения, условия формирования физико-химических свойств воды. Особенности биоценоза в полной мере отражают особенности биотопа. На этом основаны все методы гидробиологического анализа качества вод и донных отложений.

Для гидробиологического анализа могут быть использованы практически все группы организмов, населяющих водоемы и водотоки: планктонные и бентосные, беспозвоночные, простейшие, водоросли, макрофиты, бактерии, рыбы. Каждая группа организмов в качестве биологического индикатора имеет свои преимущества и недостатки, которые определяют границы ее использования при

решении задач биоиндикации. Среди методов гидробиологического анализа поверхностных вод сапробиологический анализ занимает важнейшее место.

Озера, реки и грунтовые воды, составляющие единую гидросеть, играют большую роль в поддержании естественного равновесия в природных сообществах Южного Урала. Природные условия региона отличаются большим разнообразием, которое обусловлено его протяженностью в пределах нескольких природно-географических зон и сложностью рельефа. Неоднородность ландшафто-образующих факторов является причиной многообразия типов озер на данной территории по морфометрическим, гидрологическим, гидрохимическим и гидробиологическим показателям и по происхождению.

Все возрастающее антропогенное воздействие (загрязнение промышленными и бытовыми стоками, органикой и химикатами с сельхозугодий, рубка лесов в водосборной зоне, откачка воды для бытовых и промышленных нужд, рекреационная нагрузка) приводит к деградации экосистем озер и соседствующих природных сообществ, не говоря уже о том, что уничтожаются источники воды. Очевидна необходимость принятия срочных мер по охране водоемов. Для этого важно углубленное комплексное изучение водных экосистем, всех составляющих их компонентов, и взаимосвязей между ними [11].

1.2.1 Роль макрофитов в системе регионального мониторинга

Биологический мониторинг – подсистема экологического мониторинга. Это постоянная служба слежения за состоянием и уровнем антропогенных изменений растительного и животного мира, прежде всего в местах особенно интенсивного хозяйственного использования биоты. Данная подсистема также включает в себя и методы контроля окружающей среды с использованием биологических объектов (биоиндикаторы, биологические тест-системы, биосенсоры).

Растительность водоема отражает его гидрологический и термический режим, специфику химизма, трофический статус, характер и степень загрязнений, возраст. Отдельные виды и сообщества макрофитов можно использовать в качестве биологических индикаторов [11].

Как объект наблюдения макрофиты имеют ряд преимуществ перед другими обитателями водоемов. Прежде всего, это крупные растения, видимые невооруженным глазом и сравнительно легко поддающиеся определению. Уже при первом визуальном обследовании растительности можно сделать предварительные заключения о состоянии водоема. Кроме того, водным макрофитам свойственна консервативность по отношению к кратковременным, флуктуационным изменениям среды, однако направленные изменения растительности в течение нескольких лет могут свидетельствовать о трансформации экосистемы. Именно поэтому макрофиты являются хорошим объектом для многолетних наблюдений [12].

Индикаторные свойства отдельных видов довольно широко освещены в литературе. По присутствию или отсутствию тех или иных видов макрофитов можно диагностировать степень эвтрофирования водоема, присутствие каких-

либо загрязнителей. Однако только применение видов – индикаторов не может дать полной характеристики процессов, происходящих в водоеме.

Оценка состояния окружающей среды по изменению параметров, характеризующих растительность в целом, является более полной и достоверной, поэтому целесообразно в качестве индикаторных признаков использовать комплексные характеристики растительности – флористический состав, синтаксономический состав сообществ, их видовую структуру (состав и соотношение представителей различных видов), экобиоморфологическую структуру (состав и соотношение жизненных форм), пространственную структуру (закономерности распределения видов и их сообществ в водоеме) и другие.

Таким образом, макрофитная растительность является одним из самых перспективных объектов биологического мониторинга. Южный Урал, где имеется множество разнотипных озер, как относительно ненарушенных, так и подверженных в той или иной степени антропогенному воздействию, представляет удобный полигон для создания сети фитомониторинга (оценки, состояния по ботаническим признакам) водных экосистем. Для этого необходимо исследовать растительность эталонных водоемов в сравнении с растительностью антропогеннонарушенных. Многолетний ряд наблюдений на заповедных водоемах и их типологических аналогах на сопредельных территориях позволят выявить черты как естественной, так и антропогенной динамики сообществ макрофитов, определить оптимальные параметры для оценки состояния водоемов. На этой основе возможно построение экологических прогнозов. Все это, в конечном итоге поможет разработке мер по охране водоемов и рационализации их использования [11].

Биологический мониторинг – один из важнейших компонентов экологического мониторинга наряду с химическим, медицинским, радиационным, однако разработан он в наименьшей степени. В связи с этим, представляется необходимым углубленное изучение биологических объектов на различном уровне организации живой материи (молекулярном, клеточном, популяционно-видовом, биоценотическом) с целью оценки их индикаторных свойств и возможности включения в сеть мониторинга. При этом, учитывая большое количество и многообразие типов водоемов на Южном Урале, с одной стороны, и остроту проблемы их антропогенной деградации, с другой стороны, нельзя обойти вниманием различные группы гидробионтов – живую составляющую водных экосистем. Немаловажно и то, что в регионе имеется возможность сравнивать динамику водоемов под воздействием разнообразных антропогенных факторов с естественной динамикой относительно ненарушенных озер на охраняемых территориях, в частности, в Ильменском государственном заповеднике.

Одной из самых перспективных групп для фитомониторинга (оценки состояния природной среды по ботаническим признакам), которой в регионе уделялось недостаточно внимания, являются озерные макрофиты – крупные водоросли, мхи и сосудистые растения, нормально развивающиеся в условиях

водной среды и избыточного увлажнения и обитающие как в воде, так и в прибрежной зоне (которая также относится к экосистеме озера) [13].

Большую роль в фитомониторинге играют отдельные виды – индикаторы, однако только их применение не может дать полной характеристики процессов в водоеме. Ввиду того, что многие виды макрофитов обладают большим географическим ареалом и широким спектром условий местообитания, в различных физико-географических регионах эти растения могут иметь неоднозначное индикационное значение (например, указывать на разный трофический статус водоема). Кроме того, отдельные виды имеют различную норму реакции на внешние воздействия, и для выявления разных по характеру и воздействиям требуются разные наборы видов – индикаторов, которые по тем или иным причинам могут отсутствовать в реальном водоеме. К тому же реакция на внешние воздействия на первом этапе может проявиться не в изменении обилия или жизненности вида, а на уровне тонких, трудноуловимых физиологических механизмов. Что же касается растительных сообществ (и вообще сообществ живых организмов), они обладают так называемыми «эмерджентными» свойствами, то есть свойствами системы, не принадлежащими ни одному из ее компонентов, в данном случае – отдельным видам. Оценка состояния окружающей среды по изменению параметров, характеризующих сообщество в целом, не имеет ограничений отмеченных для видов – индикаторов и поэтому является более достоверной. Отсюда понятно, что более целесообразно в качестве индикаторных признаков использовать комплексные характеристики растительных сообществ.

Таким образом, исследования показали, что в качестве универсальных показателей динамики водоема можно использовать состав растительных сообществ водоема, их видовую, экобиоморфологическую, пространственную структуру. Это относится не только к естественной динамике. Данные характеристики с учетом индикаторных свойств отдельных видов могут быть применены и для выявления антропогенных изменений: эвтрофирования, характера и уровня разнообразных химических загрязнений, степени рекреационной нагрузки и т. д. Оценка состояния и уровня деградации растительных сообществ должна проводиться в сравнении с участками характерной для данного природного района естественной растительности, мало затронутой воздействием человека. Поэтому на первом этапе необходимо создать сеть эталонных участков в характерных фитоценозах, представляющих основные группы растительных формаций на охраняемых территориях, а в дальнейшем – в их аналогах на территориях, подверженных антропогенному воздействию. Периодическая инвентаризация сообществ (в первые три года – ежегодно, затем – через 3 – 5 лет в случае отсутствия каких-либо резких изменений) позволит выявить закономерности их динамики, проследить взаимосвязь изменений макрофитной растительности с процессами, происходящими в экосистемах и, в дальнейшем, прогнозировать их состояние и разрабатывать меры по рациональному использованию водных ресурсов. Особый эффект может дать

координация фитомониторинга водоемов с другими гидробиологическими наблюдениями, а также с гидрохимическими исследованиями [12].

1.2.2 Взаимосвязь физико-химических и гидробиологических показателей качества воды

Вода как среда жизни обладает особыми физико-химическими свойствами, важнейшими из которых являются: температурный режим, солевой состав, прозрачность воды и световой режим, насыщение кислородом и углекислотой, рН.

Под температурным режимом водоема понимают сезонные и суточные колебания температуры, а также температурную стратификацию. Влияние температуры как экологического фактора связано с изменением растворимости кислорода в воде и изменением видового состава водоема. Вследствие аномально высокой теплоемкости воды, водоемы можно уподобить термостату: даже при значительных колебаниях температуры воздуха температура воды изменяется незначительно. Поэтому, водные организмы чрезвычайно чувствительны к изменениям температуры воды и даже незначительное изменение температуры может привести к существенным изменениям в жизни животных и растений.

Например, с повышением температуры видовой состав водоема обедняется: зеленые водоросли исчезают при 38 °С, диатомовые при 45 °С, сине-зеленые выше 60 °С и т.д. При этом происходит увеличение биомассы вида, условия для которого более благоприятны: например, «взрыв численности» сине-зеленых водорослей при повышении среднемесячных температур на несколько градусов (цветение водоема) [14].

Прозрачность воды и световой режим – важные факторы развития фотосинтезирующих растений водоема. Поскольку одним из продуктов фотосинтеза является кислород, прозрачность воды и световой режим влияют на насыщение воды кислородом.

Водные организмы могут существовать в достаточно узком диапазоне концентраций ионов водорода: рН=5 – 9. В более кислой или более основной среде происходят разрушение ферментов – биологических катализаторов и прекращаются процессы метаболизма (клеточное дыхание, синтез органических веществ клетки и т.д.). Избыточное количество соединений азота, фосфора и, в ряде случаев, углерода является причиной эвтрофикации водоема. Анионы азота и серы в высших степенях окисления могут участвовать в процессах окисления (минерализации) органических соединений, содержащихся в воде в условиях дефицита растворенного кислорода [15].

Углекислый газ в водной экосистеме выполняет несколько функций. Во-первых, CO₂ участвует в процессе фотосинтеза. Во-вторых, в ряде случаев CO₂ может выступать в роли окислителя. В третьих, это один из элементов карбонатной буферной системы.

Кислород играет в экосистеме особо важную роль: при окислении органических молекул в клетках живых организмах происходит выделение

энергии, необходимой для синтеза органического вещества клетки, осуществления жизненных функций организмов (дыхания, движения, размножения и т.д.)

Окисление растворенным кислородом возможно лишь при содержании кислорода в воде не менее $2 - 10^6$ ppm. При меньшем содержании кислорода (бескислородные условия) минерализация органики осуществляется за счет восстановления нитратов и сульфатов до нитритов и сульфитов, соответственно. Таким образом, насыщение воды кислородом определяет распределение жизненных форм в водоеме: в зоне нормального насыщения кислородом (олигосапробной зоне) доминируют аэробные организмы (от одноклеточных до рыб), в мезосапробной зоне преобладают грибы и водоросли; в бескислородной зоне полисапробной зоне – анаэробные организмы, как правило, бактерии и грибы. Содержание кислорода в воде определяется множеством факторов. Среди них важнейшие – температура, освещенность, активность фотосинтеза и интенсивность перемешивания [16].

Итак, экологические факторы водной среды определяют видовой состав и количество биомассы биоценоза водоема. С другой стороны, гидробионты также оказывают влияние на свойства водной среды;

- фотосинтезирующие растения регулируют концентрацию O_2 и CO_2 , поглощая углекислый газ и выделяя кислород в процессе фотосинтеза;
- регулируют концентрацию биогенов (P, C, N, S) в водной среде;
- определяют насыщение воды органическими веществами и формируют донные отложения.
- Очевидно, это свидетельствует о взаимозависимости биохимических и физико-химических процессов в водоемах, о взаимосвязи физико-химических характеристик воды и показателей системы сапробности водоема.

Простой морфологический анализ показывает, что по мере повышения степени сапробности (от олиго- к полисапробным условиям) в водоеме увеличивается количество микроорганизмов, питающихся готовым органическим веществом. Это предполагает высокое содержание мертвого вещества в полисапробных водоемах по сравнению с мезо- и олигосапробными [17].

Рассмотрим некоторые важные следствия из отмеченного выше.

- В полисапробных зонах (водоемах) в воде должно содержаться большее количество органических соединений, чем в мезо- и олигосапробных зонах (водоемах).
- Органическое вещество, растворенное в воде (или в коллоидном виде) подвержено окислению растворенным кислородом и, при дефиците кислорода, ионами окислителями: нитрат-, сульфат- ионами и т.д. Из-за расходования кислорода на окисление органических веществ вода полисапробной зоны менее насыщена кислородом, чем вода мезо- и олигосапробной зон.

Так как органические вещества, содержащиеся в воде, представляют собой органические соединения (белки, аминокислоты, жиры, углеводы) на разных стадиях разложения, в состав которых входят атомы биогенов С, Н, О, Р, N, S и некоторых микроэлементов, то продукты окисления будут представлены соединениями биогенов в различных степенях окисления.

Таким образом, данные о содержании растворенного кислорода, углекислого газа и степени окисленности биогенов (и концентрациях биогенов в той или иной степени окисления) можно использовать, наряду с результатами гидробиологических исследований, для характеристики степени сапробности водоема.

Помимо перечисленных важными физико-химическими свойствами являются: биохимическое потребление кислорода, определяющее степень загрязненности водоема органическими веществами и окисляемость, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями.

Окисляемость и БПК закономерно увеличиваются по мере повышения степени сапробности водоемов. Поэтому, эти показатели также используются для оценки степени сапробности водоемов [18].

Среди физико-химических процессов в водоемах (нейтрализация, осаждение, буферные процессы, окислительно-восстановительные реакции) окислительные процессы занимают особое место. Это обусловлено следующими причинами: во-первых, питательные вещества, (N, P, S) в составе мертвого органического вещества недоступны автотрофным организмам (фитопланктону, макрофитам и т.д.) водоема. Чтобы перевести биогены в доступные для растений формы, необходимо окислить, минерализовать органические вещества до анионов азотной, азотистой, угольной, фосфорной и других кислот; во-вторых, процессы окисления органических веществ – это экзотермические реакции, являющиеся источником энергии для синтеза вещества клетки и поддержание жизнедеятельности как аэробных, так и анаэробных организмов.

Эффективность процессов самоочищения зависит от многих факторов: во-первых, от степени сапробности водоема; во-вторых, от интенсивности течения в водоеме. Самоочищение водоемов с застойной водой (озера, пруды) происходит медленнее, чем в проточных водоемах (реки). Очевидно, что по мере удаления от источника сброса степень загрязнения воды уменьшается из-за эффекта разбавления. Поэтому, по мере удаления от источника загрязнения, в водоеме можно проследить закономерную смену зон сапробности [11].

1.3 Особенности окислительно-восстановительных процессов в озерах

На сегодня уже достаточно хорошо изучены суточные ритмы газообмена и изменения химического состава поверхностной воды, причем отчетливо обнаружилась зависимость изменения интенсивности газообмена от сезона года и времени суток.

Внутрисуточные колебания диоксида углерода и содержания кислорода противоположны по знаку, причем ведущую роль в формировании суточного хода концентрации растворенных газов и биогенных элементов играют фотосинтез планктонных и донных водорослей и аэробное разложение органического вещества [19].

Растворенный кислород находится в природной воде в виде молекул O_2 . На его содержание в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни увеличивают концентрацию кислорода, другие уменьшают ее. К первой группе процессов, обогащающих воду кислородом, следует отнести:

- процесс абсорбции кислорода из атмосферы;
- выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза;
- поступление в водоемы с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно пересыщены кислородом.

Абсорбция кислорода из атмосферы происходит на поверхности водного объекта. Скорость этого процесса повышается с понижением температуры, с повышением давления и понижением минерализации. Аэрация – обогащение глубинных слоев воды кислородом, которое происходит в результате перемешивания водных масс, в том числе ветрового, вертикальной температурной циркуляции и т.д.

Фотосинтетическое выделение кислорода происходит при ассимиляции диоксида углерода водной растительностью (прикрепленными, плавающими растениями и фитопланктоном). Процесс фотосинтеза протекает тем сильнее, чем выше температура воды, интенсивность солнечного освещения и больше биогенных (питательных) веществ (P, N и др.) в воде. Продуцирование кислорода происходит в поверхностном слое водоема, глубина которого зависит от прозрачности воды (для каждого водоема и сезона может быть различной, от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров) [20].

К группе процессов, уменьшающих содержание кислорода в воде, относятся реакции потребления его на окисление органических веществ: биологическое (дыхание организмов), биохимическое (дыхание бактерий, расход кислорода при разложении органических веществ) и химическое (окисление Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , NH_4^+ , CH_4 , H_2S). Скорость потребления кислорода увеличивается с повышением температуры, количества бактерий и других водных организмов и веществ, подвергающихся химическому и биохимическому окислению. Кроме того, уменьшение содержания кислорода в воде может происходить вследствие выделения его в атмосферу из поверхностных слоев и только в том случае, если вода при данных температуре и давлении окажется пересыщенной кислородом.

В поверхностных водах содержание растворенного кислорода варьирует в широких пределах – от 0 до 14 мг/дм^3 – и подвержено сезонным и суточным колебаниям. Суточные колебания зависят от интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать $2,5 \text{ мг/дм}^3$ растворенного

кислорода. В зимний и летний периоды распределение кислорода носит характер стратификации [21].

Таблица 1 – Содержание кислорода в водоемах с различной степенью загрязненности

| Уровень загрязненности воды и класс качества | Растворенный кислород | | |
|--|--------------------------|--------------------------|-------------|
| | лето, мг/дм ³ | зима, мг/дм ³ | % насыщения |
| Очень чистые, I | 9 | 14-13 | 95 |
| Чистые, II | 8 | 12-11 | 80 |
| Умеренно загрязненные, III | 7-6 | 10-9 | 70 |
| Загрязненные, IV | 5-4 | 5-4 | 60 |
| Грязные, V | 3-2 | 5-1 | 30 |
| Очень грязные, VI | 0 | 0 | 0 |

Так как интенсивность фотосинтеза растений зависит от освещения, то в водоемах наблюдаются суточные колебания в содержании кислорода. В светлое время суток расход кислорода на окисление органических веществ и дыхание обычно перекрывается поступлением его в результате фотосинтеза. Ночью, когда фотосинтез прекращается, а потребление идет прежним темпом, содержание его начинает быстро уменьшаться, достигая минимума в предутренние часы. Естественно, что летом, когда ночь длится считанные часы, суточные колебания большого значения не имеют. Иное дело зимой, когда продолжительность дня равна всего лишь 7 – 8 часов и количество кислорода в предутренние часы резко снижается.

Дефицит кислорода чаще наблюдается в водных объектах с высокими концентрациями загрязняющих органических веществ и в эвтрофированных водоемах, содержащих большое количество биогенных и гумусовых веществ.

Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет 5 мг/дм³. Понижение его до 2 мг/дм³ вызывает массовую гибель (замор) рыбы [22].

Определение кислорода в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки условий обитания гидробионтов, в том числе рыб, а также как косвенная характеристика оценки качества поверхностных вод и регулирования процесса очистки стоков. Содержание растворенного кислорода существенно для аэробного дыхания и является индикатором биологической активности (т.е. фотосинтеза) в водоеме.

Углекислый газ играет очень большую роль в круговороте веществ. В воде углекислота присутствует в свободном состоянии (CO_2), в соединении с водой образует угольную кислоту H_2CO_3 , в соединении с кальцием дает бикарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и монокарбонат CaCO_3 .

В свободном состоянии углекислота может растворяться в воде в весьма значительных количествах (до 2% и выше).

Углекислота образуется в результате дыхания животных и растений, за счет разложения органических веществ; при определенных условиях в воде растворяется углекислый газ воздуха.

Углерод, содержащийся в углекислоте, потребляется зелеными растениями для построения клеток и тканей. В результате наблюдаются значительные суточные колебания в содержании углекислого газа в воде: днем – минимальное количество, ночью с прекращением фотосинтеза количество его увеличивается и достигает к утру максимальной величины. Отрицательную роль в связи с этим играет излишнее количество растений, а летом также и «цветение» воды, т.е. развитие в ней большого количества микроскопических водорослей [23].

Углекислый газ, реагируя с водой, образует угольную кислоту H_2CO_3 , диссоциирующую на ионы H^+ и HCO_3^- . Наличие в растворе ионов водорода сдвигает активную реакцию среды в кислую сторону (в дистиллированной воде рН до 5,7);



Реакция обратима. При полном отсутствии в воде свободного углекислого газа двууглекислые соли кальция превращаются в углекислый кальций, при этом образуются вода и углекислый газ:



Углекислый кальций в воде труднорастворим. Летом, обычно днем, в период наиболее энергичного фотосинтеза при интенсивном усвоении CO_2 растениями растворимость CaCO_3 увеличивается. Ночью вследствие дыхания животных и растений содержание CO_2 резко возрастает, что может привести к выпадению осадка CaCO_3 , который покрывает белым налетом растения.

Как уже указывалось, углекислый газ выделяется при окислении органических веществ, поэтому наличие большого количества его является в значительной степени показателем загрязнения воды [24].

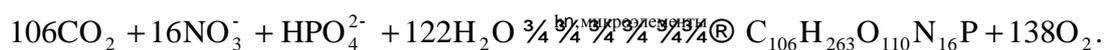
Специфическая зависимость плотности воды от температуры приводит к возникновению ярко выраженной слоистой структуры озер, расположенных в районах с умеренно-континентальным климатом.

Летом поверхностный слой (эпилимнион) нагревается за счет солнечной радиации. Температура в пределах эпилимниона довольно постоянна, так как поверхностная зона подвержена волновому перемешиванию. Непосредственно под эпилимнионом расположен металимнион, или зона термоклина, – область, в

которой температура быстро уменьшается с глубиной. Ниже металимниона находится гиполимнион – масса одинаково холодной воды [25].

В процессе фотосинтеза происходит образование органических соединений и кислорода. Помимо углерода для фотосинтеза требуются азот, фосфор и ряд рассеянных элементов. В пресных незагрязненных водах лимитирующим питательным веществом обычно являются фосфаты, в загрязненных водах фотосинтез в некоторых случаях лимитируется нитратами.

Средний состав органического вещества фитопланктона определяется приближенной формулой $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$, поэтому отображение картины фотосинтеза можно представить следующим брутто-уравнением:



Образовавшийся в эпилимнионе фитопланктон обычно живет не более нескольких суток. Отмирая, он образует мертвую массу органических соединений, которые имеют тот же состав, что и исходный фитопланктон. Эти соединения опускаются в глубь водоема и попадают в гиполимнион. Процесс их окисления, представляет собой реакцию, обратную фотосинтезу:



Т.е. когда органическое вещество, образовавшееся в эпилимнионе при участии одного атома фосфора, распадается, оно становится потенциальным потребителем 138 молекул кислорода, но это происходит уже в гиполимнионе.

Поэтому когда в озере возникает стратификация, содержание кислорода в воде гиполимниона устойчиво снижается вследствие разложения органического вещества, выпадающего из эпилимниона.

Когда олиготрофное озеро в результате антропогенного загрязнения становится эвтрофным, этот процесс трудно сделать обратимым, даже если интенсивность поступления питательных веществ будет уменьшена до первоначального значения. Это связано с тем, что в период стратификации в эвтрофном озере значительная часть растворимых фосфатов связывается в эпилимнионе, например, с гидроксидами железа. Имея высокоразвитую поверхность, эти соединения активно адсорбируют фосфаты и, опускаясь вглубь водоема, переносят их в гиполимнион. При их восстановлении и образовании сульфидов или карбонатов двухвалентного железа, которое будет происходить в восстановительной среде гиполимниона, фосфаты будут вновь выделены в раствор. В период водообмена часть этих фосфатов попадет в эпилимнион, и за счет внутреннего, дополнительного поступления питательных веществ водоем может сохранить эвтрофное состояние [26].

Изучению процесса газообмена в системе поверхность жидкости – атмосфера посвящены исследования на озере Байкал с 2001 года. На станции в Больших Котах находится комплексная экспедиция. Исследователи пытаются определить,

как влияет самое крупное в мире пресное озеро на содержание углекислого газа в окружающей среде.

Современные приборы позволяют фиксировать круглосуточно малейшее изменение содержания углекислого газа. Среди многочисленных датчиков есть и микрофоны, они разбросаны по льду и фиксируют каждый звук. Ученые заметили: утром и вечером происходит резкое увеличение CO_2 в воздухе, в это же время усиливается треск льда. Появилась гипотеза: через щели выходит углекислый газ, однако это нужно еще доказать. Исследования газификации атмосферы сейчас проводятся во всем мире. Ученые установили, содержание углекислого газа в окружающей среде возрастает год от года, и именно это приводит к глобальному потеплению. Согласно Киотскому договору, который подписала и Россия, страны обязуется сократить промышленные выбросы, в противном случае им грозят штрафы. Напротив, те государства, на территории которых находятся поглотители CO_2 могут рассчитывать на дотации [27].

Первые результаты показали что Байкал поглощает углекислый газ днем и выделяет его ночью. Помимо суточных изменений существуют сезонные колебания. Так ученые установили, осенью Байкал усиленно дышит, повышая концентрацию углекислого газа в окружающей среде. Что происходит зимой пока не ясно.

Ученым удалось установить причины, по которым в одно время года Байкал выделяет углекислый газ, а в другое наоборот поглощает. По мнению биологов, все дело в фитопланктоне. Он утилизирует CO_2 . В июле – августе, когда эти простейшие растения усиленно развиваются, углекислоты над Байкалом становятся меньше. Однако с окончательными выводами ученые пока не спешат.

Пока исследования газификации атмосферы представляют интерес лишь для науки. Однако если Киотский договор вступит в силу, то научные изыскания на Байкале примут экономический характер. Если ученым удастся доказать, что Байкал поглощает углекислый газ, то согласно существующему варианту Киотского соглашения Россия может претендовать на дотации от мирового сообщества [19].

1.4 Классификация природных вод

В природных условиях наиболее полно оценить экологическое состояние водоема возможно только при изучении комплекса параметров основных элементов водной биоты и среды ее обитания.

Важнейшим абиотическим и биотическим компонентом экосистемы водоема является качественный состав воды, который, с одной стороны, формирует биоценоз, а с другой стороны, является продуктом функционирования его, а также результатом непрерывно идущих, биологических процессов и антропогенных влияний. Положение о неразрывности связи состава и свойств воды со структурой и функционированием водных биоценозов характеризует экосистемный подход к задаче оценки экологического состояния водоемов. В этой связи особую актуальность приобретают характеристика и оценка с

экологических позиций качества воды как интегрального показателя состояния водных экосистем.

Следует подчеркнуть, что для экологической характеристики качества поверхностных вод каждый показатель важен сам по себе, так как он освещает определенную его грань[11].

1.4.1 Классификация по трофическому состоянию

По биологической классификации, основы которой были заложены А.Тинеманном и Е.Науманном пресноводные континентальные озера подразделяются на дистрофные, олиготрофные, мезотрофные и эвтрофные.

Дистрофные (недостаточно кормные) водоемы расположены, в основном, в заболоченной местности. Берега их низкие, болотистые, с редкой растительностью, часто сложены из сфагнума. Имеются торфянистые отложения на дне озера. Такие отложения исключают контакт воды с грунтом, поэтому вода слабо минерализована и бедна биогенами. Реакция среды кислая, вода сильно окрашена, прозрачность ее очень низкая. Планктон и бентос дистрофных озер очень бедны. Значительно разрежены прибрежные заросли тростника и хвоща. Исчезают рдесты, которые частично заменяются на заросли ежеголовника. Для дистрофных водоемов характерно наличие вдоль уреза воды различных видов осок и водно-болотной растительности, на дне – сфагнового мха. Часто встречается тростник обыкновенный (*Phragmites australis*), хвощ топяной (*Equisetum fluviatile*), кубышка желтая (*Nuphar lutea*), ежеголовник родственный (*Sparganium affine*).

Олиготрофные озера характеризуются слабым поступлением биогенов, поэтому в них мало фитопланктона, бактерио- и зоопланктона. Обычно они расположены на кристаллических породах и являются глубокими. Прозрачность воды высокая, гуминовых веществ в воде очень мало, литораль развита слабо, донные отложения бедны органикой [11].

Для озер олиготрофного типа характерно присутствие лобелии Дортмана, урути очередноцветковой. Степень их зарастания незначительна, растительные сообщества распространены весьма ограниченно. Фитоценозы, в основном разрежены. Развитие растений удовлетворительное, величина невелика [27].

К эвтрофным водоемам относятся неглубокие (до 10 – 15 м) равнинные озера с обильным поступлением биогенов. Летом в массовом количестве развивается фитопланктон и соответственно обильны бактерио- и зоопланктон, зообентос. Грунты илистые, прозрачность воды низкая, цветность высокая. Литораль хорошо выражена, сильно зарастает макрофитами. Водная масса гипolimниона по сравнению с эпилимнионом мала, бедна кислородом. Водная толща прогревается до дна.

К водоемам мезотрофного типа относятся озера, занимающие промежуточное положение между олиго- и эвтрофными озерами.

Для водоема мезотрофного и эвтрофного типов характерна нейтральная или щелочная реакция водной среды, малая прозрачность. Показательно наличие

рогоза узколистного (*Typha angustifolia*), стрелолиста плавающего (*Sagittaria natans*), элодеи канадской (*Elodea canadensis*). Расселение по водоему растений с плавающими листьями, таких видов как кувшинка чисто белая, кубышка желтая и малая, рдест плавающий часто может свидетельствовать о начавшемся процессе эвтрофирования. Массовое развитие рясок (маленькой и тройчатой) и многокоренника свидетельствует об избытке биогенных веществ, а их локальное интенсивное размножение может указывать на места поступления этих веществ в водоемы [11].

1.4.2 Характеристика зон сапробности

Наиболее разработанной системой оценки степени загрязнения вод по индикаторным организмам является система сапробности Кольквитца-Марссона. Под сапробностью понимается комплекс физиологических свойств организма, обуславливающий его способность развиваться в воде с тем или иным содержанием органических и токсических веществ, т.е. той или иной степенью загрязнения.

Полисапробные зоны водоемов в химическом отношении характеризуются бедностью кислорода, большим содержанием углекислоты, а также высокомолекулярных легко разлагающихся органических веществ – белков, углеводов. В этих водах интенсивно протекают процессы редукции и распада с образованием сернистого железа.

Население полисапробных вод обладает малым видовым разнообразием, при этом отдельные виды могут достигать большой численности. Аэробные микроорганизмы полностью отсутствуют. Особенно распространены бесцветные жгутиконосцы и бактерии – сапрофиты. Число бактерий в 1 мл полисапробных вод может превышать 1 млн экземпляров [28].

β-мезосапробные воды характеризуются некоторым самоочищением. В них наряду с восстановительными процессами развиваются процессы окисления за счет кислорода, выделяемого хлорофиллсодержащими организмами. Поэтому, химический состав вод характеризуется наличием небольшим содержанием кислорода и наличием слабоокисленных азотистых соединений, таких как аммиак и аминокислоты. Большой численности достигают грибы и бактерии, содержание которых составляет несколько сотен тысяч в 1 мл.

Наиболее яркими представителями организмов являются: из цианобактерий (сине-зеленые водоросли) *Oszillatoria*, из простейших – *Clamydomonas* и *Euglena* [29].

В α-мезосапробных водах доминируют окислительные процессы. Характерным признаком является наличие всех трех форм минерализации белка. Это аммонийные соединения, нитраты и нитриты. Процесс минерализации органики происходит за счет аэробного окисления. Видовое разнообразие β-подзоны гораздо выше, а численность и биомасса популяций видов снижается. Численность бактерий не превышает обычно 100 тыс. экземпляров в 1 мл воды.

Более разнообразно представлены животные и растительные организмы. Наиболее характерными представителями водорослей являются диатомовые и разнообразные зеленые; из простейших встречаются инфузории, коловратки, корненожки и солнечники [30].

Олигосапробные воды – это чистые воды больших озер. Для них характерна высокая минерализация органики. Количество кислорода близко к нормальному насыщению. Число бактерий не превышает 1 тыс. экземпляров в 1 мл воды. Население этих вод разнообразно в видовом отношении, а численность и биомасса популяций видов снижается.

Среди чистых вод часто выделяют ксеносапробные и катаробные, для которых характерно почти полное отсутствие органических загрязнений, а растворенный кислород имеет очень высокие значения в летний и зимний период. Численность бактериального населения очень низка, а патогенная флора отсутствует [31].

1.5 Постановка цели и задач исследования

Обзор литературы показал, что вопросы взаимосвязи физико-химических и гидробиологических показателей качества природной воды малоисследованы, не проводилось комплексного исследования озер Ильменского государственного заповедника, методики биоиндикации по гидробионтам, составленные для стран Западной Европы, нуждаются в корректировке для Южного Урала.

Целью данной работы является рассмотрение возможного использования макрофитов как индикаторов состояния водных экосистем Ильменского государственного заповедника (Ильменское и Аргаяш).

В связи с поставленной целью задачами являются:

- Определить флористический состав макрофитов озер;
- Выявить индикаторные виды;
- Выявить связь состава макрофитных сообществ от физико-химических параметров водной среды;
- Оценить возможность использования элементного состава макрофитов для биоиндикации.

Химический анализ предусматривает пробоотбор, пробоподготовку и последующий анализ проб воды на содержание различных компонентов.

Гидробиологический анализ позволяет определить трофические свойства воды с помощью высших водных растений – индикаторов.

Биологический контроль по индикаторным организмам включает в себя изучение биоразнообразия и определение сапробности водоема.

Использование данной методики возможно как в лабораторных, так и в полевых условиях. Ряд методов основан на индикаторных свойствах гидробионтов; не требует сложного оборудования, методики информативны и интересны.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в июне – июле 2014 – 2015 г.г. года на территории научной базы Ильменского государственного заповедника УрО РАН. Для проведения исследований были выбраны семь станций в прибрежной зоне озера Ильменское и две станции в прибрежной зоне озера Аргаяш (рисунок 2.1).

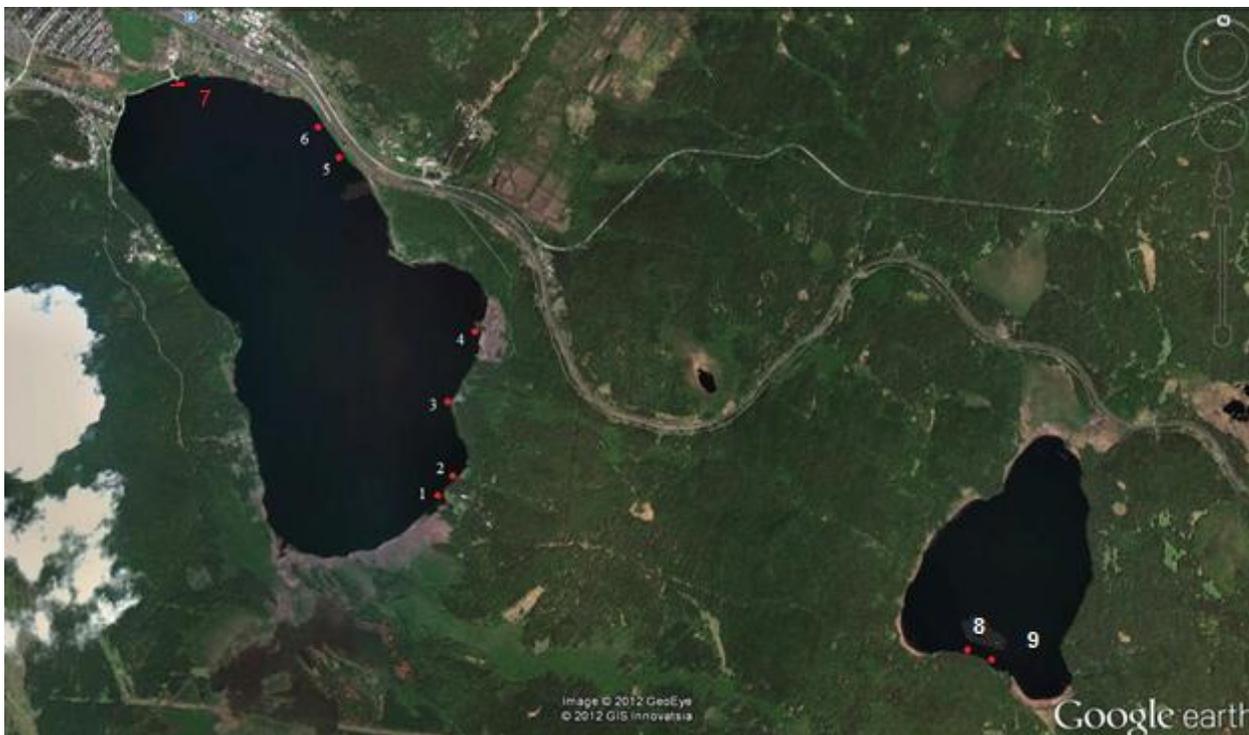


Рисунок 2.1 – Карта-схема озер Ильменского государственного заповедника Ильменское и Аргаяш с указанием точек отбора проб

В анализе макрофитной растительности озера использованы литературные данные [28]. В данной работе под макрофитами водоемов понимались крупные водоросли и сосудистые растения. Нормально развивающиеся в условиях водной среды и избыточного увлажнения и обитающие как в воде, так и прибрежной зоне.

При оценке частоты встречаемости видов использовали методики [29, 30]. Частоту встречаемости учитывали по девятибалльной шестиступенчатой шкале частот с обозначениями, указанными в таблице 2.

Отбор проб воды для определения физико-химических параметров и гидрохимического анализа осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592 – 2000.

2.1 Правила отбора проб воды

Одно из основных условий при взятии проб чистота бутылки и пробки. Пробы воды на полный анализ рекомендуется отбирать в полиэтиленовую или стеклянную посуду с пробками из этого же материала. Можно пользоваться корковыми или резиновыми пробками. Корковые пробки кипятят в

Таблица 2 – Соотношение значений относительного обилия и частоты встречаемости организмов (h)

| Частота встречаемости | Количество экземпляров одного вида, % | h |
|-----------------------|---------------------------------------|---|
| Очень редко | <2 | 1 |
| Редко | 2-10 | 2 |
| Нередко | 10-40 | 3 |
| Часто | 40-60 | 5 |
| Очень часто | 60-80 | 7 |
| Масса | 80-100 | 9 |

дистиллированной воде, резиновые в 1% растворе углекислого натрия, затем промывают водой, 1% раствором соляной кислоты и ополаскивают несколько раз дистиллированной водой. Бутылки перед заполнением и пробки перед закупоркой ополаскивают отбираемой водой не менее трех раз.

Совершенно недопустимо пользоваться для закупорки пробы сосками или резиновыми пробками без предохранительных мер. Гораздо приемлемее любая пробка, обернутая двумя - тремя слоями фольги или бумажной кальки. Фольгу предварительно обезжиривают кипячением в 1% растворе углекислого натрия.

Для взятия глубинных проб употребляются специальные приборы – батометры. Вода в них при заполнении не перемешивается с воздухом.

В тех случаях, когда определяемый компонент подвергается изменениям и когда соответствующее определение нельзя произвести сразу же на месте отбора пробы или в тот же день в лаборатории необходимо консервирование.

В не консервированной пробе обычно протекают различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона.

Для определения CO₂, O₂, pH пробы не хранят. Определение производится на месте отбора проб.

Пробы на мутность воды, на фосфаты, нитраты, нитриты, соли аммония, железо делают сразу же или доливают 2- 4 мл хлороформа на 1 л и производят определение в течение 1 – 2 суток.

Каждая проба снабжается этикеткой, на которой указывают дату отбора пробы, место работы, номер станции, орудие лова. Этикетку, как показал опыт работы, лучше всего сделать из медицинского пластыря и запись вести мягким черным грифелем или шариковой ручкой [23].

2.2 Методики исследования водоемов

2.2.1 Определение физических показателей качества воды

- температура, °С;
- вкус и запах (баллы по 5-балльной системе);
- цвет (окраска) и цветность (градусы Pt - Со шкалы цветности).

2.2.1.1 Определение температуры

Температура воды в водоеме является результатом нескольких одновременно протекающих процессов, таких как солнечная радиация, испарение, теплообмен с атмосферой, перенос тепла течениями, турбулентным перемешиванием вод и др. Обычно прогревание воды происходит сверху вниз. Годовые и суточные изменения температуры воды на поверхности и глубинах определяется количеством тепла, поступающего на поверхность, а также интенсивностью и глубиной перемешивания. Суточные колебания температуры могут составлять несколько градусов и обычно наблюдаются на небольшой глубине. На мелководье амплитуда колебаний температуры воды близка к перепаду температуры воздуха.

Температура воды – важнейший фактор, влияющий на протекающие в водоеме физические, химические, биохимические и биологические процессы, от которого в значительной мере зависят кислородный режим и интенсивность процессов самоочищения. Значения температуры используют для вычисления степени насыщения воды кислородом, различных форм щелочности, состояния карбонатно-кальциевой системы, при многих гидрохимических, гидробиологических, особенно лимнологических исследованиях, при изучении тепловых загрязнений [23].

Оптимальная температура воды для питьевых целей 7 – 11 °С. Такая вода наиболее приятна на вкус.

Реактивы и оборудование:

- ртутный термометр со стоградусной шкалой с ценой деления до 0,1°С;

Проведение анализа

Определение температуры производится сразу после отбора пробы или непосредственно в водоеме. Нижнюю часть термометра погружают в воду и через 5 минут производят отсчет показаний по шкале термометра с точностью 0,1 °С. Мениск ртути должен находиться на уровне глаз. Отсчет температуры должен производиться без извлечения термометра из воды с точностью до 0,1 °С [34].

2.2.1.2 Определение запаха и вкуса воды

Вкусовые свойства воды обусловлены присутствием веществ природного происхождения или веществ, которые попадают в воду в результате загрязнения ее стоками. Подземные воды, содержащие только неорганические растворенные

вещества, имеют специфический вкус, который вызван наличием железа, марганца, магния, натрия, калия, хлоридов и карбонатов [33].

Запах воды вызывают летучие пахнущие вещества, попадающие в нее естественным путем или со сточными водами. В природных водах, содержащих исключительно неорганические вещества, запах может давать только сероводород, присутствующий в некоторых незагрязненных подземных водах. На запах поверхностных вод влияет присутствие в них органических веществ. Загрязнение сточными водами обнаруживается не только появлением их запаха, но и запахом продуктов разложения их компонентов (сероводород, индол, скатол и т.д.). Некоторые виды организмов вызывают специфические запахи, напоминающие, например, запах огурцов (*Synura*), пеларгонии (*Asterionella*), фиалок (*Mallomjnas*), рыбы (*Uroglenopsis*, *Dinobryon*), свинарника (*Anabaena*) и т.п. Равным образом характерный запах воде придают некоторые плесени и актиномицеты.

Запах и вкус природных и сточных вод зависят от температуры, содержания газов, насыщающих воду, химического состава неорганических примесей, содержания органических веществ. По происхождению запахи делятся на 2 группы:

- запахи естественного происхождения (связаны с наличием живущих в воде организмов, гниющих растительных и животных остатков и т.д.);
- запахи искусственного происхождения (обусловлены примесями промышленных сточных вод, реагентами процессов водоподготовки и т.д.).

Характер и интенсивность запаха определяют органолептически. Вкус и привкус воды также определяют органолептически при отсутствии подозрений на ее загрязненность.

Запахи первой группы определяют по классификации таблицы 3. Запахи второй группы классифицируют по наличию соответствующих веществ: фенольный, хлорфенольный (аптечный), камфорный, бензинный, хлорный (запах свободного хлора), запах нефти и нефтепродуктов.

Интенсивность запаха определяют по пятибалльной шкале (от 0 до 5), вначале при температуре 15 – 20 °С, а затем при нагревании воды до температуры 60 °С. Исследуемую воду нагревают в колбе, закрытой часовым стеклом.

Определение характера вкуса. Различают четыре вида вкуса: соленый, горький, сладкий, кислый. Остальные виды вкусовых ощущений называют привкусами. Интенсивность вкуса и привкуса, как и запаха, устанавливают по пятибалльной шкале.

Согласно СанПиН 2.1.4.1074 – 01 запах и вкус очищенной воды, предназначенной для питьевых и хозяйственных целей, при 20 °С не должны превышать 2 баллов; запах и вкус воды для промышленно-технических целей не имеют значения и свидетельствуют лишь о ее загрязнении [34].

Таблица 3 – Классификация запахов

| Обозначение запаха | Характер запаха | Примерный род запаха |
|--------------------|-----------------|--|
| А | Ароматический | Огуречный, цветочный |
| Б | Болотный | Илистый, тинистый |
| Г | Гнилостный | Фекальный, сточный |
| Д | Древесный | Запах мокрой щепы, древесной коры |
| З | Землистый | Прелый, свежевспаханной земли, глинистый |
| П | Плесневый | Затхлый, застойный |
| Р | Рыбий | Рыбьего жира, рыбы |
| С | Сероводородный | Тухлых яиц |
| Т | Травянистый | Скошенной травы, сена |
| Н | Неопределенный | Запахи естественного происхождения, не подходящие под предыдущие определения |

Таблица 4 – Оценка интенсивности запаха

| Балл | Интенсивность запаха |
|------|---|
| 0 | Запаха нет |
| 1 | Очень слабый (обнаруживается только опытным наблюдателем) |
| 2 | Слабый (ощущается потребителем, если обратить его внимание) |
| 3 | Заметный (легко замечается) |
| 4 | Отчетливый (вода неприятна для питья) |
| 5 | Очень сильный (вода непригодна для питья) |

2.2.1.3 Определение характера и интенсивности окраски (определение цветности)

Цветность – показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием окрашенных соединений; выражается в градусах платиново-кобальтовой шкалы [22]. Тонкие слои чистой воды бесцветны. Толстые – имеют голубоватый оттенок. Другие оттенки свидетельствуют о наличии в воде различных растворенных и взвешенных примесей. Окрашивание воды (цвет) чаще всего обусловлено:

- наличием гуминовых веществ, окрашивающих воду в различные оттенки желтого и бурого цветов;
- присутствием коллоидных соединений железа, которые придают воде оттенки от желтовато-бурого до зеленого (в зависимости от степени окисления);
- присутствием в воде взвешенных частиц (например, глины);

- присутствием окрашенных отходов производства;
- массовым развитием водорослей при цветении водоемов, вследствие чего вода приобретает окраску от желто-бурой (диатомовые водоросли) до темно-зеленой (сине-зеленые и зеленые водоросли);

Цветность воды (интенсивность окрашивания) определяется фотоколориметрическим методом с помощью калибровочного графика.

Реактивы и оборудование:

- исследуемая вода для анализа;
- фотоэлектроколориметр с комплектом кювет для определения цветности.

Проведение анализа

Вода перед определением должна быть отфильтрована.

Для определения цветности фотоколориметрическим методом необходимо предварительно измерить оптические плотности стандартных растворов и построить градуировочный график в координатах: "цветность - оптическая плотность". Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора (при длине волны 440 нм в кювете 5 см) относительно стандартного и рассчитывают цветность в соответствии с уравнением градуировочной зависимости.

Можно определить цветность путем сравнения со шкалой цветности, начиная с 0 градусов. Цветность очищенной воды по СанПиН 1.4.1074 – 01 допускается не более 20 град [34].

2.2.2 Определение химических показателей качества воды

Химико-аналитические исследования проб воды в каждой точке производили в лаборатории согласно стандартным методикам (таблица 5). Для спектрофотометрических исследований был использован фотоколориметр КФК-3. Для потенциометрических и кондуктометрических измерений использовали портативные Мультитест ИПЛ и Мультитест КСЛ соответственно.

Таблица 5 – Химические показатели качества воды, используемые обозначения и методы определения

| Химический показатель | Код | Метод |
|---|-----|--------------------|
| Показатель кислотности | pH | Потенциометрически |
| Окислительно-восстановительный потенциал (мВ) | Eh | Потенциометрически |

| Химический показатель | Код | Метод |
|---|-------------------------------|---|
| Электропроводность (мкСм/см) | COND | Кондуктометрически |
| Солесодержание в пересчете на NaCl (мг/л) | SALIN | Кондуктометрически |
| Азот аммонийный (мг/л) | NH ₄ ⁺ | Спектрофотометрически с реактивом Несслера при длине волны 440 нм согласно ГОСТ Р 14.1:2.1-95 |
| Азот нитратов (мг/л) | NO ₃ ⁻ | Потенциометрически с нитратселективным электродом |
| Азот нитритов (мг/л) | NO ₂ ⁻ | Спектрофотометрически с реактивом Грисса при длине волны 520 нм согласно ГОСТ Р 14.1:2.3-95) |
| Фосфор ортофосфатов (мг/л) | PO ₄ ³⁻ | Спектрофотометрически с молибдатом аммония при длине волны 690 нм согласно ГОСТ Р 4.1:2.112-97 |
| Хлориды (мг/л) | Cl ⁻ | Потенциометрически с хлоридселективным электродом |
| Натрий (мг/л) | Na ⁺ | Потенциометрически с натрийселективным электродом |
| Калий (мг/л) | K ⁺ | Потенциометрически с калийселективным электродом |
| Бикарбонаты (мг/л) | HCO ₃ ⁻ | Расчетно из значений рН, щелочности (определялась титрованием 0,1 Н соляной кислотой с метиловым оранжевым) |
| Сульфаты (мг/л) | SO ₄ ²⁻ | Расчетно по разности суммы катионов и анионов с учетом мг-экв/л |
| Растворенный углекислый газ (мг/л) | CO ₂ | Титрованием гидроксидом натрия с фенолфталеином |
| Жесткость общая (ммоль/л) | Н | Титрованием трилоном Б с хромогеном черным, согласно ГОСТ Р 52407-2005 |
| Жесткость кальциевая (мг/л) | Ca ²⁺ | Титрованием трилоном Б с мурексидом |
| Магний (мг/л) | Mg ²⁺ | Расчетно по разности общей и кальциевой |
| Содержание железа общего (мг/л) | Fe | Спектрофотометрически с сульфосалициловой кислотой при длине волны 440 нм согласно ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 |

| Химический показатель | Код | Метод |
|---|------------|---|
| Перманганатная окисляемость (мгО ₂ /л) | [O] | Титриметрически перманганатом калия в кислой среде по методу Кубеля согласно ГОСТ Р 14.1:2:4.154-99 |
| Неорганический растворенный азот (мг/л) | DIN | Расчетно |
| Соотношение N/P | N/P | Расчетно |
| Соотношение Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /Na ⁺ +K ⁺ | Ca+Mg/Na+K | Расчетно |

2.2.2.1 Потенциометрические измерения

Потенциометрия основана на измерении потенциала ячейки, т. е. разности потенциалов между двумя электродами (индикаторным электродом и электродом сравнения) в отсутствие тока во внешней цепи. Это позволяет получить информацию о химическом составе раствора. Потенциал и область применения индикаторного электрода зависят от его природы и селективности. В потенциометрии возможно измерение потенциала электрода как функции активности (концентрации) определяемого компонента (прямая потенциометрия) и измерение потенциала как функции объема реагента, добавляемого к пробе (потенциометрическое титрование).

В потенциометрии раствор, содержащий определяемое вещество, активность (концентрацию) которого следует установить, и индикаторный электрод образуют полуэлемент; второй полуэлемент состоит из электрода сравнения. Потенциал индикаторного электрода $E_{\text{инд}}$ линейно зависит от логарифма активности (концентрации) определяемого иона. Электрод сравнения в растворе постоянного состава имеет фиксированный потенциал $E_{\text{ср}}$ не зависящий от состава анализируемого раствора. Оба электрода идеально не поляризуемые. Уравнение Нернста связывает потенциал электрода и концентрацию соответствующего иона в растворе. Поэтому на основании измерения потенциала обратимого электрода можно рассчитать активность или концентрацию компонента раствора [34].

Для данных измерений использовали портативный Мультитест ИПЛ.

Проведение анализа

В стаканчик наливают исследуемую воду и проводят измерение pH (показатель кислотности), Eh (окислительно-восстановительный потенциал (мВ)), NO₃⁻ (азот нитратов (мг/л)) [приложение А1], Cl⁻ (хлориды (мг/л)) [приложение А2], Na⁺ (натрий (мг/л)), K⁺ (калий (мг/л)) [приложение А3]. Перед каждым погружением в контролируемый раствор электрод необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и удалить с них избыток воды фильтровальной бумагой. Электрод должен быть погружен в контролируемый раствор на глубину не менее 2 см [34].

2.2.2.2 Кондуктометрические измерения

Способность проводить электрический ток является одним из важнейших физико-химических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц, поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава раствора [34].

Для данных измерений использовали портативный Мультитест КСЛ.

Проведение анализа

В стаканчик наливают исследуемую воду и проводят измерение COND (электропроводность (мкСм/см)) и SALIN (солесодержание в пересчете на NaCl (мг/л)). Перед каждым погружением в контролируемый раствор электрод необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и удалить с них избыток воды фильтровальной бумагой. Электрод должен быть погружен в контролируемый раствор на глубину не менее 2 см [34].

2.2.2.3 Спектрофотометрические измерения

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра обычно называют спектрофотометрией. Объектом спектрофотометрических измерений, как правило, являются растворы. Спектрофотометрический метод, будучи абсорбционным, основан на измерении поглощения света. Его чаще всего измеряют путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедшего сквозь него. Отметим, что изменение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества, но и других компонентов (в частности, растворителя), а также рассеянием, отражением и т.д. чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно скомпенсировать, используя раствор сравнения. В простейшем случае им является чистый растворитель или раствор контрольного опыта (содержащий все компоненты, кроме определяемого).

Фотометрируемый раствор помещают в кювету – сосуд с плоскими параллельными прозрачными гранями. Раствор сравнения и фотометрируемый раствор помещают в кюветы одинаковой толщины. Светопоглощение измеряют по двух- или однолучевой схеме. При двухлучевой схеме световой поток источника делят на два потока равной интенсивности и пропускают один из них через фотометрируемый раствор, а второй – через раствор сравнения. Величину светопоглощения находят сравнением интенсивностей потоков на выходе из обоих растворов. При однолучевой схеме раствор сравнения и фотометрируемый раствор устанавливают на пути потока поочередно [34].

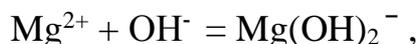
2.2.2.3.1 Определение содержания иона аммония

Ионы аммония и аммиак появляются в грунтовых водах в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Так же объясняется присутствие их в питьевых водах, если эти вещества не прибавляли в смеси с хлором при водоподготовке. В поверхностных водах аммиак появляется в небольших количествах, обыкновенно в период вегетации, в результате разложения белковых веществ. В анаэробной среде аммиак образуется при восстановлении органических веществ. Вследствие жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий содержание аммиака в водоемах снижается при одновременном образовании нитратов. Повышенное содержание аммиака в поверхностных водах объясняется спуском в них бытовых сточных вод и некоторых промышленных вод, содержащих значительные количества аммиака или солей аммония, являющихся отходами производства.

Сущность метода

Метод основан на способности аммиака и ионов аммония образовывать окрашенное в желто-коричневый цвет соединение с реактивом Несслера в присутствии сегнетовой соли. При малых концентрациях аммиака в воде раствор окрашивается в желтый цвет, а при больших - появляется красно-бурый осадок.

Сегнетовую соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ прибавляют для предотвращения побочной реакции между ионами Mg^{2+} и гидроксид-ионами (ионы магния всегда присутствуют в воде в некоторых количествах, а ионы OH^- вносятся в раствор с реактивом Несслера):



поскольку гидроксид магния, осаждающийся в виде белой мути, мешает колориметрическому определению.

Реактивы и оборудование:

- фотоэлектроколориметр;
- кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 3 см;
- мерные колбы 50 и 1000 мл;
- пипетки;
- основной стандартный раствор ионов аммония;
- сегнетовая соль, 50% раствор;
- реактив Несслера;
- дистиллированная вода.

Проведение анализа

В колбу емкостью 50 мл наливают 50 мл исследуемой воды, по 1 мл сегнетовой соли и 1 мл реактива Несслера, тщательно перемешивают. Ровно через 10 минут определяют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной

поглощающего слоя 30 мм при синем светофильтре № 4 (440 нм). Содержание ионов аммония определяют по калибровочному графику [приложение А4] [34].

2.2.2.3.2 Определение содержания нитритов

Нитриты являются промежуточным продуктом биохимического окисления аммиака или восстановления нитратов. Их присутствие свидетельствует о фекальном загрязнении воды. В поверхностных водах нитриты быстро переходят в нитраты. Они присутствуют в концентрациях от нескольких микрограммов до десятых долей миллиграмма в 1 л. В большем количестве они находятся в некоторых промышленных и биологически очищенных сточных водах. Вследствие нестойкости нитритов их надо определять сразу же после отбора проб.

Сущность метода

Наиболее простой способ определения содержания нитритов – определение с реактивом Грисса. Реактив Грисса представляет собой смесь растворов сульфаниловой кислоты и *α*-нафтиламина. Эти растворы при отсутствии нитритов между собой не реагируют, а в их присутствии образуют соединение красно-фиолетового цвета. Причем интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитрит-иона.

Окраска раствора с течением времени усиливается, поэтому оптическую плотность измеряют через определенный промежуток времени. Протекание процесса зависит от кислотности среды. Оптимальное значение рН находится в интервале 1,7 – 3,0. Чувствительность составляет 0,003 мг/л. При $\lambda = 540$ нм. Анализируемый раствор не должен содержать окислителей, восстановителей, окрашенных веществ, мочевины и алифатических аминов, так как последние могут вступать в реакцию с нитритами.

Реактивы и оборудование:

- фотоэлектроколориметр;
- кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 5 см;
- мерные колбы 50 и 1000 мл;
- пипетки;
- основной стандартный раствор нитрит-ионов;
- реактив Грисса;
- дистиллированная вода.

Проведение анализа

К 50 мл исследуемой пробы, содержащей не более 0,3 мг нитритов, добавляют 2 мл реактива Грисса и перемешивают. После 40 мин выдержки при комнатной температуре фотометрируют растворы при $\lambda = 540$ нм и выбранной толщине поглощающего слоя относительно раствора сравнения. Содержание нитритов определяют по градуировочному графику [приложение А5] [34].

2.2.2.3.3 Содержание фосфатов

Фосфор – важнейший биогенный элемент, чаще всего лимитирующий развитие продуктивности водоемов. Поэтому поступление избытка соединений фосфора с водосбора в виде минеральных удобрений с поверхностным стоком с полей, со стоками с ферм, с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами, а также с некоторыми производственными отходами приводит к резкому неконтролируемому приросту растительной биомассы водного объекта (это особенно характерно для непроточных и малопроточных водоемов). Происходит так называемое изменение трофического статуса водоема, сопровождающееся перестройкой всего водного сообщества и ведущее к преобладанию гнилостных процессов (и, соответственно, возрастанию мутности, солености, концентрации бактерий) [35].

Один из вероятных аспектов процесса эвтрофикации – рост сине-зеленых водорослей (цианобактерий), многие из которых токсичны. Выделяемые этими организмами вещества относятся к группе фосфор- и серосодержащих органических соединений (нервнопаралитических ядов).

В соответствии с требованиями глобальной системы мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС/GEMS) в программы обязательных наблюдений за составом природных вод включено определение содержания фосфора. Фосфор является важным показателем трофического статуса природных водоемов [22].

Природные воды содержат небольшое количество фосфатов, обычно не превышающее десятых долей – 1 мг/л.

Реактивы и оборудование:

- фотоэлектроколориметр;
- кюветы с толщиной рабочего слоя 3 см;
- плитка электрическая;
- фильтр бумажный (синяя лента);
- колбы мерные 50, 100 и 1000 мл;
- пипетки;
- стаканы стеклянные лабораторные;
- основной стандартный раствор фосфатов;
- аммоний молибденовокислый;
- кислота серная, 37%-ный раствор;
- основной раствор олова двухлористого;
- дистиллированная вода.

Проведение анализа

Для начала нужно приготовить основной раствор SnCl_2 . Для этого берут 1 г навески и добавляют 25 мл HCl . 2,5 мл основного раствора SnCl_2 разбавляют до 10 мл дистиллированной водой. Далее к 50 мл исследуемой пробы постепенно добавляют 1 мл молибденовокислого аммония, через 5 минут добавляют 0,1 мл раствора SnCl_2 и фотометрируют растворы при $\lambda = 610$ нм и выбранной толщине

поглощающего слоя относительно раствора сравнения. Содержание фосфатов определяют по градуировочному графику [приложение А6] [34].

2.2.2.3.4 Определение содержания ионов железа

Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений железа, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

Растворенное железо представлено соединениями, находящимися в ионной форме, в виде гидросокомплексов и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами природных вод. В ионной форме мигрирует главным образом Fe(II), а Fe(III) в отсутствие комплексообразующих веществ не может в значительных количествах находиться в растворенном состоянии.

Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот – гуматами.

Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоеме.

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям. Обычно в водоемах с высокой биологической продуктивностью в период летней и зимней стагнации заметно увеличение концентрации железа в придонных слоях воды. Осенне-весеннее перемешивание водных масс (гомותרмия) сопровождается окислением Fe(II) в Fe(III) и выпадением последнего в виде Fe(OH)₃ [22].

Проведение анализа

В химический стакан добавляем 50 мл свежееотобранной воды. Добавляем 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10%-го аммиака, тщательно перемешивая растворы после прибавления каждого реактива. Выдерживаем растворы в течение 10 минут до завершения реакции и измеряем оптическую плотность. В стеклянной кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см при длине волны 440 нм (светофильтр №4) относительно раствора сравнения – дистиллированной воды. В зависимости от полученной оптической плотности по калибровочному графику [приложение А7] определяем содержание железа в воде (в мг) [34].

2.2.2.4 Жесткость воды

Определяют общую, кальциевую и магниевую жесткость.

Общая жесткость воды характеризует суммарную концентрацию ионов кальция (кальциевая жесткость) и магния (магниевая жесткость), мг-экв/л.

В зависимости от анионов, с которыми взаимодействуют катионы жесткости (Mg^{2+} , Ca^{2+}), различают карбонатную и некарбонатную (концентрация в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот) жесткость. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют временной или устранимой. Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной.

Карбонатная и некарбонатная жесткость могут быть рассчитаны на основании определения общей, кальциевой жесткости и концентраций сульфатов и хлоридов. Жесткость воды колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/дм³ считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/дм³ – средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/дм³ – жесткой и выше 12 мг-экв/дм³ – очень жесткой. Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/дм³, причем карбонатная жесткость составляет до 70–80% от общей жесткости [35].

2.2.2.4.1. Общая жесткость воды

Сущность метода

Определение жесткости проводят комплексометрическим методом с двуназатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоном Б, Na_2H_2R).

Титрование проводят в щелочной среде в присутствии индикатора (хромоген черный ЕТ-00, эриохром черный Т, кислотный хром темно-синий, точка эквивалентности при $pH \sim 10$).

При титровании раствора трилоном Б происходит разрушение комплекса металла с индикатором ($Me^{2+} [Ind]$) и образование более прочного комплекса металла с трилоном Б:



где Me - Ca, Mg; R - радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Реактивы и оборудование

- исследуемая проба;
- буферный раствор ($pH=10$);
- индикатор (хромоген черный ЕТ-00, эриохром черный Т, кислотный хром темно-синий);
- трилон Б;

Проведение анализа

Определение общей жесткости. Для выполнения данного анализа берут пипеткой 100 мл пробы, 5 мл буферного раствора (рН=10) и 0,1 – 0,2 г индикатора. После перемешивания пробу титруют трилоном Б до перехода окраски из винно-красной до синей.

Общую жесткость пробы x , мг-экв/л, вычисляют по формуле:

$$x = \frac{N \cdot V \cdot 1000}{100} \quad (1)$$

где N – нормальность раствора трилона Б; V – количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл [34].

2.2.2.4.2 Кальциевая жесткость воды

Ион кальция в щелочной среде при рН выше 10 с мурексидом образует соединения, окрашенные в оранжево-розовый цвет. В этих условиях магний не титруется трилоном Б.

Для определения в колбу отбирают пипеткой 100 мл пробы, содержащей не более 15 мг кальция или меньшее количество пробы, разбавленное до 100 мл дистиллированной водой.

Реактивы и оборудование:

- коническая колба емкостью 250 мл;
- 100 мл исследуемой воды;
- 2 н раствор NaOH;
- индикатор мурексид;
- 0,1 н раствор трилона Б.

Проведение анализа

В коническую колбу емкостью 250 мл вносят 100 мл исследуемой воды. Затем прибавляют 2 мл 2 н раствора NaOH, на кончике ложечки вносят в колбу немного сухого индикатора мурексида и медленно титруют 0,1 н раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода окраски от красной до лиловой.

Расчет содержания иона Ca^{2+} в воде производят по формуле

$$[Ca^{2+}] = \frac{V \cdot K \cdot N \cdot 1000}{W} \quad (2)$$

где V – количество раствора трилона Б в мл, израсходованное на титрование;

K – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б;

N – нормальность раствора трилона Б; W – объем исследуемой воды в мл [34].

2.2.2.4.3. Магниева жесткость воды

Магниевою жесткость определяют расчетным способом, вычитая результаты определения кальциевой жесткости из общей жесткости.

Содержание ионов магния Mg^{2+} вычисляют по формуле:

$$[Mg^{2+}] = (A - B)L \text{ мг/л} \quad (3)$$

где A – общая жесткость воды, мг-экв/л; B – кальциевая жесткость воды, мг-экв/л; L – эквивалент магния, мг/л [34].

2.2.2.5. Окисляемость воды

Окисляемостью называется величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Таким образом, окисляемость – один из показателей степени загрязнения воды органическими веществами и легко окисляющихся неорганических соединений (солей железа, сульфатов, нитратов, сероводорода).

В воде природных и особенно рыбоводных водоемов содержится много различных органических веществ, на окисление которых расходуется значительная часть кислорода, растворенного в воде. Кроме того, органические вещества являются плодотворной средой для развития микробов, в том числе болезнетворных. Очень большое количество органических веществ поступают в водоемы со сточными водами крахмальных заводов, молокозаводов, животноводческих комплексов и ферм [34].

Окисляемость подвержена закономерным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением органических веществ с водосбора, с другой, – гидробиологическим режимом.

В водоемах и водотоках, подверженных сильному воздействию хозяйственной деятельности человека, изменение окисляемости выступает как характеристика, отражающая режим поступления сточных вод [22].

Следует указать, что окисляемость чистых речных вод 4 – 8 мг O_2 на 1 литр воды. Вода, используемая для хозяйственных нужд не должна иметь окисляемость выше 3 мг кислорода на 1 литр. Максимальная окисляемость вод рыбоводного хозяйства 10 – 15 мг кислорода на 1 литр.

Результаты определения окисляемости обычно выражают в мг кислорода, эквивалентного расходу окислителя на 1 л пробы.

Для определения окисляемости природных вод, которые не содержат трудноокисляемые вещества, обычно используют перманганатный метод. Для определения окисляемости сточных вод и поверхностных вод, содержащих трудноокисляемые вещества, рекомендуется бихроматный метод (бихромат-ион более сильный окислитель, чем перманганат-ион).

Соответственно, различают перманганатную и бихроматную окисляемость.

Перманганатный метод (метод Кубеля)

Сущность метода

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе 0,1 н раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении.

Перманганат-ион в сильноокислых средах окисляет присутствующие в воде восстановители, восстанавливаясь до двухвалентного марганца:



Избыток перманганата калия восстанавливается щавелевой кислотой:



Не вступившая в реакцию щавелевая кислота оттитровывается перманганатом калия по приведенному выше уравнению.

Условия применимости метода. Метод применим для определения окисляемости питьевых, поверхностных и малозагрязненных сточных вод. Без разбавления можно определять окисляемость до 10 мг кислорода на литр. Наивысшее допустимое разбавление проб - десятикратное. Пробы консервируют добавлением 2 мл разбавленной (1:2) серной кислоты на каждые 100 мл воды. Пробы питьевых вод надо консервировать, если они не могут быть проанализированы в течение 48 часов после их отбора, пробы поверхностных вод надо консервировать, если анализ их будет проводиться позже, чем через 24 часа; пробы сточных вод и сильно загрязненных поверхностных вод можно не консервировать только в том случае, если их будут анализировать в тот же день, через несколько часов после отбора.

Реактивы и оборудование:

- мерные цилиндры на 25 и 100 мл;
- бюретки на 25 мл;
- электрическая плитка;
- серная кислота, разбавленный раствор;
- щавелевая кислота 0,01 н раствор;
- перманганат калия, 0,01 н раствор;
- плоскодонные колбы для кипячения емкостью от 250 до 300 мл, предназначенные только для определения окисляемости;
- дистиллированная вода.

Проведение анализа

В коническую термостойкую плоскодонную колбу емкостью 200 – 250 мл наливают 20 мл исследуемой и 80 мл дистиллированной воды, 5 мл разбавленной серной кислоты (1:3 по объему) и 10 мл 0,01 н раствора перманганата.

В колбу вставляют воронку и кипятят жидкость в течение 10 мин (от начала кипячения). К горячей окрашенной жидкости добавляют из бюретки 10 мл 0,01 н

раствора щавелевой кислоты и горячий обесцвеченный раствор титруют 0,01 н раствором перманганата до слабо-розовой окраски.

Окисляемость x рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_d) \cdot K \cdot 8 \cdot N \cdot 1000}{w} \quad (5)$$

где V_1 - количество раствора KMnO_4 , истраченного на титрование; V_d - объем KMnO_4 , необходимый для окисления дистиллированной воды (10 мл); K - поправочный коэффициент нормальности перманганата калия; N - нормальность раствора перманганата калия; W - объем воды, взятой для анализа; 8 - эквивалентная масса кислорода, 1000 - пересчет объема на 1 л.

Если раствор при кипячении обесцветился или побурел, необходимо повторить определение с разбавленной пробой. Определение повторяют и тогда, когда перманганата расходуется более 60% добавленного количества. При титровании разбавленных проб не должно быть израсходовано менее 20% добавленного перманганата.

Для приведения перманганата калия точно к 0,01 н концентрации находят коэффициент поправки K . Для этого в колбу, содержащую оттитрованную до слабо розового цвета горячую жидкость прибавляют 10 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты и оттитровывают перманганатом калия до розового оттенка. Коэффициент поправки равен отношению объема щавелевой кислоты к объему перманганата калия [34].

2.2.2.6 Растворенные в воде газы

2.2.2.6.1 Растворенный углекислый газ

Углекислый газ – источник углерода для растений, без которого не было бы жизни в воде. Однако слишком высокие концентрации его угнетают жизненные процессы. Углекислый газ оказывает существенное влияние на концентрацию водородных ионов. Кроме того, он является важным фактором круговорота углерода в природе. В реках и озерах концентрация углекислого газа редко превышает 20–30 мг/л. Максимум его бывает в конце зимы.

Присутствие в пресных водоемах растворенного CO_2 обусловлено биохимическими процессами окисления органических веществ, содержащихся в водоемах и в почве, а также дыханием водных организмов и выделением его при геохимических процессах [36].

Сущность метода

Содержание углекислоты определяют титрованием 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски раствора, соответствующей окраске стандартного раствора сравнения, рН которого по фенолфталеину равен 8,4:



Реактивы и оборудование:

- коническая колба на 250 мл;
- дистиллированная вода;
- 10% раствор NaOH;
- 0,1% раствор фенолфталеина.

Проведение анализа

К 50 мл исследуемой воды добавляют 0,2 мл разбавленного (0,1%) раствора фенолфталеина и титруют NaOH.

Концентрацию растворенного углекислого газа определяют по формуле:

$$x = \frac{Vx \cdot N \cdot 1000}{V} \quad (6)$$

где x - концентрация углекислого газа;

Vx - объем NaOH, пошедший на титрование, соответственно;

N - нормальность раствора NaOH; V - объем исследуемой воды, взятой на титрование, мл [34].

2.2.2.6.2 Растворенный кислород (метод Винклера)

Содержащийся в воде растворенный кислород поступает из атмосферного воздуха, а также образуется в результате фотосинтеза водорослями органических веществ (углеводов) из неорганических (H_2CO_3 , H_2O). Содержание кислорода в воде уменьшается вследствие протекания процессов окисления органических веществ и потребления его живыми организмами при дыхании.

Определение растворенного в воде кислорода проводят йодометрическим титрованием в присутствии крахмала (метод Винклера). Метод Винклера применим для определения кислорода при содержании в воде не более 0,1 мг/л азота нитратов, не более 10 мг/л окисного железа, не более 0,3 мг/л активного хлора и при окисляемости не более 15 мг O_2 /л.

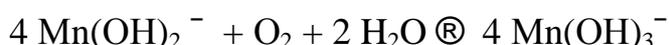
Сущность метода

Метод Винклера представляет собой йодометрическое титрование, когда о концентрации O_2 судят по количеству выделившегося йода.

В склянку с пробой вводят раствор сульфата или хлорида Mn (II) и щелочной раствор KI. Mn (II) реагирует с KOH, образуя гидроокись марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$.



Это осадок белого цвета, неустойчивое соединение, которое легко окисляется растворенным в воде кислородом до гидроокиси марганца (III) бурого цвета



Осадок H_2MnO_3 растворяют в соляной или серной кислоте. При этом Mn (III) восстанавливается до Mn (II) и выделяется свободный йод, в количестве, эквивалентном количеству растворенного кислорода:



Суммарное уравнение:



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала:



Реактивы и оборудование:

- 42,5% раствор MnCl_2 ;
- HCl концентрированная;
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,01 н (фиксанал. тиосульфат натрия);
- крахмал, 1% раствор;
- щелочная смесь.

Подготовка к проведению анализа

Консервирование пробы. Содержание растворенного кислорода в пробе фиксируют, добавляя в склянки поочередно: 1 мл MnCl_2 и 1 мл щелочного раствора KI . Пипетки при этом опускают на дно. После фиксации склянку закрывают и переворачивают несколько раз.

После этого пробы помещают в темное место для отстаивания осадка. Законсервированная проба может храниться в течение суток.

Проведение анализа

Количество растворенного кислорода определяют в откалиброванных склянках емкостью 150-200 мл.

После добавления осадителей (MnCl_2 и KI) осадок отстаивают 20 минут. После отстаивания пробы осадок растворяют, добавляя 2 мл концентрированной серной кислоты (кончик пипетки - под поверхностью раствора). Закрывают склянку пробкой и перемешивают пробу до полного растворения осадка. Затем отбирают аликвоту 100 мл в коническую колбу и титруют раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски.

После этого добавляют 1 – 2 мл крахмала (появляется синяя окраска) и продолжают титровать тиосульфатом до полного обесцвечивания. Результат записывают. Повторяют определение 2 – 3 раза.

Концентрацию растворенного кислорода рассчитывают по формуле:

$$O_2 = \frac{n \cdot N \cdot K \cdot 8 \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л} \quad (7)$$

где n - количество тиосульфата, пошедшего на титрование; N - нормальность тиосульфата; K - поправка на нормальность тиосульфата; 8 - эквивалентная масса кислорода; 1000 - пересчет на 1л пробы; V - объем титрованной пробы [34].

2.2.2.7 Рентгенофлуоресцентный элементный анализ объектов окружающей среды

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – это быстрый, неразрушающий и безопасный для окружающей среды метод анализа, обладающий высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Метод позволяет качественно, полуколичественно и количественно определять все элементы от бериллия до урана, находящиеся в порошкообразных, твердых и жидких пробах. Концентрации вплоть до 100 % можно анализировать напрямую, без какого-либо разбавления пробы – с относительным стандартным отклонением меньше ± 0.1 %. Типичные нижние пределы обнаружения – от 0.1 до 10 ppm (одна часть на миллион).

РФА – физический метод анализа, который позволяет напрямую определять в порошкообразных, твердых и жидких пробах почти все химические элементы периодической системы. С помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра можно определять как очень низкие концентрации на уровне ppm, так и очень большие – вплоть до 100 % без всякого разбавления пробы. Поэтому РФА – это универсальный метод анализа, основанный на простой и быстрой подготовке пробы, который получил широкое распространение, прежде всего в промышленности, а также в области научных исследований. Широкие возможности рентгенофлуоресцентного анализа особенно полезны при крайне сложном анализе объектов окружающей среды.

К недостаткам способа следует отнести сложность приготовления тонких образцов и более жёсткие требования к измельчению материала и его однородности, а также то, что неразрушающие методы анализа, как правило, оказываются жестко привязанными к стандартным образцам (эталонам) [37].

Диаграммы полученных результатов представлены в приложении Б1 – Б4.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование физико-химических и гидробиологических свойств воды

Были изучены озера Ильменского государственного заповедника, которые могут служить индикаторными для оценки состояния озер, испытывающих антропогенную нагрузку от города Чебаркуль и Миасс. Были выбраны контрольные точки, взятие проб, позволяющие наиболее полно оценить качество воды, в исследуемых водоемах. Были исследованы озера Ильменское, Аргаяш.

В процессе исследований определялись такие физико-химические показатели, как запах, цветность, реакция среды, общая, кальциевая, магниевая, карбонатная жесткость, окисляемость, растворенный кислород, углекислый газ, нитрит-ионы, ионы аммония, нитраты, ионы железа, фосфаты, хлорид-ионы. Полученные данные физико-химического анализа сравнивались с данными микробиологического анализа воды, были определены сапробиологический и трофический статус водоемов по гидробиологическим показателям и присутствию макрофитов. Использование данной методики возможно как в лабораторных, так и в полевых условиях. Ряд методов основан на индикаторных свойствах гидробионтов; не требует сложного оборудования, методики информативны и интересны.

Исследования проводились 1 – 11 июля 2014 года, 1 – 10 июля 2015 года. Время взятия пробы до 11:00.

3.2 Результаты

В таблице 6 представлены физико-химические показатели качества воды озер Ильменское и Аргаяш. Воды являются пресными, солесодержание 88...123 мг/л. Исследованные озера имеют гидрокарбонатный гидрохимический тип вод кальциевой группы. По показателю кислотности воды слабощелочного типа, рН 8,16...9,26.

Насыщаемость воды кислородом высокая – 72,3...103,7 %. Отметим, что несмотря на такие высокие значения содержания кислорода, для озера Ильменское характерны высокие значения окисляемости, которая достигает 28 мгО₂/л. Согласно же предыдущим исследованиям [38] и литературным данным [39] озеро Ильменское относится к мезотрофному типу. Такие аномально высокие значения окисляемости связаны с характерными для июня – июля 2014 года погодными условиями. В результате затяжных дождей уровень воды в озере поднялся. Юго-западная часть озера заболочена, с сплавидами по береговой линии, переходящими в болото. От болота озеро отделено грядой. В этом году уровень воды поднялся выше гряды, которая является водоразделом, и в озерную воду попала болотная. Этим же объясняются повышенные значения аммонийного азота.

Озеро Аргаяш – эвтрофное [38,39], однако не испытывает антропогенного влияния. Высокая биомасса фитопланктона приводит к тому, что содержание насыщенности кислородом превышает 100% в результате фотосинтеза. Одновременно фитопланктон вносит вклад в окисляемость за счет продуцирования органических веществ.

Таблица 6 – Физико-химические показатели качества воды

| Код показателя | Стации | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| TW | 18 | 15 | 17 | 19 | 18 | 22 | 21 | 24 | 23,5 |
| DO | 7,2 | 7,84 | 7,52 | 7,68 | 7,2 | 8,64 | 8,32 | 6,08 | 8,8 |
| P% | 76,2 | 77,8 | 77,9 | 82,9 | 76,2 | 98,6 | 93,5 | 72,3 | 103,7 |
| pH | 8,16 | 8,24 | 8,23 | 8,46 | 8,62 | 8,88 | 8,85 | 8,16 | 9,26 |
| Eh | 271 | 274 | 213 | 249 | 256,2 | 248,5 | 226,7 | 267,9 | 208,2 |
| COND | 21,83 | 21,53 | 21,72 | 22,59 | 23,22 | 23,22 | 21,66 | 16,7 | 18,48 |
| SALIN | 115 | 114 | 115 | 120 | 123 | 123 | 114 | 88 | 97 |
| NH₄⁺ | 0,088 | 0,620 | 0,900 | 0,930 | 0,71 | 0,74 | 0,85 | 0,31 | 0,22 |
| NO₃⁻ | 1,24 | 1,52 | 1,32 | 1,49 | 1,71 | 1,96 | 1,96 | 1,43 | 1,63 |
| NO₂⁻ | 0,033 | 0,046 | 0,105 | 0,043 | 0,066 | 0,043 | 0,053 | 0,033 | 0,027 |
| PO₄³⁻ | Менее 0,010 | Менее 0,010 | 0,050 | 0,026 | 0,005 | 0,005 | 0,016 | 0,005 | 0,005 |

| Код показателя | Стации | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| DIN | 0,350 | 0,829 | 1,021 | 1,062 | 0,946 | 1,017 | 1,106 | 0,562 | 0,636 |
| N/P | Более 200 | Более 200 | 63 | 125 | 580 | 624 | 212 | 344 | 328 |
| Cl⁻ | 39,8 | 38,0 | 40,8 | 44 | 49 | 44,7 | 49 | 33,9 | 39 |
| Na⁺ | 6,33 | 6,33 | 6,05 | 6,05 | 6,05 | 5,52 | 6,33 | 6,06 | 4,82 |
| K⁺ | 4,09 | 4,09 | 4,70 | 2,36 | 4,48 | 1,55 | 2,7 | 2,24 | 6,48 |
| HCO₃⁻ | 48,80 | 51,85 | 54,90 | 42,70 | 48,8 | 51,85 | 51,85 | 48,8 | 48,8 |
| SO₄²⁻ | 31,61 | 33,15 | 38,03 | 25,54 | 10,87 | 19,02 | 11,94 | 12,97 | 8,19 |
| CO₂ | 4,4 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 0 | 0 | 0 | 1,76 | 0 |
| H | 2,2 | 2,2 | 2,4 | 2,1 | 2 | 2,2 | 2,1 | 1,7 | 1,7 |
| Ca²⁺ | 32 | 26 | 26 | 26 | 24 | 26 | 26 | 18 | 19 |
| Mg²⁺ | 9,6 | 13,2 | 15,6 | 12 | 9,6 | 10,8 | 9,6 | 9,6 | 9,6 |
| Fe | 0,29 | 0,41 | 0,61 | 0,41 | 0,34 | 0,32 | 0,38 | 0,20 | 0,16 |
| [O] | 18 | 28 | 17,6 | 26,4 | 20 | 19,2 | 22,4 | 14 | 10,8 |
| Ca+Mg/ Na+K | 3,67 | 3,53 | 3,64 | 4,23 | 3,19 | 5,21 | 3,94 | 3,33 | 2,44 |
| HCO₃/ SO₄+Cl | 0,68 | 0,73 | 0,70 | 0,61 | 0,82 | 0,81 | 0,85 | 1,04 | 1,03 |

На озерах обнаружено 22 вида макрофитов. Была проведена оценка встречаемости видов согласно стандартной методики (таблица 7).

Таблица 7 – Встречаемость видов

| Вид | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <i>Phragmites australis</i> (Sav.) Trin. ex. Stewd (Тростник обыкновенный) | 5 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| <i>Carex leporina</i> (Осока заячья) | 1 | 2 | 0 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Carex riparia</i> (Осока береговая) | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| <i>Carex acuta</i> (Осока острая) | 3 | 3 | 7 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 |
| <i>Alisma plantago-aquatica</i> L. (Частуха подорожниковая) | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 |
| <i>P. pusillus</i> (Рдест маленький) | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 |
| <i>P. lucens</i> L. (Рдест блестящий) | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Lusimachia vulgaris</i> L. (Вербейник обыкновенный) | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>T. latifolia</i> L. (Рогоз широколистный) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 |
| <i>Luthrum salicaria</i> L. (Дербенник иволлистный) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| <i>Ceratophyllum demersum</i> L. (Роголистник погруженный) | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 5 | 2 |
| <i>Myriophyllum spicatum</i> L. (Уруть) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 |
| <i>Stratiotes aloides</i> L. (Телорез алоэвидный) | 1 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 | 5 | 3 | 2 |
| <i>Nuphar lutea</i> (L.) Sw (Кубышка желтая) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 |
| <i>Scirpus lacustris</i> L. (Камыш озерный) | 3 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 0 | 3 | 5 |

| Вид | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| <i>Lemna trisulca</i> L. (Ряска трехраздельная) | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 | 3 | 3 |
| <i>Hydrocharis morsus- geranae</i> L. (Водокрас обыкновенный) | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Lemna minor</i> L. (Ряска малая) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 5 | 0 | 0 |
| <i>Nymphaea candida</i> J. et Presl. (Кувшинка чисто-белая) | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Elodea canadensis</i> Mics (Элодея канадская) | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 0 | 1 | 1 |
| <i>Nitella</i> sp. (Нителла) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| <i>Chara</i> sp. (Хара sp.) | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Количество видов | 7 | 5 | 5 | 4 | 7 | 6 | 3 | 12 | 14 |

1 – Точка «Мостки», 2 – Точка «Кордон», 3 – Точка «Залив», 4 – Точка «Северный пляж», 5 – Точка «Плотина», 6 – Точка «Поселок», 7 – Точка «Дикий пляж», 8 – Точка «Аргаяш 1», 9 – Точка «Аргаяш 2».

На рисунке 3.1 представлено соотношение видов и мест их обитания визуализированное с использованием корреляционного канонического анализа. В верхней части диаграммы расположены станции и подмножества видов характерные для озера Ильменское, в нижней – для озера Аргаяш.

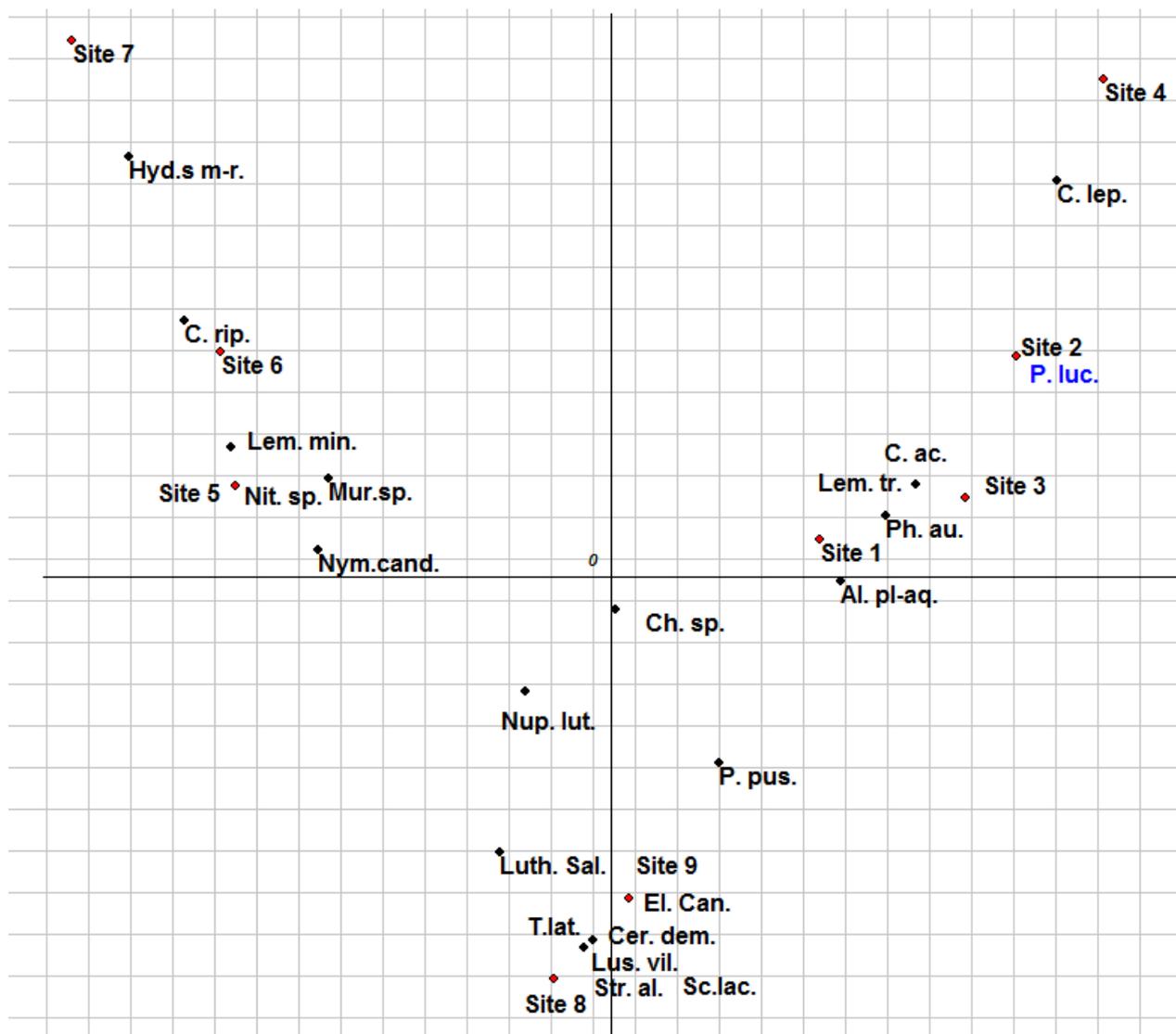


Рисунок 3.1 – Корреляционный канонический анализ

Далее были определены индикаторные виды путем нахождения для каждого вида макрофитов корреляционных зависимостей от факторов среды. Методом графов были определены главные компоненты, которые оказывают определяющее влияние на видовую структуру популяции, для видов обнаруженных более чем в одной точке. Для трех видов: *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Stewd, *Carex riparia*, *Carex acuta* на графе можно выделить наиболее значимые физико-химические показатели (рис. 4, 5, 6).

На рисунке 3.2, 3.3, 3.4 представлены граф в виде звезды, которая строилась центрированием по видам *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Stewd, *Carex riparia*, *C. acuta*, соответственно. В качестве меры сходства использован коэффициент Сьеренсена-Чекановского.

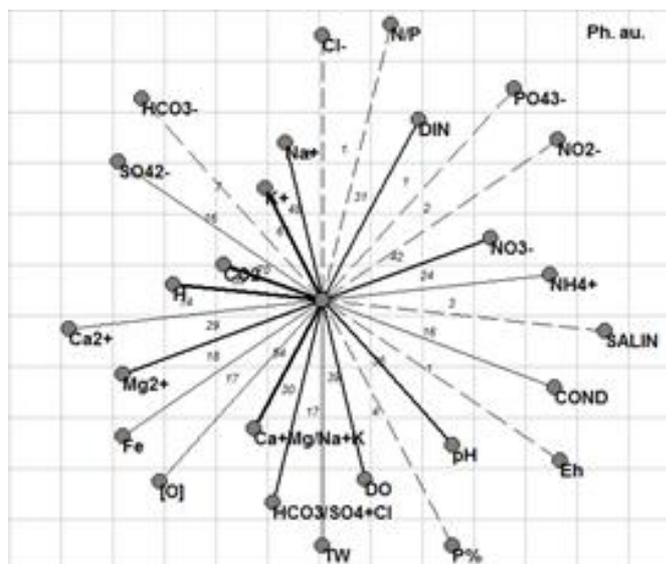


Рисунок 3.2 – Граф по коэф. Сьеренсена-Чекановского (центрирование по виду *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Steud)

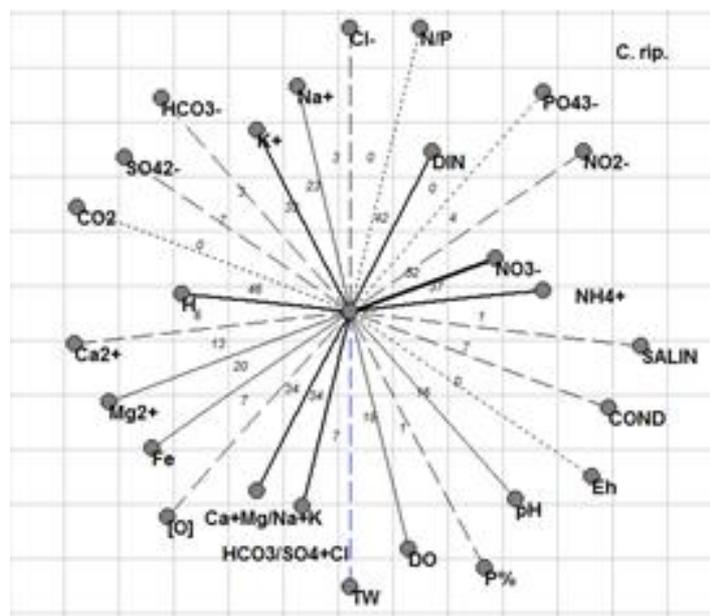


Рисунок 3.3 – Граф по коэф. Сьеренсена-Чекановского (центрирование по виду *Carex riparia*)

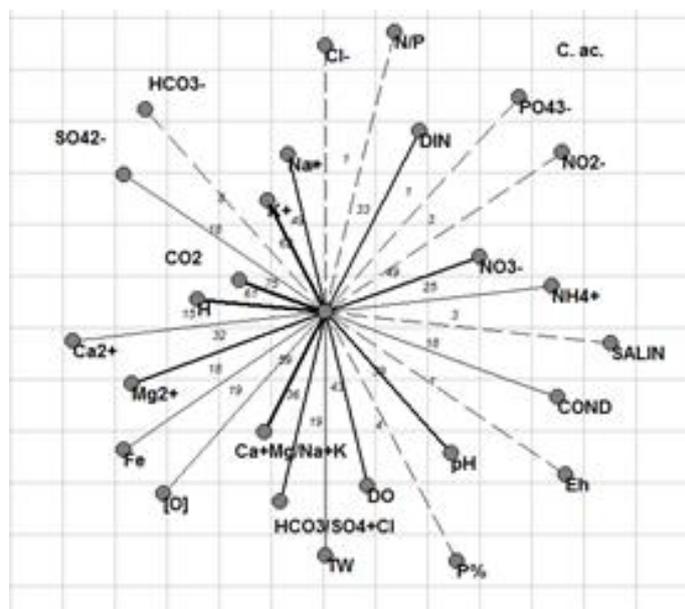


Рисунок 3.4 – Граф по коэф. Сьеренсена-Чекановского (центрирование по виду *Carex acuta*)

На рис. 3.5, 3.6, 3.7 представлен канонический ординационный анализ полученных данных по методу главных компонент.

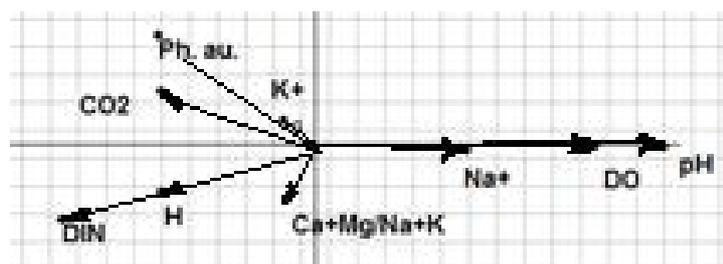


Рисунок 3.5 – Канонический ординационный анализ по методу главных компонент для вида *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Steud

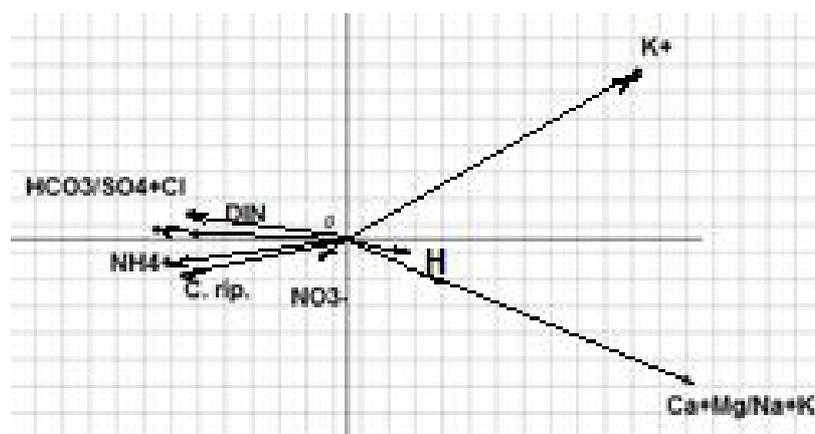


Рисунок 3.6 – Канонический ординационный анализ по методу главных компонент для вида *Carex riparia*

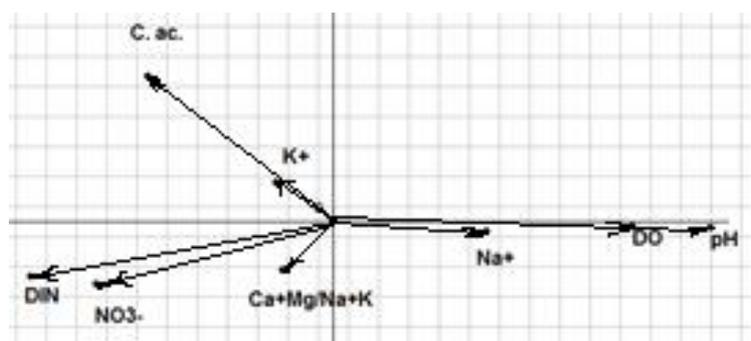


Рисунок 3.7 – Канонический ординационный анализ по методу главных компонент для вида *Carex acuta*

Из 26 физико-химических показателей наиболее значимыми для вида *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Steud оказались 8, которые были включены в корреляционную матрицу переменных, участвующих в дальнейшем анализе, для видов *Carex riparia*, *C. Acuta* – 7 показателей.

Близость двух точек означает их схожесть, т.е. положительную корреляцию, а точки, расположенные под прямым углом, являются некоррелированными, а расположенные диаметрально противоположно – имеют отрицательную корреляцию [40, 41].

Таким образом, для индикаторного вида *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Steud характерна сильная положительная корреляция с содержанием углекислого газа и слабая – с содержанием ионов K^+ . Отрицательная корреляция выявлена с содержанием ионов Na^+ , содержанием кислорода и pH среды (в порядке возрастания). Аналогичная зависимость частоты встречаемости от показателей качества среды обнаружена для вида *Carex acuta*.

Для вида *Carex riparia* выявлена слабая положительная корреляция с содержанием нитрат-ионов, и сильная положительная корреляция с соотношением анионов $HCO_3^-/SO_4^{2-}+Cl^-$, общим неорганическим азотом и ионами аммония. Частота встречаемости вида отрицательно коррелирует с общей жесткостью, содержанием ионов K^+ , а также соотношением катионов $Ca^{2+}+Mg^{2+}/Na^++K^+$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Обнаружено 22 вида макрофитов: 16 видов было обнаружено на озере Ильменское, 14 – озеро Аргаяш;
- 2 Выявлены три вида, которые, по нашему мнению, являются индикаторными для условий Южного Урала – *Phragmites australis* (Sav.) Trin. ex. Stewd, *Carex riparia*, *C. Acuta*;
- 3 Исследована зависимость частоты встречаемости индикаторных видов от физико-химических параметров водной среды;
- 4 Оценили два различных метода, по которым макрофиты могут быть использованы как индикаторы: частоты встречаемости видов и элементный состав зольного остатка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Охрана природы Южного Урала / Областной экологический альманах. – Миасс: 2005. – 84 с.
2. Воробьев, Г.И. Лесная энциклопедия / Г.И. Воробьев. – Москва: Современная энциклопедия, 1995. – 563 с.
3. Буторина, Л.А. Ильменский заповедник / Л. А. Буторина, В. О. Поляков. – Челябинск: Южно – Уральское книжное издательство, 1991. – 159 с.
4. Нидон, К. Растения и животные: руководство для натуралиста / К. Нидон, д-р И. Петерман, П. Шеффлер, Б. Шайба; пер. с нем. Н.В. Хмелевская. – Москва, Leipzig: Мир, Urania-Verlag, 1991, – 263с.
5. Левит, А.И. Южный Урал: география, экология, природопользование / А.И. Левит. – Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во, 2005. – 198 с.;
6. Андреева, М.А. География Челябинской области / М.А. Андреева, А.С. Маркова – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 2002. – 122 с.
7. Заварицкий, А.Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей / А.Н. Заварицкий. – Москва: Книжное издательство, 1999. – 123 с.
8. Водные и околводные экосистемы Ильменского заповедника. Препринт. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. – 54с.
9. Щербакова, Е.П. Загадка и слава Ильмен / Е.П. Щербаков. – Миасс: ИГЗ УрО РАН, 1995. – 63 с.
10. Ерофеев, Б.В. Экологическое право России: учебник / Б.В. Ерофеев. – Москва: Юрист, 1996. – 45 с.
11. Ходорковская, Н.И. Руководство к экологической практике: учебное пособие / Н.И. Ходорковская, Я.Н. Лепп, А.В. Драгунов и др. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 1999. – Ч1. – 67с.
12. Вейсберг, Е.И. Структура и динамика сообществ макрофитов озер Ильменского заповедника / Е.И. Вейсберг. – Миасс: ИГЗ УрО РАН, 1999. – 122с.
13. Фрейндлинг, А.В. Макрофиты как индикатор природной среды / А.В. Фрейндлинг. – Петрозаводск, 2003.– 87 с.
14. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль. – Москва: Гидрометеиздат, 1994. – 560 с.
15. Косов, В.И. Охрана и рациональное использование водных ресурсов. Ч.1 Охрана поверхностных вод: учебное пособие / В.И. Косов, В.Н. Иванов. – Твер. гос. техн. ун-т, 1995. – 167 с.
16. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 86 с.
17. Комплексные оценки качества поверхностных вод / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1994. – 139 с.

18. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – Москва: Химия, 1996. – 125 с.
19. Панченко, М.В. Байкал. Шампанское. Киото / М.В. Панченко // Научно-популярный журнал «Наука из первых рук», – 2005. – 107 с.
20. Скопинцев, Б.А. Определение растворенного кислорода в водах, содержащих различные окислители и восстановители / Б.А. Скопинцев, Ю.С. Овчинникова. – Москва: Издательство М, 1993. – 267 с.
21. Разумовский, С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства / С.Д. Разумовский. – М.: Химия, 1999. – 304 с.
22. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / под ред. Т.В.Гусевой. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
23. Ходоровская, Н.И. Экологическая практика: учебное пособие / Н.И. Ходоровская, С.Г. Ницкая – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2003. – ч.3. – 34с.
24. Растворимость углекислого газа в воде и другие вопросы. – <http://www.ecolife.org.ua>.
25. Шубаев, Л.П. Общее водопользование / Л.П. Шубаев. – М.: Высшая школа, 2006. – 65 с.
26. Тарасов, Н.П. Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н.П. Тарасова, В.А. Кузнецов, Ю.В. Сметанников. – М.: Мир, 2002. – 368 с.
27. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности (с Изменением N 1), 2001.
28. Вейсберг, Е.И. Структура и динамика сообществ макрофитов озер Ильменского заповедника/ Е.И. Вейсберг / Миасс: ИГЗ УРО РАН, 2009. - 122
29. Семин, В.А. Макрофиты как индикаторы закисления и изменения трофности водоемов/ В.А. Семин, А.В. Фрейндлинг // Биол. науки, 1983. – №7.
30. Абубакиров, В.А. Методы распознавания образцов в гидробиологическом анализе поверхностных вод / Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем / В.А. Абубакиров. – Л.: Гидрометеиздат, 1985.
31. Вода питьевая. Методы анализа: сборник стандартов. – М.: издательство стандартов, 1984. – 240с.
32. Потенциометрия. Электрохимические методы в лабораторном практикуме по физико-химическим методам анализа: учебно-лабораторный практикум. – Тверь: Издание первое, 2007. – 52 с.
33. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности (с Изменением N 1), 2001.
34. Крупнова, Т.Г. Химия окружающей среды: учебное пособие / Т. Г. Крупнова, А. М. Кострюкова. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. – 58 с.
35. Межгосударственный стандарт ГОСТ 31865-2012 «Вода. Единица жесткости.
36. Вукалович, М. П. Теплофизические свойства двуокиси углерода / М.П. Вукалович, В.В. Алтунин. – М.: Атомиздат, 1995. – 456 с.

37. Черноруков, Н.Г. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: электронное учебно-методическое пособие / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук. – Нижний Новгород, 2012. – 57 с.
38. Крупнова, Т.Г. Экологические проблемы состояния водной экосистемы озера Ильменское / Т.Г. Крупнова, А.М. Кострюкова, И.В. Машкова, О.В. Ракова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18. – № 3. – С. 878–882.
39. Снитько, Л.В. Фитопланктон разнотипных озер Ильменского заповедника (Южный Урал) / Л.В. Снитько// Автореф. дис. канд. биол. наук. - Сыктывкар, 2004. - 24 с.
40. Винарский, М.В. Фауна брюхоногих моллюсков (Mollusca:Gastropoda) водоемов Ильменского заповедника / М.В. Винарский, А.В. Каримов, Е.А. Лазуткин // Вестник Омского государственного педагогического университета: электронный научный журнал. 2006. URL: <http://www.omsk.edu/article/vestnik-omgpu-65.pdf>.
41. Рогозин, А.Г. Картирование акваторий водоемов как метод экологического мониторинга / А.Г. Рогозин, С.В. Гаврилкина, А.В. Перескоков, Л.В. Снитько // Известия ЧНЦ УрО РАН. - 2003. - № 2. – 99 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

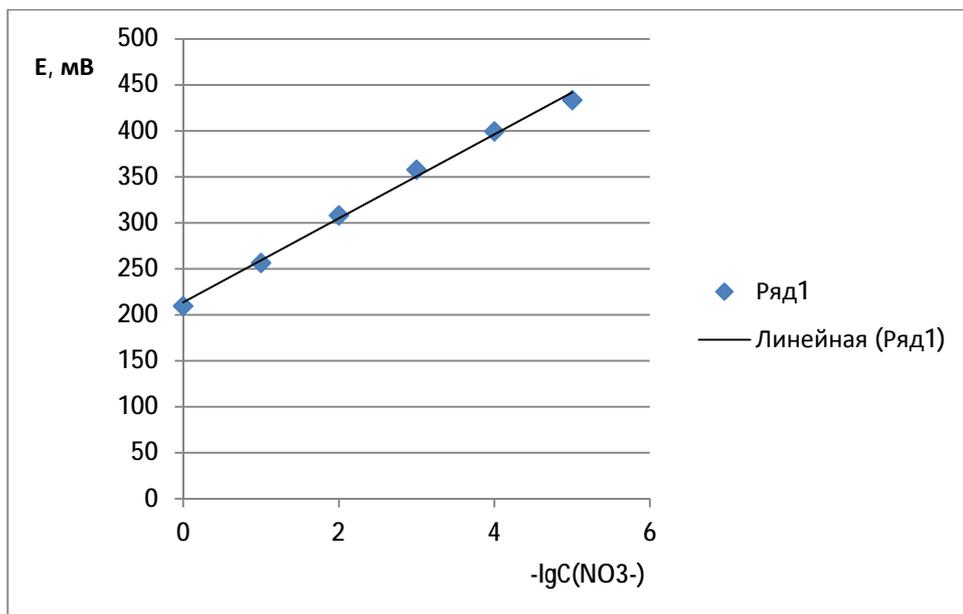


Рисунок 1 А – Градуировочный график NO₃⁻

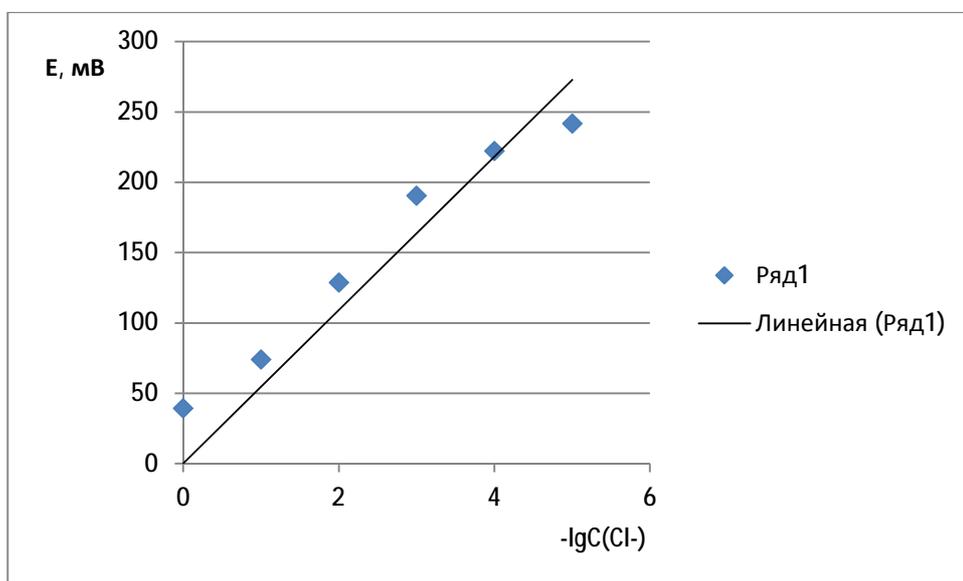


Рисунок 2 А – Градуировочный график Cl⁻

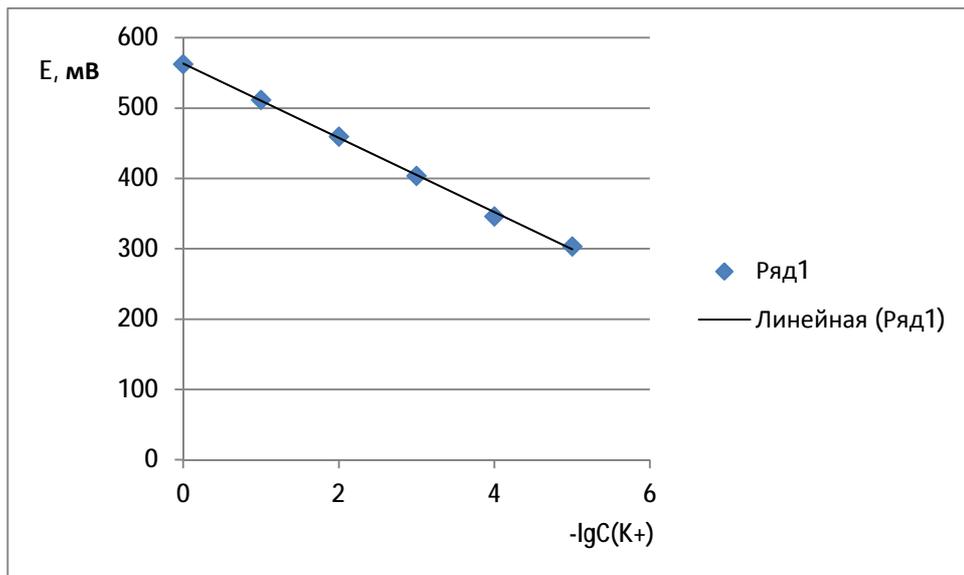


Рисунок 3 А – Градуировочный график K⁺

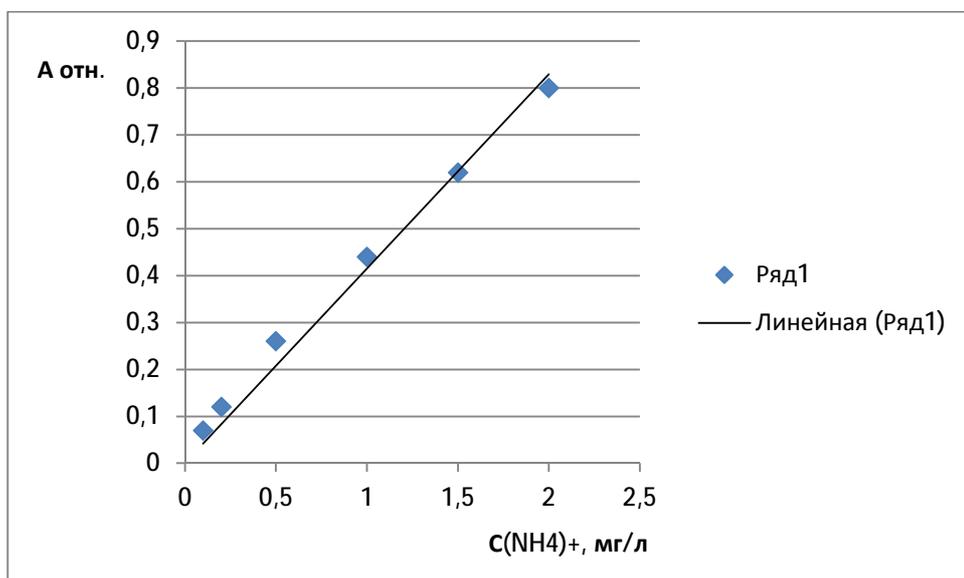


Рисунок 4 А – Градуировочный график NH₄⁺

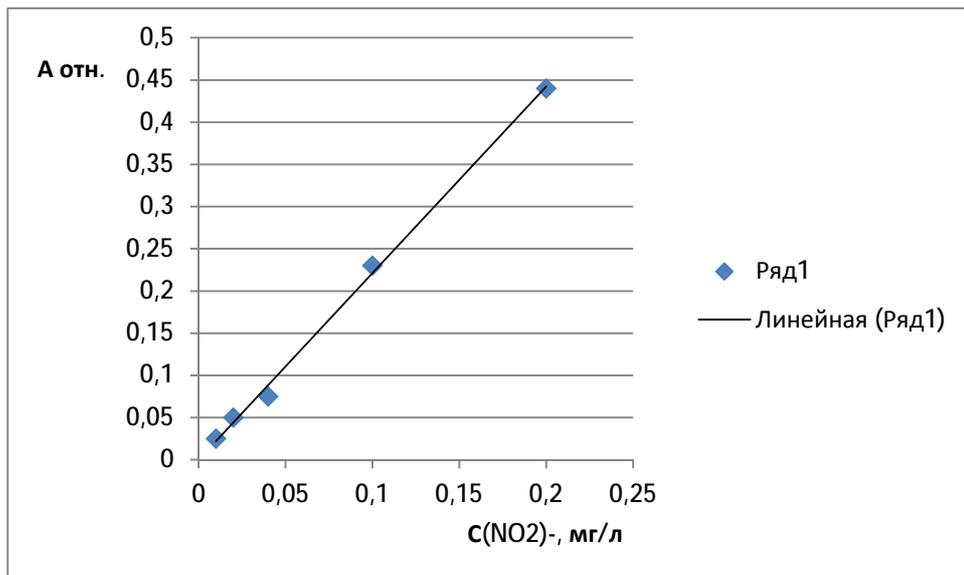


Рисунок 5 А – Градуировочный график NO_2^-

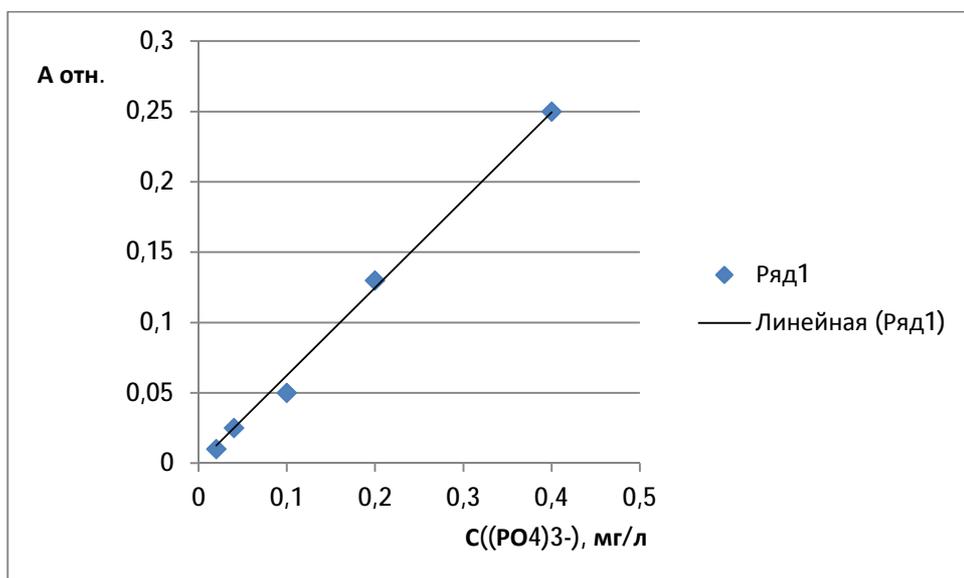


Рисунок 6 А – Градуировочный график PO_4^{3-}

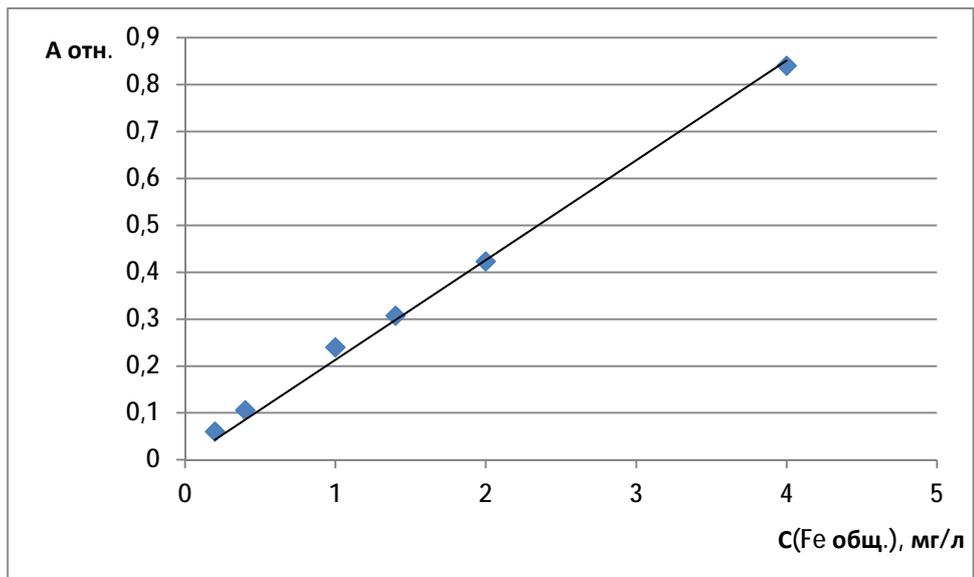


Рисунок 7 А – Градуировочный график Fe_{общ.}

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

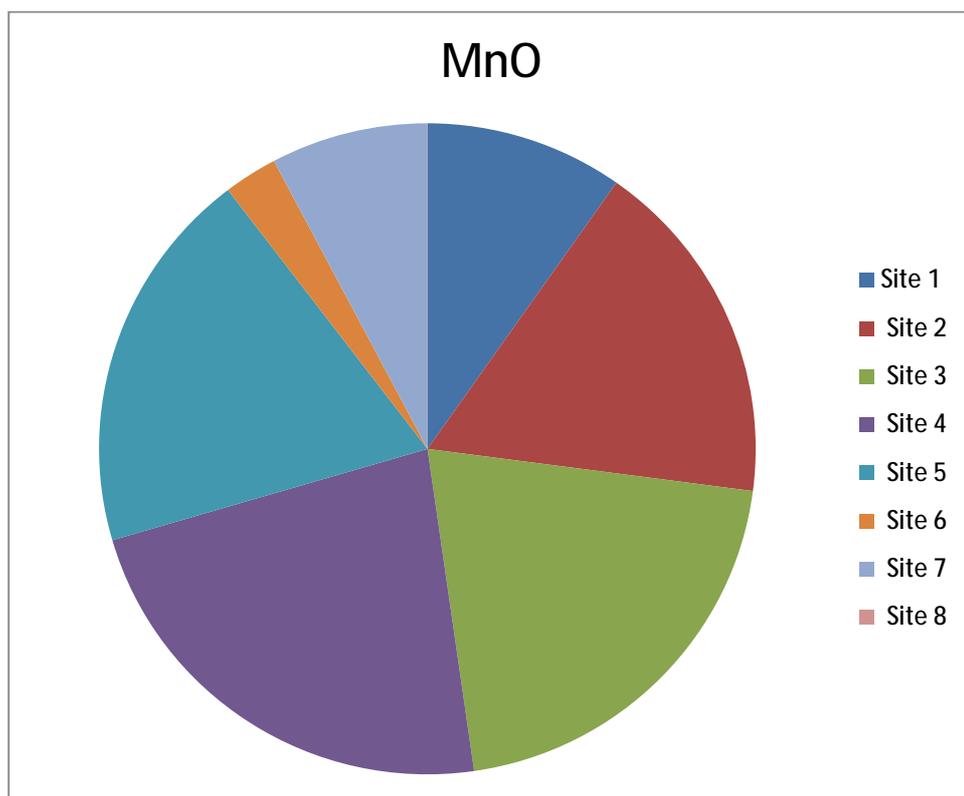


Рисунок 1 Б – Диаграмма MnO (РФА)

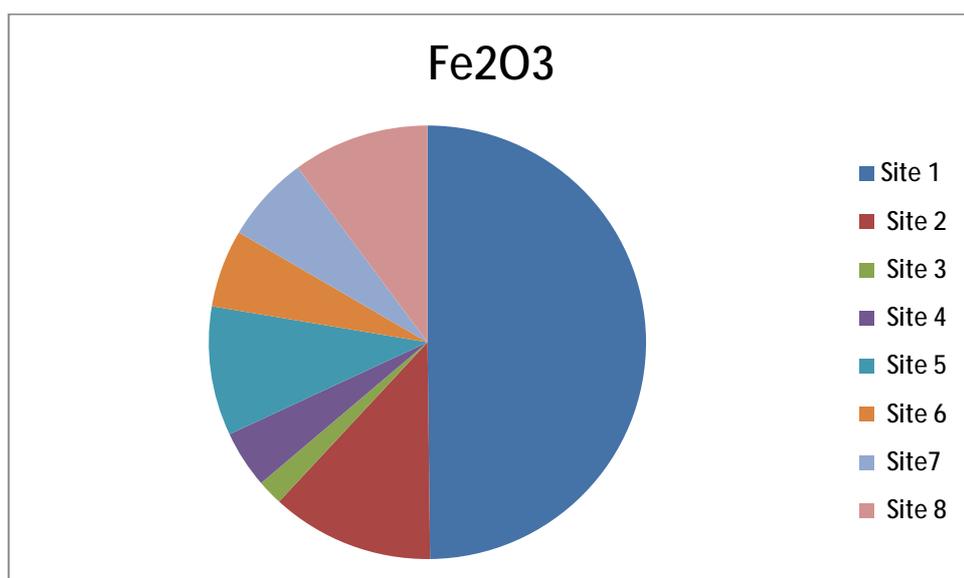


Рисунок 2 Б – Диаграмма Fe₂O₃ (РФА)

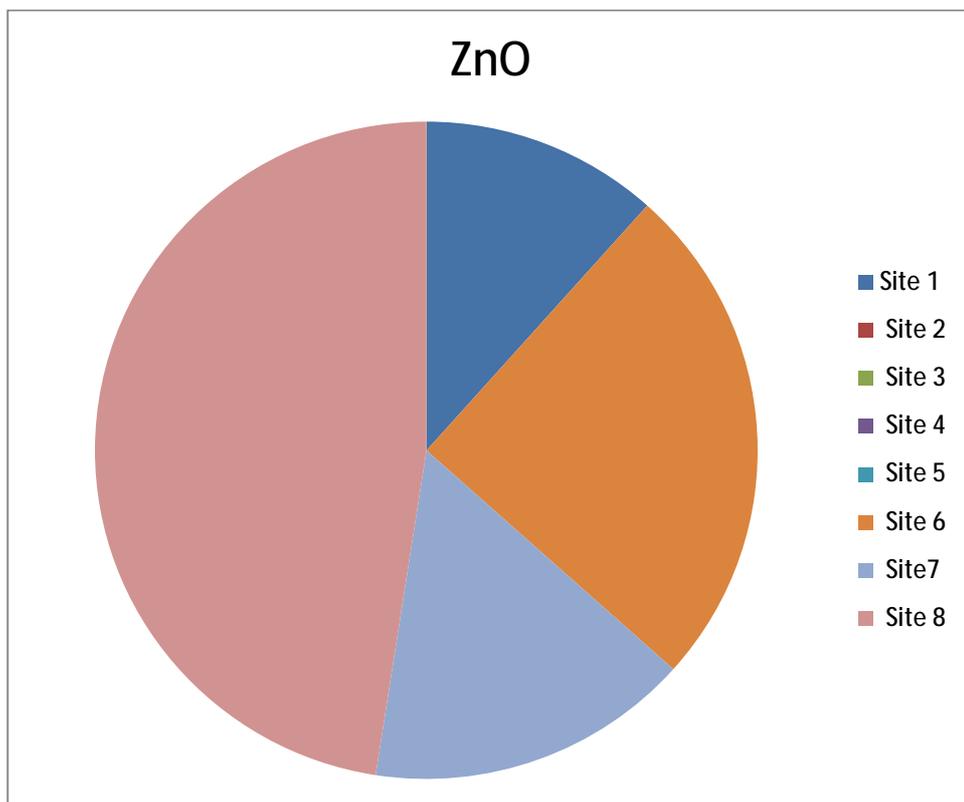


Рисунок 3 Б – Диаграмма ZnO (РФА)

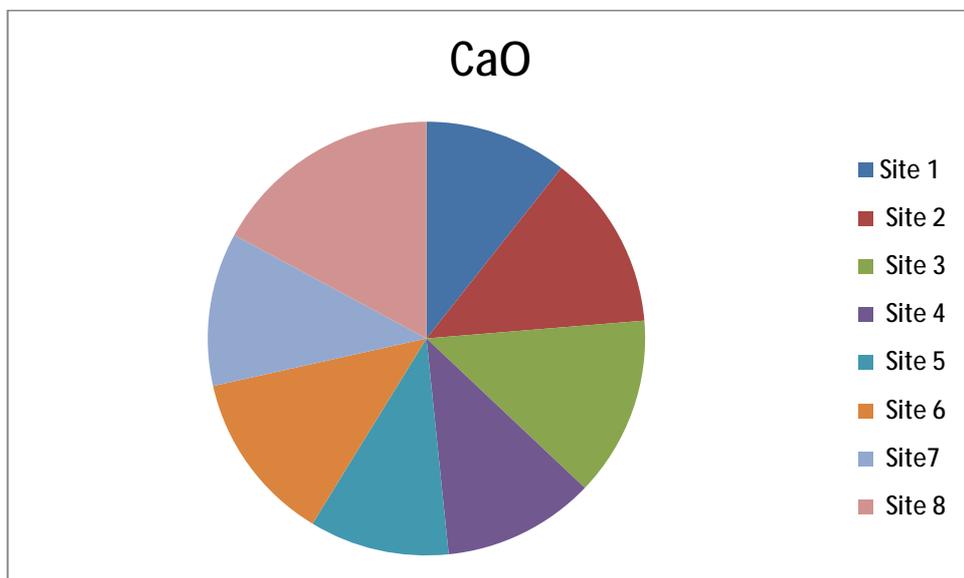


Рисунок 4 Б – Диаграмма CaO (РФА)