

УДК 57.013

*О.А. Жгулева, Д.А. Корепанов, Д.Д. Ласточкин***ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД КАРСТОВЫХ ОЗЕР НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА «МАРИЙ ЧОДРА»\***

В работе приведены данные лабораторных исследований качества поверхностных вод основных озер карстового происхождения Национального парка «Марий Чодра» (Кичиер, Яльчик, Глухое), являющихся популярным туристическим местом отдыха с целью проанализировать динамику качества водных ресурсов национального парка имеющих значительное рекреационное воздействие, как важного источника информации для выявления региональных экологических проблем. Дана оценка их современному экологическому состоянию на основе химического состава поверхностных вод. Обоснована необходимость в разработке и проведении постоянного мониторинга качества природной воды на данных водных объектах испытывающих с каждым годом возрастающую антропогенную нагрузку. Изучаемая территория включает в себя природные объекты и комплексы Среднего Поволжья, имеющие особую экологическую, историческую и эстетическую ценность, предназначенную для использования в природоохранных, просветительских, научных, культурных целях, а также для регулируемого туризма и является крупным узлом природно-культурного каркаса Республики Марий Эл. Исследования проведены в 2015-2016 гг., полученные результаты представлены в сравнении с данными полученными сотрудниками экологического факультета Казанского государственного университета в 2007 г. в Национальном парке «Марий Чодра» при проведении комплексной экологической экспедиции.

*Ключевые слова:* национальный парк, поверхностные воды, карстовые провалы, химический состав, рекреационное воздействие.

Республика Марий Эл (РМЭ) отличается большой залесенностью и значительным количеством озер [1] более 1550 водоемов различного генезиса и размера площадью более 0,05 га [2]. При этом естественных озер, площадью более 1 га, в Республике 313, в том числе более 20 га – 38, а более 1 кв. км – 3. Более 1000 водоемов имеют площади от 0,05 до 1 га, которые по происхождению котловин озера делятся на пойменные, междюнные и карстовые (провальные). Широко распространённые на южных и юго-западных склонах Вятского Увала в районе нижнего течения реки Илети на территории Национального парка «Марий Чодра» (озера Кичиер, Яльчик, Глухое и др.). Химический состав поверхностных вод малых озер определяется климатическими, геологическими и другими параметрами различных физических, химических и биологических процессов, происходящих как в самом водоеме, так и на водосборе и в связи с возрастающей антропогенной нагрузкой становятся важным источником информации для выявления региональных экологических проблем. С 1989 по 2007 гг. с небольшими перерывами сотрудниками экологического факультета Казанского государственного университета под руководством проф. Н.М. Мингазовой проводились комплексные экологические исследования 35 озер Республики Марий Эл, в том числе основных озер Национального парка «Марий Чодра» (Кичиер, Яльчик, Глухое) [3]. В 2015 и 2016 гг. кафедрой экологии, почвоведения и природопользования Поволжского государственного технологического университета были проведены исследования с целью проанализировать динамику качества водных ресурсов национального парка, имеющих значительное рекреационное воздействие.

**Объекты и методы исследования**

Национальный парк Марий Чодра является крупным узлом природно-культурного каркаса республики Марий Эл [4]. Территория включает в себя природные объекты и комплексы Среднего Поволжья, имеющие особую экологическую, историческую и эстетическую ценность, которые предназначены для использования в природоохранных, просветительских, научных, культурных целях и для регулируемого туризма. Визитной карточкой и основными опорными пунктами туристических маршрутов национального парка являются озера Яльчик, Глухое, Кичиер (Кичи-Ер). Озеро Яльчик (Большой и Малый Яльчик) расположено в Волжском районе Республики Марий Эл на территории Яльчинского лесничества Государственного учреждения Национальный парк «Марий Чодра» (36,6 тыс. га), в 20 км севернее от г. Волжска РМЭ (рис.). Происхождение – карстовое, площадь около 160 га и глубина 35 м,

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-35-00514 мол\_а «Исследование геокультурного пространства территории национальных республик Среднего Поволжья».

образовалось из слияния нескольких провальных воронок. Озеро имеет сложную лопастную форму и состоит из центрального большого плеса, к которому с трех сторон (с севера, юго-запада и востока) примыкают три водоема, соединяющиеся с ним посредством проливов различной глубины. Наиболее обособленным является восточный водоем, известный под названием Малый Яльчик. Два других залива находятся в постоянном соединении с центральным плесом.

Длина озера Глухое 950 м. Наибольшая ширина - 100 м. Форма озера узкая, серповидно изогнутая, в северной части несколько расширенная и суживающаяся к юго-западу. Юго-Восточный берег является более крутым и высоким, западный и юго-западный - пологий. Озеро состоит из 2-х котловин, которые разделены узким перешейком с глубиной не более 4 м, отделяющий южный плес от остальной части озера. Дно озера плотное, песчано-известковое. Котловина его образована соединением четырех крупных карстовых провалов. Две северные впадины имеют глубины до 18 м и разделены между собой порогом высотой 4 м. Наиболее глубокой является центральная впадина 26 м.



Рис. Карта-схема расположения озер Яльчик, Глухое, Кичиер

Озеро Кичиер относится к малым озерам со значительными глубинами, по характеру перемешивания вод относится к типу меромектических озер, заметно стратифицированных. Состоит из трех бассейнов: северного Черного озера, среднего – Большого Кичиера и более обособленного озера Мельничное (или Вакшиер), соединяющегося протокой с Большим Кичиером. Разница между уровнями озер – Большой Кичиер – 93,6 м и Мельничное – 92,4 м обуславливал медленный сток воды по узкому (около 160 м) протоку, заросшему водной растительностью. К настоящему времени в результате антропогенного вмешательства протока между озерами частично разрушена, водообмен затруднен. Озеро Мельничное практически прекращает свое существование, активно заболачиваясь.

Отбор проб проведен согласно ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Госстандарт России, 2001. 39 с.

Лабораторные исследования проводились в аккредитованной лаборатории физико-химических свойств почв Института леса и природопользования ФГБОУ ВО «Поволжского государственного технологического университета» с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3-01, предназначенного для измерения коэффициентов пропускания, оптической плотности прозрачных жидкостных растворов и скорости ее изменения, а также для определения концентрации растворов. Применялся фотометрический метод определения массовой концентрации фосфат-ионов, основанный на их взаимодействии в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет<sup>2</sup>. Максимум светопоглощения на длине волны  $\lambda = 690$  нм.

Фотометрический метод определения массовой концентрации общего железа, основанный на образовании сульфосалициловой кислоты или ее натриевой соли с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде – с солями железа (II) и железа (III) (желтое окрашивание). Оптическую плотность окрашенного комплекса для железа общего измеряли при длине волны  $\lambda = 425$  нм, для железа (III) - при длине волны  $\lambda = 500$  нм<sup>3</sup>.

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония, основанный на взаимодействии  $\text{NH}_4^+$ -ионов с тетраиодомеркуратом калия в щелочной среде  $\text{K}_2\text{HgI}_4^+$  КОН (реактив Несслера) с образованием коричневой, нерастворимой в воде соли основания Миллона  $[\text{Hg}_2\text{N}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях  $\text{NH}_4^+$ -ионов<sup>4</sup>. Светопоглощение раствора измеряют при  $\lambda = 425$  нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 1 или 5 см. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации  $\text{NH}_4^+$ -ионов в растворе пробы.

Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат-иона, основанный на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения<sup>5</sup>.

Гравиметрический метод определения способности нитрит-ионов диазотировать сульфаниловую кислоту. Определение основано на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием красно-фиолетового диазосоединения с  $\alpha$ -нафтиламином<sup>6</sup>. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от рН среды. Оптическую плотность раствора измеряли при  $\lambda = 520$  нм.

Метод определения биохимического потребления кислорода, основанный на способности микроорганизмов потреблять растворенный кислород при биохимическом окислении органических и неорганических веществ в воде<sup>7</sup>. Для определения биохимического потребления кислорода использовался термостат «Биотест». Принцип действия термостата основан на подогревании и охлаждении воздушного потока, циркулирующего внутри холодильного шкафа.

Метод определения общей жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом, основанный на титровании пробы воды раствором динатриевой соли этилен-

<sup>2</sup> ПНД Ф 14.1:2.112-97/ Количественный химический анализ вод: методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой. М.: Госстандарт России, 2004. 16 с.

<sup>3</sup> ПНД Ф 14.1:2.50-96/ Количественный химический анализ вод: методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М.: Госстандарт России, 2004. 18 с.

<sup>4</sup> ПНД Ф 14.1:2.1-95 / Количественный химический анализ вод: методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. М.: Госстандарт России, 2004. 20 с.

<sup>5</sup> ПНД Ф 14.1:2.4-97/ Количественный химический анализ вод: методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. М.: Госстандарт России, 2004. 20 с.

<sup>6</sup> ПНД Ф 14.1:2.4.3-95 / Количественный химический анализ вод: методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. М.: Госстандарт России, 2011. 22 с.

<sup>7</sup> ПНД Ф 14.1:2.3:4.123-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БПК(полн)) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М.: Госстандарт России, 2004. 37 с.

диаминтетрааксусной кислоты (Трилон Б) в присутствии индикатора эриохрома черного Т (хромогена черного), в результате чего при рН около 10 образуются комплексные соединения трилона Б с ионами кальция и магния<sup>8</sup>.

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды и высушенного при температуре  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ <sup>9</sup>. Для взвешивания сухого остатка использовались весы АВ-204. Наибольший предел взвешивания - 210 г, возможность отсчёта – 0,1 мг, воспроизводимость 0,1 мг.

### Результаты и их обсуждение

По результатам исследований (табл.) очевидно, что качество воды озера Кичиер в 2015 г., по сравнению с 2007 г. (данные за 2007 г. взяты из работы проф. Н.М. Мингазовой с соавт. [3]), ухудшилось по некоторым показателям химических веществ, например: фосфат-ионы не превышают норму ПДК, равную 0,61 мг/л; аммонийный азот как в 2007г., так и в 2015г. превышает ПДК, равную 0,4 мг/л; нитрат-ионы не превышают ПДК, равную 9,0 мг/л, и сухой остаток не превышает ПДК, равную 1000 мг/л. Общее железо превышает ПДК как в 2007 г., так и в 2015 г. Содержание нитрит-ионов не превышает ПДК, равную 0,02 мг/л. Жесткость воды не превышает ПДК, равную 8,0 Ж<sup>о</sup>. Содержание мг/л понизилось, а биохимическое потребление кислорода (БПК) стало выше нормы ПДК, равной 4,0 мг/л, что говорит об уменьшении содержания растворенного в воде кислорода.

### Результаты исследования качества поверхностных вод\*

Показатель	Водный объект									ПДК
	Оз. Яльчик			Оз. Глухое			Оз. Кичиер			
	2007	2015	2016	2007	2015	2016	2007	2015	2016	
Фосфат-ион, мг/л	0,024	0,017	0,07	0,024	0,031	0,09	0,028	0,43	0,1	0,61
Общее железо, мг/л.	0,685	0,075	0,15	0,110	0,08	0,19	0,704	0,135	0,31	0,1
Аммонийный азот, мг/л	0,89	0,24	0,357	0,2	0,17	0,2	1,8	1,9	0,09	0,4
Нитрат-ион, мг/л	0,0	0,23	0,5	0,0	0,03	1,35	0,0	1,3	0,11	9,0
Нитрит-ион, мг/л	0,004	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02	0,06	<0,02	<0,02	0,02
Сухой остаток мг/л	212	187,8	151	211	163,5	134	129	150	120,5	1000
Жёсткость Ж <sup>о</sup>	2,6	4,4	2,15	2,6	4,45	2,03	1,9	2,3	0,93	8,0
БПК <sub>5</sub>	4,8	1,28	3,22	1,1	6,41	2,2	4,0	5,75	5,7	4,0

\*Примечание: данные за 2007 год взяты из работы проф. Н.М. Мингазовой с соавт. [3].

В 2016 г. по сравнению с 2015 г. на водном объекте отмечается увеличение концентрации такого вещества, как общее железо (превышает ПДК в 3,1 раза), и небольшое понижение содержания БПК в воде в 2016 г. по сравнению с 2015 г., но не меньше ПДК, равной 4,0 мг/л. В 2016 г. видны улучшения по таким показателям, как фосфат-ион, аммонийный азот, нитрат-ионы. Нитрит-ионы, сухой остаток и жесткость воды остались в пределах нормы.

Содержащиеся в воде вещества превышают ПДК только по трем параметрам, по пяти элементам превышения не замечено, также видна динамика уменьшения содержания веществ в воде, что говорит об улучшении состояния водного объекта. Воду такого качества в данном водном объекте можно оценить, как чистую.

Качество воды в озере Глухое на 2015 г. по сравнению с 2007 г. ухудшилось по таким показателям химических веществ, как фосфат-ионы (не превышает ПДК, равной 0,61 мг/л). Аммонийный азот (не превышает ПДК, равной 0,4 мг/л). Нитрат-ионы (не превышают норму ПДК, равную 9,0 мг/л). ПДК для нитрит-ионов составляет 0,02 (превышения нет, и содержание данного элемента допустимо). Желе-

<sup>8</sup> ПНД Ф 14.1:2.98-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. М.: Госстандарт России, 2004. 19 с.

<sup>9</sup> ПНД Ф 14.1:2.114-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. М.: Госстандарт России, 2004. 14 с.

зо не превышает ПДК, равной 0,1 на 2015 г. Жесткость воды не превышает ПДК, равной 8,0 Ж°. В биохимическом потреблении кислорода (БПК) замечена тенденция понижения содержания растворенного кислорода в воде на 2015 г.

В 2016 г. здесь замечена тенденция увеличения содержания таких веществ, как общее железо, превышающее норму ПДК, равную 0,1 мг/л в 1,9 раза. Аммонийный азот (не превышает ПДК, равной 0,4 мг/л). Нитрат-ионы (не превышают норму ПДК, равную 9,0). В то же время в 2016 г. замечена динамика уменьшения БПК в воде.

В 2016 г. отмечается снижение содержания в воде аммонийного азота, сухого остатка и жесткости. Показатель нитрит-иона остался в пределах нормы. Превышение ПДК наблюдается только по двум показателям, а по шести оно находится в пределах нормы. В целом содержание химических веществ в воде не превышает допустимой нормы и это говорит о том, что состояние данного водного объекта можно оценивать как находящегося в пределах нормы, а качество воды как чистую. Выраженных негативных тенденций в изменении качества воды здесь не обнаружено, наоборот видно улучшение состояния воды в озере. Следует отметить, что с 2011 г. озеро Глухое закрыто для посещения в связи с сильным загрязнением воды для самовосстановления водного объекта.

Вода в озере Яльчик по сравнению с озерами Глухое и Кичиер является наиболее чистой. Об этом говорит динамика улучшения качества воды в 2015 г. по сравнению с показателями 2007 г. по таким химическим компонентам, как фосфат-ионы (не превышают ПДК, равной 0,61 мг/л). Общее железо (не превышает ПДК, равную 0,1 мг/л). Аммонийный азот (не превышает ПДК, равную 0,4). Нитрит-ионы (не превышают ПДК, равную 0,02 мг/л). Сухой остаток (не превышает норму ПДК, равную 1000 мг/л). Нитрат-ионы (не превышают ПДК, равную 9,0 мг/л). Биохимическое потребление кислорода (БПК) в 2015 г. ниже нормы ПДК (4,0 мг/л). Но замечена тенденция увеличения жесткости воды, не превышающей ПДК, равной 8,0 Ж°, и нитрит-ионов, также не превышающих норму ПДК.

В 2016 г. по сравнению с 2015 г. замечено ухудшение качества воды по таким показателям, как общее железо (превышающее ПДК, равную 0,1 мг/л, в 1,5 раза). Аммонийный азот (не превышающий ПДК), нитрат-ион (не превышающий ПДК). Замечена тенденция увеличения содержания БПК в воде, однако оно также ниже нормы ПДК, равной 4,0 мг/л, в 1,24 раза. Кроме того, замечены улучшения по таким показателям, как сухой остаток и жесткость воды.

В целом качество воды озера Яльчик можно оценить как чистая, так как превышение ПДК замечено только по одному параметру. Замечена также динамика улучшения качества воды в 2015 г. по сравнению с 2007 г. Небольшое ухудшение качества воды в 2016 г. не превышает ПДК, поэтому качество воды можно оценить как чистая, что говорит об улучшении экологического состояния рассматриваемого водного объекта. Таким образом, выражена тенденция улучшения качества воды в озере.

## Заключение

Подводя итог, можно утверждать, что качество воды в озёрах находится в пределах нормы. В целях предотвращения ухудшений в будущем есть необходимость в разработке и проведении постоянного мониторинга качества природной воды в данных водных объектах.

## Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-35-00514 мол а «Исследование геокультурного пространства территории национальных республик Среднего Поволжья».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Агроклиматические ресурсы Марийской АССР. Л.: Гидрометеиздат, 1972. 108 с.
2. Озера Республики Марий Эл. URL: [http://www.limno.org.ru/win/lakerus/rme\\_03.htm](http://www.limno.org.ru/win/lakerus/rme_03.htm) (дата обращения: 20.01.2016).
3. Мингазова Н.М., Палагушкина О.В. и др. Воды // Летопись природы (2007 г.). Красногорский, 2008. С. 15-82.
4. Жгулёва О.А. Природно-культурный каркас Республики Марий Эл / География и регион // Матер. междуна-род. научно-практ. конф.: в 6 т. Пермь: Пермский гос. нац. исслед. ун-т, 2015. С. 142-147.

*O.A. Zhguleva, D.A. Korepanov, D.D. Lastochkin*

**EVALUATION OF KARST LAKES SURFACE WATER QUALITY IN NATIONAL PARK  
«MARI CHODRA»**

The paper presents the results of laboratory studies of surface water quality of main karst lakes of the National park «Marii Chodra» (Kichier, Yalchik, Glukhoe) which is a popular tourist destination. The aim of the study is to analyze the dynamics of the national Park water quality having significant recreation impact as an important source of information to identify regional environmental problems. The current ecological condition is estimated on the basis of the chemical composition of surface waters. The necessity for the development and constant monitoring of the quality data for water bodies experiencing an increasing anthropogenic load is justified. The area under study includes natural objects and complexes of the Middle Volga region having special ecological, historical and aesthetic value, intended for use in environmental, educational, scientific and cultural purposes and being important for regulated tourism and which is a major hub of natural and cultural framework of the Republic of Mari El. Studies have been conducted in 2015 and 2016, the obtained results are presented in comparison with data obtained by the staff of the faculty of ecology of Kazan State University in 2007 in the National park «Marii Chodra» during complex ecological expedition.

*Keywords:* national park, surface water, karst holes, chemical composition, recreational impacts.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 16-35-00514 mol\_a «Research on geocultural space of national republics of the Middle Volga region».

REFERENCE

1. *Agroklimaticheskie resursy Marijskoj ASSR* [Agro-climatic resources of the Mari ASSR], L.: Gidrometeoizdat, 1972, 108 p. (in Russ.).
2. *Ozera Respubliki Marij Jel* [Lakes of the Republic of Mari El], Available at: [http://www.limno.org.ru/win/lakerus/rme\\_03.htm](http://www.limno.org.ru/win/lakerus/rme_03.htm) (accessed: 20.01.2016) (in Russ.).
3. Mingazova N.M, Palagushkina O.V. i dr. [Water], in *Letopis' prirody* (2007 g.), Krasnogorskiy, 2008, pp. 15-82 (in Russ.).
4. Zhguljova O.A. [Natural and cultural framework of the Republic of Mari El / Geography and region], in *Mater. mezhhdunarod. nauchno-prakt. konf.: V 6 tomah*, Perm: Perm. gos. nacional'nyj issledovatel'skij univer., 2015, pp. 142-147 (in Russ.).

Жгулева Ольга Александровна,  
младший научный сотрудник  
E-mail: shuma\_7@mail.ru

Корепанов Дмитрий Анатольевич,  
доктор сельскохозяйственных наук  
E-mail: dk-81960@mail.ru

Ласточкин Даниил Дмитриевич, студент  
E-mail: danila\_lost@mail.ru

ФГБОУ ВО «Поволжский государственный  
технологический университет»  
424003, Россия, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3

Zhguleva O.A.,  
junior researcher  
E-mail: shuma\_7@mail.ru

Korepanov D.A.,  
Doctor of Agriculture  
E-mail: dk-81960@mail.ru

Lastochkin D.D., student  
E-mail: danila\_lost@mail.ru

Volga State University of Technology  
Lenina sq., 3, Yoshkar-Ola, Russia, 424003