

На правах рукописи



Зобкова Мария Валентиновна

**ОЦЕНКА АВТОХТОННОЙ, АЛЛОХТОННОЙ И АНТРОПОГЕННОЙ
СОСТАВЛЯЮЩИХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
(НА ПРИМЕРЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ)**

1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Петрозаводск – 2024

Работа выполнена в Институте водных проблем Севера – обособленном подразделении федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук» (ИВПС КарНЦ РАН).

**Научный
руководитель:**

кандидат химических наук, доцент,
Рыжаков Александр Вадимович

**Официальные
оппоненты:**

Фрумин Григорий Тевелевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории рационального природопользования;

Даценко Юрий Сергеевич, доктор географических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры гидрологии суши

Ведущая организация:

Государственное научное бюджетное учреждение «Академия наук Республики Татарстан», г. Казань

Защита состоится «27» июня 2024 года в 14:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.2.028.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте: https://www.kstu.ru/event.jsp?id=154676&id_cat=141

Автореферат разослан «___» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
99.2.028.02



Хабибрахманова
Венера
Равилевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Органическое вещество (ОВ) является неотъемлемым компонентом всех водных экосистем и состоит из огромного числа индивидуальных соединений, отличающихся друг от друга молекулярной массой, строением и свойствами. Являясь одним из важнейших компонентов круговорота углерода на Земле, ОВ вовлечено в различные внутриводоемные процессы, в результате которых происходит его преобразование. ОВ природных вод имеет различные источники происхождения, и в зависимости от этого его подразделяют на автохтонное и аллохтонное. Автохтонное ОВ образуется непосредственно в самом водоеме за счет протекания продукционно-деструкционных процессов и представлено биохимически лабильными соединениями (углеводами, липидами, белками, летучими органическими кислотами и др.). Эти вещества, образованные в результате фотосинтеза, поступают в водную среду при внутриклеточном выделении и в ходе лизиса, а также в результате жизнедеятельности гетеротрофных организмов. Аллохтонное ОВ поступает в водоем извне: природное – с водосборной территории, а антропогенное – со сточными водами. Природное аллохтонное ОВ представлено в основном соединениями гумусовой природы (фульвовыми и гуминовыми кислотами), а антропогенное может включать в себя целый комплекс органических соединений, различающихся составом, строением, свойствами и содержанием в воде.

Несмотря на то, что круговорот ОВ обеспечивает и поддерживает экологическое равновесие в поверхностных водах суши, антропогенное воздействие может приводить к нарушению этого равновесия и тем самым оказывать негативное воздействие на водные экосистемы. Наиболее губительным для биоты является загрязнение водных объектов промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Такие воды, как правило, отличаются повышенным содержанием биогенных элементов, тяжелых металлов, а также ОВ, часть из которого может быть представлена специфическими соединениями, получающимися как побочный продукт производства. К таким соединениям, например, относятся лигносульфонаты (ЛСФ), образующиеся в результате сульфитной варки целлюлозы при производстве бумаги и являющиеся доминирующим компонентом ОВ промышленных сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК), использующих этот метод. Примером такого предприятия в Карелии является расположенный на берегу Онежского озера Кондопожский ЦБК, который ведет свою деятельность с 1929 г.

Процессы новообразования и трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ являются частью глобального цикла углерода: первое отражает новообразование ОВ непосредственно в самом водоеме за счет протекания продукционно-деструкционных процессов, тогда как второе – вклад водосборной территории и сточных вод в состав воды водного объекта. В этой связи для получения новых знаний о формировании химического состава воды, функционировании водных экосистем и оценки их состояния требуется определение содержания автохтонного и аллохтонного ОВ в воде.

Степень разработанности темы исследования. Известно, что химические соединения, относящиеся к автохтонному ОВ, имеют в основном алифатическую структуру, а относящиеся к аллохтонному ОВ – конденсированную ароматическую структуру, как и ОВ высших наземных растений, что обуславливает разные свойства этих веществ (Скопинцев, Гончарова, 1987; Hedges et al., 1992; Leenheer, 1994; Repeta et al., 2002; Nebbioso, Piccolo, 2013). В гидрохимической практике, особенно в отечественной, широко известны и довольно часто используются качественные отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ: отношение перманганатной окисляемости (ПО) к химическому потреблению кислорода (ХПК); отношение содержания органического углерода ($C_{орг}$) к содержанию органического азота ($N_{орг}$); способность ОВ к биохимическому окислению; разность интенсивности поглощения в видимой и УФ области спектра или их отношение к ХПК или $C_{орг}$ (показатели $SUVA_{254}$, $SUVA_{285}$, $(J_{инт})_{вид}/ХПК$, $ЦВ/C_{орг}$) (Скопинцев, Гончарова, 1987; Weishaar et al., 2003; Лозовик и др., 2007; Carter et al., 2012). Также используются комбинации этих

показателей, например, на основе эмпирической зависимости доли автохтонного ОВ от ХПК, ПО и цветности (ЦВ) (Лозовик и др., 2007): $\rho_{\text{авт}} = 0,62\text{ХПК}/\sqrt{(\text{ЦВ}\cdot\text{ПО})} - 0,35$. Однако, на данный момент отсутствует прямой способ определения автохтонной и аллохтонной составляющих ОВ в воде.

О степени загрязнения водного объекта органическими соединениями промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод судят по $S_{\text{орг}}$ или косвенным показателям содержания ОВ (ПО, ХПК, БПК₅), а также путем определения индивидуальных соединений, концентрация которых в воде чаще всего крайне мала (Michael-Kordatou et al., 2015). В тоже время в зоне влияния ЦБК наблюдаются высокие концентрации ЛСФ (Лозовик, Кулакова, 2013), которые являются трудноокисляемыми производными лигнина и имеют схожее строение с гумусовыми веществами (ГВ). При этом существующие методические подходы, использующиеся в настоящее время, не позволяют выявить вклад таких антропогенных источников в формирование химического состава ОВ воды водного объекта.

Целью работы являлась разработка нового подхода к экологическому мониторингу, основанному на оценке автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих в составе ОВ поверхностных вод гумидной зоны на примере разнотипных водных объектов Карелии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Разработать физико-химическую методику разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие и устройство для аналитического контроля содержания органического углерода в воде для проведения экологического мониторинга;
- Выявить закономерности в содержании, распределении и трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ в поверхностных водах гумидной зоны на примере разнотипных водных объектов Карелии;
- Разработать методику оценки содержания антропогенного аллохтонного ОВ (по ЛСФ) и других компонентов ОВ в зоне влияния ЦБК для проведения экологического мониторинга;
- Оценить влияние ЦБК на экологическую обстановку в Кондопожской губе Онежского озера по содержанию антропогенного аллохтонного ОВ (по ЛСФ) и его доли по отношению к другим компонентам ОВ, а также дать рекомендации для нормализации экологии водоема.

Научная новизна:

1. Разработан новый методический подход для экологического мониторинга ОВ поверхностных вод, позволяющий оценивать содержание отдельных составляющих ОВ (автохтонную, аллохтонную и антропогенную), что позволило определить состояние водных экосистем Карелии и их изменение в результате антропогенного воздействия;
2. Определены ключевые параметры оборота ОВ в водоеме – константы скорости трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, что способствует пониманию процессов формирования экологической обстановки в водоеме в результате влияния природных и антропогенных факторов;
3. Примененный методический подход позволил выявить существенный вклад лигносульфонатов в общий пул ОВ в Кондопожской губе Онежского озера за счет их интенсивного поступления со сточными водами ЦБК, что является свидетельством значительного преобразования состава ОВ воды и нарушением экологического состояния экосистемы этого района озера.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы состоит в том, что выявлены закономерности в процессах трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ гумидной зоны, а также в их пространственном распределении в разнотипных водных объектах Карелии. Разработанные методики прямого количественного определения автохтонного и аллохтонного ОВ и выделения антропогенной составляющей в содержании аллохтонного ОВ могут применяться для экологического мониторинга, а также построения балансовых моделей ОВ, оценки поступления ОВ с водосборной территории и определения продукционной способности водных объектов. Предложенное устройство определения органического углерода может быть изготовлено в

виде дополнительной приставки к ИК-Фурье спектрометру, что позволит расширить функциональность имеющегося лабораторного оборудования. Разработанное устройство определения органического углерода защищено патентом на полезную модель.

Методология и методы исследования. Работа разделена на два взаимосвязанных блока, включающих разработку новых методик химического анализа, их верификацию и применение для изучения свойств окружающей среды. Методическая часть работы включала анализ литературных данных, применение метода лабораторного эксперимента, натурные наблюдения на водоемах и водотоках, обобщение полученной информации. На этом этапе была разработана методика разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие, устройство для определения содержания органического углерода в воде, а также методика выделения антропогенной составляющей в содержании ОВ в зоне влияния ЦБК. В работе также применялись стандартные химические и физико-химические методы анализа природных вод: титриметрические, гравиметрические, спектрофотометрические, электрохимические и атомно-абсорбционные, измерение физических параметров среды *in-situ* с помощью гидрофизических зондов.

Путем отбора проб воды на разнотипных водных объектах Республики Карелия их последующего лабораторного исследования с помощью разработанной методической базы, а также с применением методов математической статистики и обобщения полученных результатов, выявлены закономерности в содержании, распределении и соотношении автохтонного и аллохтонного ОВ в них. С помощью нового методического подхода проведена оценка влияния ЦБК на экосистему Кондопожской губы Онежского озера. Даны рекомендации по снижению антропогенного воздействия и нормализации экологической обстановки в зоне воздействия ЦБК.

Объектом исследования является химический состав воды водных объектов Карелии.

Предмет исследования. Содержание ОВ в воде, в том числе его автохтонная, аллохтонная и антропогенная составляющие.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химическая методика разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе в объеме жидкости позволяет получить количественную оценку их содержания в воде;
2. Для разнотипных водных объектов Карелии характерна высокая вариабельность содержания аллохтонного ОВ, что объясняется существенными различиями в условиях формирования вод на их в водосборных территориях, и малая изменчивость содержания растворенного автохтонного ОВ, что обусловлено их нахождением в одной климатической зоне;
3. Результаты комплексной оценки состава и содержания ОВ в Кондопожской губе Онежского озера отражают влияние сточных вод ЦБК на экологическую обстановку в этом заливе.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.5.15. Экология согласно пункту: 2. Комплексная оценка влияния промышленных объектов химической и нефтегазовой отрасли на природные и искусственные экосистемы. Принципы и механизмы системного экологического мониторинга.

Степень достоверности обеспечивалась применением современных методов анализа, проведенных в аккредитованной аналитической лаборатории в соответствии с действующей нормативной документацией (ГОСТ, РД, ПНД Ф и др.), проверкой их на воспроизводимость, обработкой результатов с помощью современных компьютерных программ, а также отсутствием противоречий с теми сведениями, которые были известны ранее.

Апробация результатов. Основные материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на 15 общероссийских и международных конференциях: 3-ей научной конференции с международным участием «Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание» (Москва, 2013); школе-конференции «Моря, озера и трансграничные водосборы России, Финляндии и Эстонии»

(Петрозаводск, 2014); V всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения» (Апатиты, 2014); Четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов» (Москва, 2015); научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод» (Ростов-на-Дону, 2015); 5-й Международной конференции, посвященной памяти выдающегося гидробиолога Г.Г. Винберга «Функционирование и динамика водных экосистем в условиях климатических изменений и антропогенных воздействий» (Санкт-Петербург, 2015); Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 70-летию КарНЦ РАН (Петрозаводск, 2016); V Международной конференции молодых ученых «Водные ресурсы: изучение и управление (лимнологическая школа-практика)» (Петрозаводск, 2016); Всероссийской конференции по крупным внутренним водоемам (V Ладожский симпозиум) (Санкт-Петербург, 2016); I Международной конференции «Озера Евразии: проблемы и пути их решения» (Петрозаводск, 2017); VI Всероссийском симпозиуме с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (Барнаул, 2017); международной конференции «Пресноводные экосистемы – современные вызовы» (Иркутск, 2018); II международной конференции «Озера Евразии: проблемы и пути их решения» (Казань 2019 г.); XXIII Международная Научная Конференция (Школа) по морской геологии «Геология морей и океанов» (Москва, 2019 г.); Юбилейная конференция, посвященная 30-летию ИВПС КарНЦ и 75-летию Карельского научного центра «Фундаментальные проблемы и пути решения практических задач сохранения и рационального использования водных объектов Северо-Запада России» (Петрозаводск, 2021).

Личный вклад автора. Автору принадлежит основная роль в разработке методики разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие и методического подхода к определению природной и антропогенной составляющих в составе ОВ в зоне влияния ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, а также постановке и внедрении методики определения органического углерода на разработанном устройстве, проведении экспериментальных работ. Автором лично проведена оценка долей автохтонного, аллохтонного, антропогенного ОВ и гумусовых веществ во всех исследованных водных объектах, определены скорости трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, выполнен сбор, обработка и анализ литературных данных и гидрохимической информации, представленных в диссертации, а также осуществлено представление результатов по теме диссертации на общероссийских и международных конференциях. Постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение полученных результатов, формулировка выводов, написание научных статей выполнены совместно с научным руководителем.

Автор выражает благодарность за помощь в постановке и реализации цели и задач исследования, проведении экспериментальных работ и анализе полученных результатов первому научному руководителю д.х.н. Лозовику Петру Александровичу, который, к сожалению, скончался в 2017 г. Автор благодарит к.х.н. Рыжакова Александра Вадимовича за научное руководство и помощь в подготовке диссертации к защите; к.т.н. Зобкова Михаила Борисовича за совместную работу в разработке и наладке устройства определения органического углерода и его программного обеспечения, а также за ценные замечания и советы на разных этапах работы над диссертацией; сотрудников лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН за помощь и содействие в течение всей работы над диссертацией.

Публикации. По теме диссертации опубликована 31 научная работа, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности, 7 статей в других рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК Минобрнауки России, 4 статьи в научных журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus, а также 15 публикаций в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских научных конференций. Получены патент на полезную модель и авторское свидетельство на программу для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, 2 приложений. Работа изложена на 259 страницах, содержит 54 рисунка и 43 таблицы. Библиографический список включает 600 литературных источников, в т.ч. 407 зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, ставятся цель и задачи исследования, отражается научная новизна, теоретическая и практическая значимость, формулируются выносимые на защиту положения. Также во введении перечисляются методы применяемые в ходе исследования и обосновывается степень их достоверности. Приводится информация об апробации результатов работы на общероссийских и международных конференциях.

Глава 1. Органическое вещество: источники поступления, трансформация, состав, содержание и его роль в экологическом состоянии объектов гидросферы (литературный обзор)

В первой главе приведен краткий очерк истории изучения ОВ, сформулирован терминологический аппарат, перечислены известные способы оценки общего содержания ОВ. Приведен обзор мировой литературы касательно источников поступления автохтонного и аллохтонного ОВ в водные объекты, приведена информация о содержании ОВ (растворенного и взвешенного) в различных объектах гидросферы (океаны, моря, озера, водохранилища, реки, подземные воды), а также рассмотрены процессы новообразования, трансформации и деструкции ОВ в воде. Кроме того, в главе приведена информация о качественном и количественном составе компонентов автохтонного и аллохтонного ОВ, перечислены их отличительные признаки, а также описана их роль в экологическом состоянии объектов гидросферы. В заключении к главе резюмируется, что несмотря на многолетние многочисленные исследования, посвященные разным аспектам изучения ОВ природных вод, задачи количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ в природных водах и установление их роли в экологическом состоянии водных объектов остаются до сих пор нерешенными.

Глава 2. Методы и объекты исследования

В главе описаны стандартные методики химического анализа воды, использованные для общей гидрохимической характеристики водных объектов (Руководство..., 2009, 2012). Кроме того, для выделения ГВ из аллохтонного ОВ и их последующего определения использовалась методика 5510 В (АРНА, 1999). Разделение ГВ на фульвовые и гуминовые кислоты осуществлялось путем их кислотной обработки: при подкислении раствора до $\text{pH} = 2$ гуминовые кислоты выпадали в осадок, а фульвовые оставались в растворе. ЛСФ определяли методом дифференциальной УФ-спектроскопии (Лозовик, Кафлюк, 2005). Химический анализ воды выполнялся по аттестованным методикам в аккредитованной лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН. Обработка полученных данных осуществлялась с помощью программ Microsoft Excel, Sofa Statistics, Mathcad 2000, Surfer 11, а также с использованием программы для ЭВМ «Автоматизированная информационная система обработка гидрохимической информации и оценка состояния водных объектов» (Авторское свидетельство, 2010).

Проведена классификация исследованных в данной работе водных объектов по гумусности, щелочности и уровню трофии (Лозовик, 2013). Указаны сроки наблюдений, станции и методика отбора проб воды. За период исследования (в различные гидрологические сезоны 2012-2020 гг.) было изучено 36 разнотипных водных объектов Карелии (23 озера и 13 рек), включая Онежское и Ладожское озера. Всего за время работы в различные гидрологические сезоны было отобрано 464 пробы воды. Дана краткая гидрохимическая

характеристика исследованных водных объектов по ионному составу, содержанию ОВ, биогенным и литофильным элементам, газовому составу и загрязняющим веществам.

Глава 3. Методики оценки автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих в содержании органического вещества поверхностных вод

В главе представлена авторская методика разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие, новое устройство определения содержания органического углерода в воде, а также методика выделения антропогенной составляющей в содержании аллохтонного ОВ.

Методика разделения органического вещества природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе

Аллохтонное ОВ представлено в основном ГВ и для их выделения широко используются различные сорбенты. На основе литературных данных была проведена сравнительная характеристика различных сорбентов, применяемых для выделения ГВ из воды. В результате для дальнейшей работы была выбрана ДЭАЭ-целлюлоза – слабый анионит в ОН-форме, который обладает высокой сорбционной способностью к ГВ, не дает побочных эффектов и не требует корректировки pH (Aiken et al., 1992; Miles et al., 1983; Peuravuori et al., 1997, 2005; Ibrahim et al., 2008).

Выбор режима сорбции является важным условием для эффективной работы методики. В результате экспериментов было установлено, что применение классического колоночного варианта (Сироткина и др., 1974; Miles et al., 1983) приводит к почти полной сорбции как аллохтонного, так и автохтонного ОВ (Лозовик, Мусатова, 2013). Поэтому для реализации цели и задач исследования была выбрана сорбция в объеме жидкости, которая способствует сорбции только аллохтонного ОВ, в то время как автохтонное большей частью остается в растворе. Выбранный режим заключался в добавлении порций сорбента непосредственно к пробе воды и пропускании полученной суспензии через фильтр Шотта. Содержание ОВ определяли по ХПК или $C_{орг}$ в воде до и после сорбции.

Непосредственно процесс сорбции проводился в объеме жидкости и состоял из нескольких последовательных стадий. На первой стадии к 100 мл воды добавляли 1 мл водной суспензии сорбента ДЭАЭ-целлюлозы (50 мг/мл) и пропускали полученную суспензию через фильтр Шотта №1 (размер пор 100-160 мкм). На второй стадии к фильтрату, полученному на первой стадии, добавляли новую порцию сорбента (еще 1 мл) и снова пропускали полученную суспензию через тот же фильтр Шотта с оставшимся на нем сорбентом от предыдущей стадии. Добавление сорбента на последующих стадиях проводили аналогичным образом и в итоге получали фильтрат прошедший необходимое количество стадий сорбции. В результате сорбции на фильтре задерживалось аллохтонное ОВ и присутствующее в воде взвешенное ОВ, а в фильтрате оставалось растворенное автохтонное ОВ. Время фильтрации через фильтр Шотта составляло в среднем 3 минуты/этап.

Основной задачей при разработке методики было подобрать оптимальное количество добавляемого сорбента для максимально эффективного разделения ОВ (малое его количество ведет к неполной сорбции аллохтонного ОВ, а большое количество – к частичной сорбции автохтонного ОВ). Для этого были отдельно проведены опыты по сорбции ОВ из образцов с высокогумусной водой и водой с планктоногенным ОВ: исходных и разбавленных дистиллированной водой в 2 и 4 раза. К каждому образцу воды добавляли по 1, 2, 3 и 4 мл ДЭАЭ-целлюлозы, пропускали через фильтр Шотта и в фильтрате определяли значение ХПК. Для анализа экспериментальных данных использовалось классическое уравнение Ленгмюра в его линейной форме: $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k \cdot C}$, где Γ – величина сорбции, мг/мгО; Γ_{∞} – предельная сорбция, мг/мгО; C – концентрация сорбата, т.е. концентрация поглощаемого вещества, л/мгО; k – константа равновесия процесса сорбции. При этом величина сорбции рассчитывалась по формуле: $\Gamma = \frac{\Delta \text{ХПК} \cdot V_{\text{пробы}}}{m_{\text{сорбента}}}$, где $\Delta \text{ХПК}$ – разность концентрации ОВ до и после сорбции (по ХПК), мгО/л; $V_{\text{пробы}}$ – объема воды, мл; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, мг/мл. При этом объем пробы воды

составлял 0,1 л, а масса сорбента для 1 мл суспензии – 50 мг. Для установления предельной сорбции автохтонного и аллохтонного ОВ были построены графики зависимости $1/\Gamma$ от $1/C$ (рисунок 1). Таким образом, значения предельной сорбции получены с помощью графического метода по результатам 12 независимых измерений. Для высокогумусного ОВ расчетное значение $1/\Gamma_{\infty}$ составило 5,5 мг/мгО, а величина предельной сорбции аллохтонного ОВ $(\Gamma_{\infty})_{\text{алл}} = 0,18$ мг/мгО сорбента. Для планктоногенного ОВ $1/\Gamma_{\infty}$ достигало 20,1 мг/мгО, а величина предельной сорбции автохтонного ОВ $(\Gamma_{\infty})_{\text{авт}} = 0,05$ мг/мгО. Таким образом, предельная сорбция аллохтонного ОВ в 3,6 выше автохтонного.

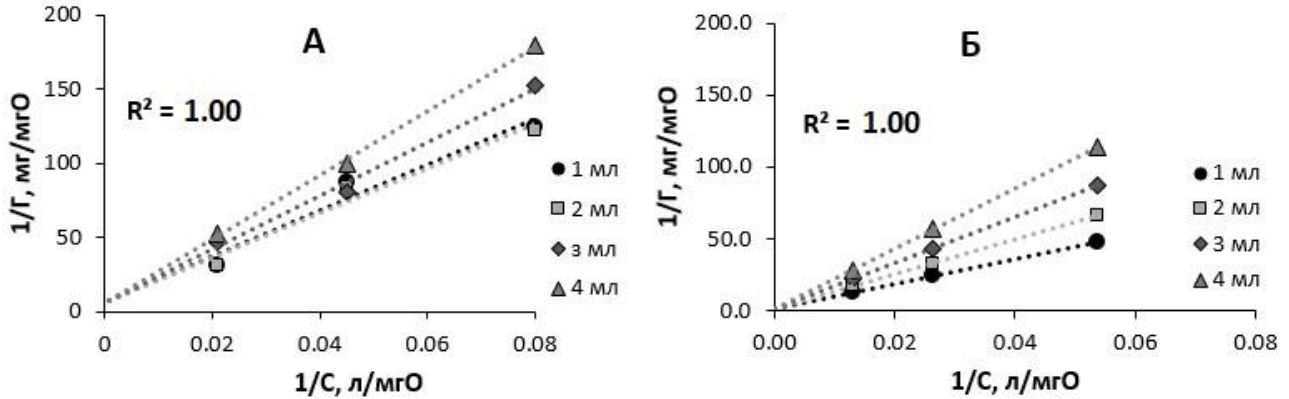


Рисунок 1 – Зависимость $1/\Gamma$ от $1/C$ для высокогумусного (А) планктоногенного ОВ (Б)

Расчет количества добавляемого сорбента (n) для вод различной гумусности осуществляли по формуле: $n = \frac{\text{ХПК}_{\text{исх}}}{(\Gamma_{\infty})_{\text{алл}} \cdot m} = \frac{\text{ХПК}_{\text{исх}}}{9}$. Для этого определяют значение ХПК пробы воды и делят его на произведение величины $(\Gamma_{\infty})_{\text{алл}}$ (0,18 мг/мгО сорбента) и массу сорбента – m (50 мг/мл). Поскольку все выбранные для исследования водные объекты отличаются друг от друга количеством ОВ и его составом, то расчет порций сорбента для каждой пробы воды проводился индивидуально. Количество стадий сорбции большей частью для олигогумусных вод составляет 2, для мезогумусных – 3, для мезополигумусных – 4, а полигумусных – 5 и более.

Эффективность сорбции также определяется концентрацией взвешенных веществ: при их высоком содержании они частично блокируют активные центры ДЭАЭ-целлюлозы и эффективность сорбции снижается. Поэтому при их высоком содержании (больше 5 мг/л) в пробе воды, перед проведением сорбции необходимо осуществлять ее центрифугирование или фильтрование. Кроме того, поскольку основное продуцирование автохтонного ОВ происходит в вегетационный период, а зимой практически отсутствует, в текущем исследовании было принято допущение, что в период открытой воды все взвешенное ОВ относилось к автохтонному ОВ, а в период ледостава – к аллохтонному.

Для количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ использовали данные по ХПК исходной ($\text{ХПК}_{\text{исх}}$) и центрифугированной воды ($\text{ХПК}_{\text{центр}}$), а также воды после сорбции ($\text{ХПК}_{\text{после сорб}}$). Расчет доли автохтонного ОВ ($\rho_{\text{авт}}$) проводили по формуле: $\rho_{\text{авт}} = \frac{\text{ХПК}_{\text{после сорб}} + (\text{ХПК}_{\text{исх}} - \text{ХПК}_{\text{центр}})}{\text{ХПК}_{\text{исх}}}$ (для периода открытой воды) и $\rho_{\text{авт}} = \frac{\text{ХПК}_{\text{после сорб}}}{\text{ХПК}_{\text{исх}}}$ (для зимнего периода). Расчет доли аллохтонного ОВ ($\rho_{\text{алл}}$) осуществлялся по следующей формуле: $\rho_{\text{алл}} = 1 - \rho_{\text{авт}}$.

Достоверность разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие осуществлялось несколькими независимыми способами: по статистически значимому снижению значений отличительных признаков ($\text{ПО}/\text{ХПК}$, $\text{C}_{\text{орг}}/\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{ПО}/\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{J}_{\text{инт}}/\text{ХПК}$) в воде после сорбции, установлению тесной связи между долями аллохтонного ОВ, полученными по сорбции, и рассчитанными по эмпирической формуле (Лозовик и др., 2007) (рисунок 2А), а также установлению тесной связи между содержанием ГВ и показателем SUVA_{254} (рисунок 2Б). Разработанная методика характеризуется легкостью выполнения и достаточной для экологических исследований точностью ($\text{Sr} = 1,5$ мгО/л или 3 % от ОВ). Процесс разделения

для одной пробы занимает от 5 до 20 минут в зависимости от количества добавляемого сорбента.

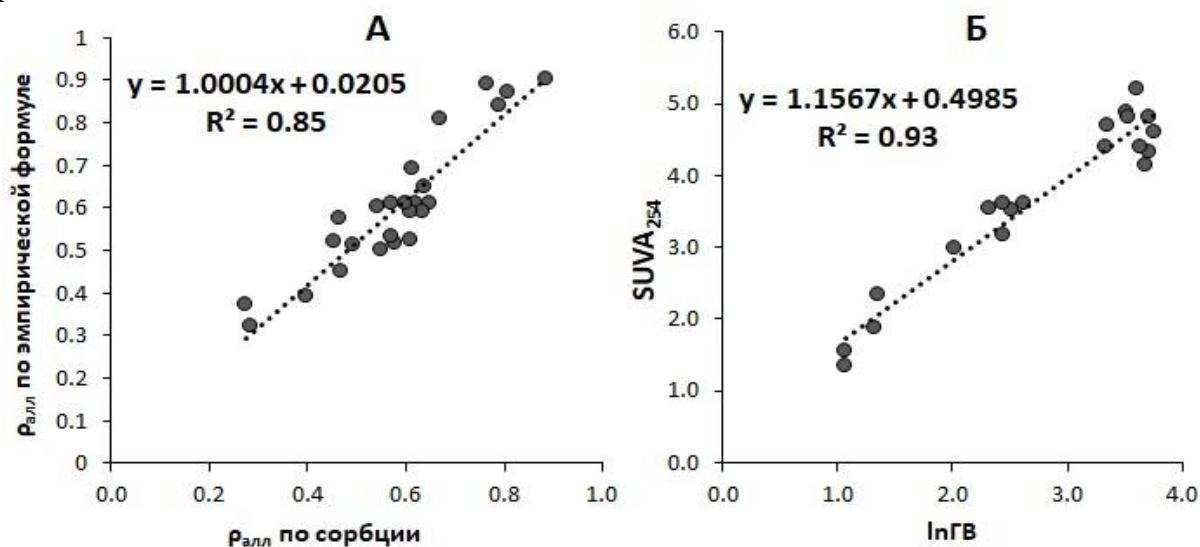


Рисунок 2 – А – зависимость доли аллохтонного ОВ, рассчитанной по эмпирической формуле, от доли аллохтонного ОВ по сорбции. Б – зависимость логарифма концентрации гумусовых веществ (по ХПК) от значений $SUVA_{254}$ (содержание ГВ было логарифмировано для приведения распределения к нормальному виду).

Методика выделения природной и антропогенной составляющих в составе ОВ в зоне влияния ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы

Одной из важнейших задач данного исследования было оценить содержание и доли как антропогенных, так и природных компонентов ОВ воды в зоне влияния Кондопожского ЦБК и сравнить полученные результаты с не загрязненными районами Онежского озера. Для выполнения этой задачи было необходимо разделить аллохтонное ОВ на отдельные составляющие: природную, в которой ГВ являются доминирующим компонентом, и антропогенную, в которой преобладают ЛСФ как побочный продукт целлюлозно-бумажных производств с сульфитной варкой целлюлозы.

Основной сложностью при выделении антропогенной составляющей в содержании ОВ является природа ЛСФ, которые представляют собой соединения нелинейной структуры желто-коричневого цвета с молекулярной массой от 2000 до 100000 (Переработка сульфатного и ..., 1989) и имеют схожее строение с гумусовыми веществами. Поэтому они могут частично сорбироваться на ДЭАЭ-целлюлозе и мешать корректной оценке содержания и установления долей всех составляющих ОВ в зоне влияния ЦБК. В связи с этим был проведен лабораторный эксперимент, позволивший выявить степень сорбции ЛСФ на ДЭАЭ-целлюлозе в присутствии ГВ.

Опыт был проведен на серии модельных растворов с различной концентрацией в них ГВ и ЛСФ. Установлено, что с увеличением концентрации ЛСФ в исходном растворе большая их часть задерживалась на сорбенте и затем переходила в раствор с ГВ. В результате было выявлено, что для корректной оценки абсолютного и относительного содержания компонентов ОВ в зоне влияния ЦБК необходимо вводить поправку на содержание ЛСФ.

На первом этапе работы была установлена линейная зависимость концентрации ЛСФ от ХПК. Для этого была приготовлена серия растворов ЛСФ с известной концентрацией в диапазоне от 1,8 до 35,3 мг/л, в которых определялось значение ХПК. Согласно результатам теста Пирсона ($p = 2,062e-5 < 0,01$; $df = 3$; $R = 0,999$) была получена сильная связь между этими величинами (рисунок 3), что позволило использовать ее в качестве градуировочного графика.

Расчет содержания компонентов ОВ проводили по следующей схеме. В пробе воды (исходной), отобранной в Кондопожской губе Онежского озера, определяли общее содержание ОВ по ХПК ($XPK_{ОВ}$) и общую концентрацию ЛСФ согласно методике (Лозовик,

Кафлюк, 2005). Затем, используя график зависимости (рисунок 3), пересчитывали концентрацию ЛСФ в значение ХПК (ХПК_{ЛСФ общ}), что позволило рассчитать их долю от ОВ.

На следующем этапе исходную воду разделяли на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе согласно методике (Лозовик, Мусатова, 2013). Из аллохтонного ОВ по методике 5510 В (АРНА, 1999) выделяли ГВ, в растворе которых также определяли содержание ОВ по ХПК (ХПК_{ГВ+ЛСФ}) и концентрацию ЛСФ. Применяя градировочный график (рисунок 3),

рассчитывали ХПК ЛСФ в растворе ГВ (ХПК_{ЛСФ}) и устанавливали истинное содержание ГВ (ХПК_{ГВ}) согласно формуле:

$$\text{ХПК}_{\text{ГВ}} = \text{ХПК}_{\text{ГВ+ЛСФ}} - \text{ХПК}_{\text{ЛСФ}}$$

Учет легкоокисляемого ОВ (ХПК_{ЛОВ}), к которому относились соединения автохтонного ОВ (углеводы, липиды, белки и др.), а также некоторая часть неучтенного антропогенного ОВ, состоящего из легкоокисляемых соединений (спиртов, фенолов, углеводов и др.), осуществляли по следующей формуле:

$$\text{ХПК}_{\text{ЛОВ}} = \text{ХПК}_{\text{ОВ}} - \text{ХПК}_{\text{ЛСФ общ}} - \text{ХПК}_{\text{ГВ}}$$

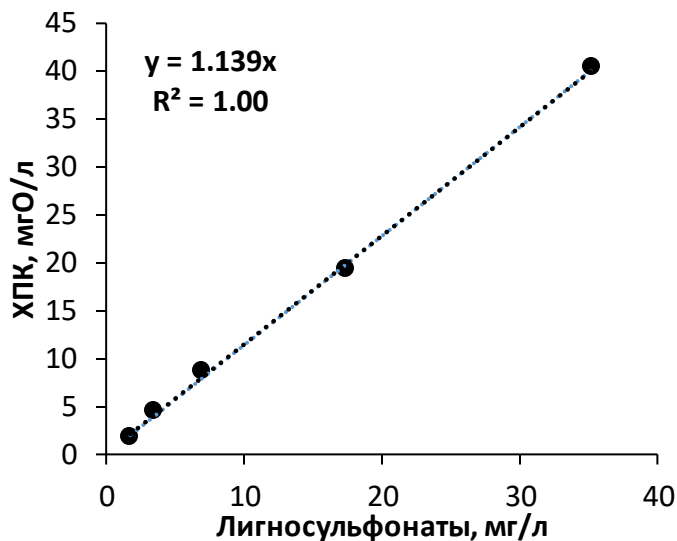


Рисунок 3 – Зависимость ХПК от содержания ЛСФ

Таким образом, разработанная методика позволяет выделять из воды следующие компоненты ОВ: ГВ (компонент природного аллохтонного ОВ), ЛСФ (компонент антропогенного аллохтонного ОВ) и легкоокисляемое ОВ (объединяет компоненты автохтонного ОВ и часть антропогенного аллохтонного ОВ). С помощью данного подхода в 2018-2019 гг. была проведена оценка пространственного распределения и соотношения различных компонентов ОВ в Кондопожской губе Онежского озера в зоне влияния ЦБК. Достоверность разделения ОВ на составляющие с помощью предложенной методики устанавливалась на основе натуральных наблюдений по статистически значимым связям между содержанием ГВ, ЛСФ и различными химическими и физико-химическими показателями воды ($P_{\text{общ}}$, температура, электропроводность) при распространении вод различной природы (речные, озерные, сточные) в зоне влияния ЦБК.

Устройство для определения содержания органического углерода с реализованной на нем методикой УФ-персульфатного окисления в системе непрерывного газового потока

Для определения содержания органического углерода в воде было разработано устройство (Устройство для определения..., 2014), в котором в качестве детектора CO_2 использован ИК-Фурье спектрометр. Для управления ИК-Фурье спектрометром ФСМ-1201 производителем не предусмотрено программного обеспечения для проведения измерений в режиме кинетики, поэтому была разработана специализированная программа для ЭВМ (Количественное определение..., 2014).

В настоящее время существует много методов определения содержания органического углерода в воде, которые основаны на различных подходах. В большинстве методов определение $\text{C}_{\text{орг}}$ основано на разложении органического вещества до CO_2 и H_2O и дальнейшей регистрации CO_2 (Бикбулатов и Скопинцев, 1977; Urbansky, 2001; Orawan et al., 2005; ГОСТ Р 52991-2008).

На предложенном устройстве была реализована методика определения органического углерода в воде, которая основана на разложении ОВ при фотохимическом окислении в присутствии окислителя персульфата аммония в системе непрерывного газового потока до CO_2 с последующей его регистрацией ИК-Фурье спектрометром (Зобков, Зобкова, 2015).

Методика предназначена для количественного определения общего, растворенного и взвешенного органического углерода в пробах поверхностных, подземных водах, атмосферных осадках и сточных водах в диапазоне от 0,5 до 100 мгС/л.

Определению органического углерода мешают гидрокарбонаты, их удаляют, предварительно подкисляя пробу, при этом образующийся углекислый газ уносится с потоком газа-носителя. Детектированию CO_2 ИК-Фурье спектрометром препятствуют также пары воды, которые поглощаются осушителем $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, устанавливаемого на пути газового потока. Высокое содержание хлоридов (более 300 мг/л) приводит к выделению в ходе фотохимического окисления вместо CO_2 хлорорганических соединений, которые препятствуют определению $\text{C}_{\text{орг}}$ в морских водах с помощью данной методики.

Обработку результатов анализа $\text{C}_{\text{орг}}$ осуществляли по градуировочным графикам стандартных растворов фталата калия ($\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) в диапазоне от 0 до 5 мгС/л – для вод с низким содержанием ОВ, от 5 до 40 мгС/л – для анализа природных вод, где концентрация обычно не превышает 30 мгС/л и от 40 до 100 мгС/л – для анализа проб сточной и загрязнённой воды. Время разложения ОВ в зависимости от его концентрации составляет от 7 до 10 минут, при этом окончание разложения фиксируется по снижению уровня сигнала CO_2 ниже заданного порогового значения. Таким образом, на анализ одной пробы затрачивается не более 20 минут.

В диапазоне концентраций от 0,5 до 20 мгС/л стандартное отклонение слабо зависит от концентрации и составляет в среднем 0,1 мгС/л ($n = 76$, $P = 0,95$). Предел обнаружения составляет 0,5 мгС/л. Была получена хорошая сходимость (6 % от среднего по всем исследованным лабораториям) при сравнении данных, полученных предложенным методом с результатами других методов анализа (сжигания и УФ-персульфатных) в рамках проекта ICP-Waters по результатам сравнения данных, представленных 19 зарубежными и 2 Российскими лабораториями (Intercomparison 1630).

Глава 4. Химическая характеристика органического вещества природных вод по кинетическим параметрам его окисления и элементному составу

В главе впервые установлены кинетические параметры трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, которые до этого времени не были известны. Для этого в 2012-2014 гг. были проведены опыты по кинетике БПК в течение четырех месяцев при температуре 20°C (84 эксперимента). На первом этапе для расчета полного биохимического потребления кислорода (БПК_{полн}) и константы скорости потребления кислорода (K) использовалось уравнение Стритера-Фелпса: $\text{БПК}_t = \text{БПК}_{\text{полн}} (1 - e^{-Kt})$. Учитывая, что скорость потребления O_2 равна сумме скоростей окисления автохтонного и аллохтонного ОВ было получено уравнение отражающее связь кинетических параметров трансформации ОВ в воде (Лозовик и др., 2017): $\rho K = \rho_{\text{алл}} \cdot k_{\text{алл}} + \rho_{\text{авт}} \cdot k_{\text{авт}}$, где $\rho = \text{БПК}_{\text{полн}} / \text{ХПК}$, K – константа потребления O_2 , $k_{\text{авт}}$ и $k_{\text{алл}}$, $\rho_{\text{авт}}$ и $\rho_{\text{алл}}$ – константы скорости окисления и доли автохтонного и аллохтонного ОВ соответственно. Долю автохтонного ОВ вычисляли по сорбции, а по зависимости ρK от $\rho_{\text{авт}}$ ($r = 0,97$) удалось найти краевые значения $k_{\text{авт}}$ и $k_{\text{алл}}$. Для периода открытой воды они составили $k_{\text{авт}} = 0,0130$ и $k_{\text{алл}} = 0,0013$ сутки⁻¹, а в период ледостава – $k_{\text{авт}} = 0,007$ и $k_{\text{алл}} = 0,0007$ сутки⁻¹. Как видно, константа скорости трансформации автохтонного ОВ в 10 раз выше, чем аллохтонного, это подтверждает хорошо известный факт, что автохтонное ОВ – биохимически легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое. Зимой они меньше поскольку ОВ как аллохтонное, так и автохтонное, сильно трансформировано.

Также в данной главе с помощью расчетно-аналитического метода (Лозовик, 2006) был рассмотрен элементный состав автохтонного и аллохтонного ОВ. В результате исследований установлено, что составляющие ОВ характеризуются разным количеством С, N, H и O, что в свою очередь отражается на диаграмме Ван Кревелена (отношение H:C к O:C). Кроме того, были исследованы фосфор и железо в составе ОВ. Установлено, что в воде исследованных объектов превалируют растворенные формы железа и фосфора, хотя существенный вклад вносят и их взвешенные формы, что особенно значимо в речных водах. Также выявлено, что

органический фосфор в составе ГВ находится в комплексах с железом ($P_{Fe-связ}$), который вносит значительный вклад в общий пул этого элемента в воде (в среднем 35 % от $P_{общ}$), в автохтонном ОВ его меньше (в среднем 15 % от $P_{общ}$). Железо в составе ОВ находится преимущественно в комплексе с ГВ ($Fe_{ГВ}$), в среднем на него приходится 53 % от $Fe_{общ}$. С использованием теста Пирсона между содержанием $P_{Fe-связ}$ и концентрацией ГВ выявлена тесная прямая связь ($p = 4,538e-3 < 0,01$; $df = 16$; $R = 0,636$), также связь выявлена и между содержанием $Fe_{ГВ}$ и концентрацией ГВ ($p = 1,89e-7 < 0,01$; $df = 24$; $R = 0,832$).

Глава 5. Автохтонное, аллохтонное и антропогенное органическое вещество в природных водах Карелии

В главе рассмотрены закономерности содержания, распределения и сезонной динамики автохтонного и аллохтонного ОВ, а также ГВ в разнотипных водных объектах Карелии. Оценены антропогенная (ЛСФ) и природная (ГВ) составляющие ОВ в воде Кондопожской губы Онежского озера, подверженной влиянию ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы.

В ходе исследования автохтонного (общего, растворенного, взвешенного) и аллохтонного ОВ было отобрано и проанализировано 177 проб воды. Поскольку в период открытой воды происходит активное новообразование как растворенного, так и взвешенного автохтонного ОВ, то помимо общего автохтонного ОВ его также подразделяли на две фракции: растворенную и взвешенную. Содержание растворенного автохтонного ОВ в исследованных объектах изменялось в меньших пределах, чем общего автохтонного ОВ (таблица), а его среднее содержание составляло 7,4 (SD 2,4) мгО/л, что было почти в 2 раза выше, чем в морских водах (Лозовик и др., 2014), ОВ которых практически полностью представлено автохтонным ОВ. Несмотря на незначительные колебания между водными объектами с различным уровнем трофии существенных различий по содержанию растворенного автохтонного ОВ между ними нет (рисунок 4), что подтверждается отсутствием статистически значимых различий (тест ANOVA; $p = 0,034 > 0,01$; $df = 180$; $F = 2,95$).

Таблица – Содержание автохтонного ($\rho_{авт}$) и аллохтонного ($\rho_{алл}$) ОВ (по ХПК) в исследованных объектах в 2012-2018 гг.

Параметры	Общее автохтонное ОВ	Растворенное автохтонное ОВ	Аллохтонное ОВ	$\rho_{алл}$	$\rho_{авт}$
	мгО/л				
Минимальное значение	2,9	2,9	1,8	0,19	0,08
Максимальное значение	24,7	14,3	71,3	0,92	0,81
Среднее ариф. значение	8,7	7,4	19,6	0,63	0,37
Стандартное отклонение	3,2	2,4	14,2	0,16	0,16
Первый квартиль	6,4	5,5	10,5	0,54	0,24
Третий квартиль	10,1	9,1	26,3	0,76	0,46
Медиана	8,2	7,3	13,9	0,65	0,36

Примечание: число проб (n) – 177.

Содержание взвешенного автохтонного ОВ, в отличие от растворенного, варьировало в довольно широких пределах от полного отсутствия до 16,7 и в среднем составляло 1,6 (SD 2,2) мгО/л. Выявлена связь взвешенного автохтонного ОВ с уровнем трофии: в большинстве исследованных водных объектов его концентрации были крайне малы, и только в эвтрофных озерах (Святозеро, Крошнозеро) и реках (Шуя, Водла), а также некоторых мезотрофных озерах (Яндомозеро, Сямозеро) они были довольно значимы. Сезонное распределение взвешенного автохтонного ОВ было тесно связано с сезонной динамикой взвешенных веществ и хлорофилла «а», что подтверждается с помощью теста Пирсона: $p = 1,84e-4 < 0,01$; $df = 40$; $R = 0,55$ и $p = 9,82e-5 < 0,01$; $df = 33$; $R = 0,61$ соответственно. Взвешенное автохтонное ОВ вносит существенный вклад в общий пул автохтонного ОВ в эвтрофных, а также в некоторых мезотрофных водных объектах.

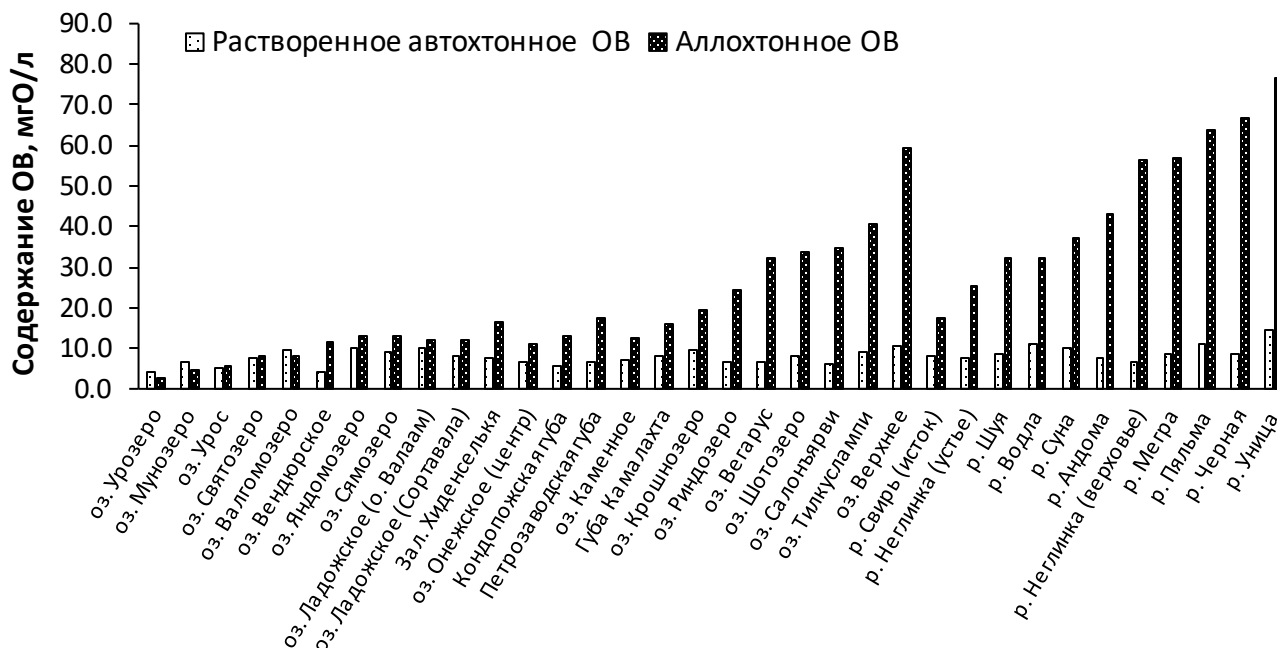


Рисунок 4 – Среднее содержание растворенного автохтонного ОВ и валового аллохтонного ОВ в водных объектах Карелии

Содержание общего автохтонного ОВ изменялось в исследуемых объектах в пределах от 2,9 до 24,7 мгО/л (таблица). Выявлена статистически значимая разница по его содержанию в водоемах с различным уровнем трофии (тест ANOVA; $p = 7,24e-6 < 0,01$; $df = 180$; $F = 9,52$). Наименьшие концентрации установлены для олиготрофных озер (Урозери – в среднем 2,9, Мунозеро – 4,1 мгО/л), а наибольшие – для эвтрофных (Святозеро – 24,7 и Крошнозеро – 16,9 мгО/л) и мезотрофных озер (Яндомозери – 17,7 и Валгомозери – 17,8 мгО/л), что связано с активным продуцированием ОВ в этих водоемах. Фосфор является основным лимитирующим биогенным элементом в водоемах гумидной зоны, поэтому была установлена связь между содержанием общего автохтонного ОВ и $P_{\text{общ}}$ (тест Пирсона: $p = 1,35e-11 < 0,01$; $R = 0,48$; $df = 179$). Также была установлена связь между содержанием общего автохтонного ОВ и хлорофилла «а» (тест Пирсона: $p = 1,85e-4 < 0,01$; $R = 0,54$; $df = 41$), который отражает интенсивность протекания продукционных процессов. Вместе с тем с применением теста Пирсона не было установлено значимой связи между содержанием автохтонного ОВ и гумусностью ($p = 0,084 > 0,01$; $R = 0,154$; $df = 125$). Это вполне закономерно, поскольку гумусность отражает содержание только аллохтонного ОВ.

Сезонная динамика общего содержания автохтонного ОВ слабо выражена. Его содержание увеличивалось только в летний период в эвтрофных водоемах, за счет увеличения взвешенной формы автохтонного ОВ, в то время как доля растворенной формы оставалась практически неизменной на протяжении года. Особенно это было заметно во время цветения воды. Так в оз. Святозеро летом 2012 г. при цветении воды содержание общего автохтонного ОВ достигало 24,7 мгО/л, из которого 68 % приходилось на взвешенную форму (16,7 мгО/л).

Содержание аллохтонного ОВ в исследованных водоемах, в отличие от автохтонного, изменялось в широких пределах (таблица). Статистически значимая разница по содержанию аллохтонного ОВ была установлена для водных объектов с различной гумусностью (тест ANOVA; $p = 3,53e-41 < 0,01$; $df = 180$; $F = 113,01$). Наибольшие значения, как и следовало ожидать, были установлены для мезополи- и полигумусных водных объектов богатых ГВ, таких как озера Вегарусъярви (в среднем 32,1 мгО/л), Салонъярви (34,7), Тилкуслампи (40,4) и рек Черная (66,7), Уница (76,7 мгО/л), а минимальные – для олигогумусных озер Урозери (в среднем 2,7 мгО/л), Мунозеро (4,8 мгО/л). Сезонная динамика содержания аллохтонного ОВ в объектах различной гумусности выражена довольно слабо.

Высокие концентрации аллохтонного ОВ отражают характер водосборной территории, поэтому была выявлена тесная связь между содержанием аллохтонного ОВ и гумусностью воды

(тест Пирсона: $p = 5,20 \cdot 10^{-6} < 0,01$; $R = 0,97$; $df = 174$). В Карелии преобладают высокогумусные водные объекты (Лозовик, 2006), что связано с характерной особенностью этого региона – высокой заболоченностью территорий, которая составляет 37 % Карелии (Коломыцев, 2004). Связь между содержанием аллохтонного ОВ и хлорофиллом «а» отсутствует (тест Пирсона: $p = 0,37 > 0,01$; $R = -0,14$; $df = 41$), что является вполне закономерным, поскольку последний показатель связан с новообразованием автохтонного ОВ. В тоже время была выявлена статистически значимая связь между содержанием аллохтонного ОВ и $P_{\text{общ}}$ (тест Пирсона: $p = 1,07 \cdot 10^{-22} < 0,01$; $R = 0,65$; $df = 179$). Это связано с тем, что фосфор находится в составе ГВ в комплексах с железом. Это говорит о том, что аллохтонное ОВ является природным источником фосфора, т.е. приносит его в водоем, в то время как связь содержания автохтонного ОВ с фосфором имеет обратную причинно-следственную связь: фосфор, уже находящийся в водоеме, приводит к продуцированию автохтонного ОВ.

Если сравнить данные по содержанию растворенного автохтонного и валового аллохтонного ОВ (таблица), то видно, что наибольшей изменчивости подвержено содержание аллохтонного ОВ, в то время как содержание растворенного автохтонного практически не меняется (рисунок 4). Малая изменчивость первого связана с тем, что все исследованные водные объекты находятся в одной климатической зоне и продукционно-деструкционные процессы здесь протекают на одном уровне (Лозовик и др., 2014; Зобкова и др., 2015). Высокая изменчивость содержания аллохтонного ОВ связана с различной заболоченностью водосборных территорий исследованных водных объектов. Кроме того, данные по содержанию растворенного автохтонного ОВ в исследованных водных объектах были распределены нормально, в отличие от других форм ОВ, имевших логнормальный характер распределения. Это еще раз подчеркивает, что содержание растворенного автохтонного ОВ является случайной величиной в то время как на содержание остальных компонентов ОВ влияют специфика водосборных территорий водных объектов и уровень их трофии.

Исследование 194 проб ГВ в составе аллохтонного ОВ показало, что в поверхностных водах гумидной зоны их содержание изменялось в широких пределах от 2,0 до 71,6 и в среднем составляло 26,5 (SD 17,3) мгО/л. Наибольшие концентрации ГВ, как и ожидалось, отмечались в мезополи- и полигумусных водных объектах, а наименьшие в олигогумусных. Доля ГВ в составе аллохтонного ОВ варьировала от 88 до 100 % в среднем 96 (SD 3,8) %, а в составе общего ОВ – от 20 до 96 в среднем 70 (SD 15,3) % (рисунок 5). Отмечено, что в речных водах концентрация гумусовых веществ в три раза выше (в среднем 38,6 (SD 15,7) мгО/л), чем в озерных (в среднем 12,6 (SD 11,4) мгО/л), что связано в первом случае с характером водосборной территории (залесенность, заболоченность, озерность), а во втором с процессами осаждения и трансформации ОВ.

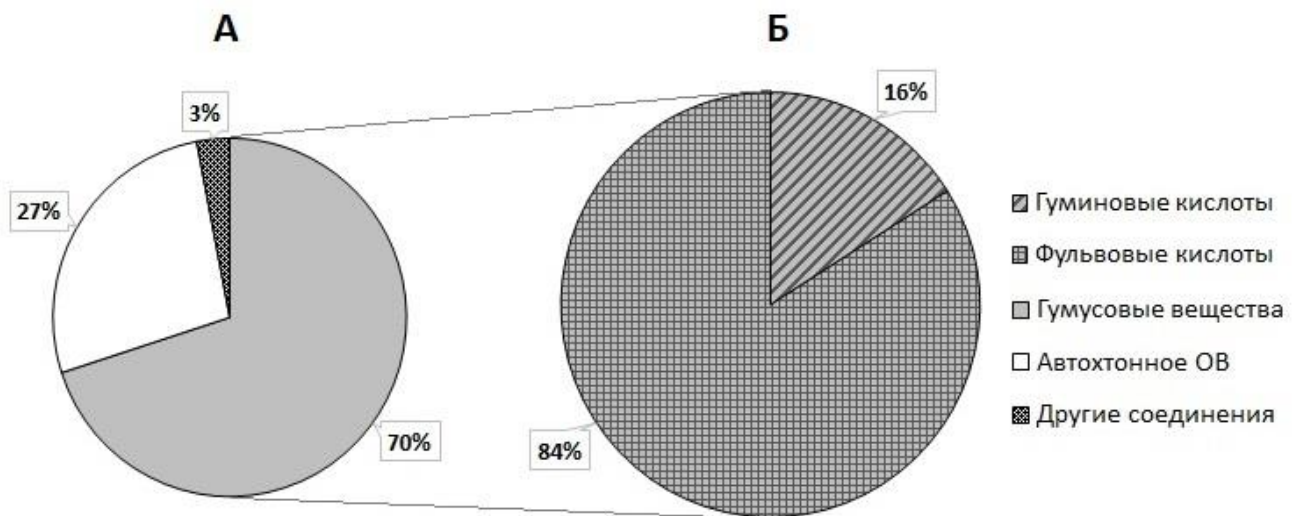


Рисунок 5 – Состав общего ОВ (А) и состав гумусовых веществ (Б) в поверхностных водных объектах Карелии

В составе ГВ преобладали фульвовые кислоты, на их долю приходилось 66-92 % в среднем 84 (SD 6,5) %, а на гуминовые кислоты – 8-34 % в среднем 16 (SD 6,5) % (рисунок 5), таким образом соотношение фульвовых и гуминовых кислот составляло в среднем 6:1. Связано это с тем, что гуминовые кислоты интенсивно закрепляются в почвах в виде комплексов с ионами металлов, и для них характерна меньшая растворимость в воде, а значит поступление с водосборной территории ограничено (Лапин, Красюков, 1986).

Антропогенное аллохтонное органическое вещество в составе органического вещества природных вод (на примере Кондопожской губы Онежского озера)

В 2018-2019 гг. в Кондопожской губе Онежского озера проводилась оценка содержания и распределения ЛСФ, как доминирующего компонента антропогенного ОВ в этом районе, а также ГВ, как природной составляющей ОВ (всего было отобрано 95 проб). В вершине Кондопожской губы расположен ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы (рисунок 6). Основным побочным продуктом его производственного цикла являются ЛСФ, которые поступают в вершинную часть Кондопожской губы со сточными водами. Так, в 2017-2018 гг. в Кондопожскую губу было сброшено около 2,1 тыс. т. ЛСФ (Государственный доклад..., 2019). Кроме того, со сточными водами ЦБК в губу поступают биогенные элементы (Р и N), оказывающие негативное влияние на качество воды и вызывающие антропогенное евтрофирование залива. В вершину Кондопожской губы впадает р. Суна (рисунок 6), третий по величине приток Онежского озера и источник природного аллохтонного ОВ. Таким образом, химический состав воды Кондопожской губы формируется в результате взаимодействия вод Онежского озера, вод р. Суны, а также сточных вод Кондопожского промцентра.

Содержание общего ОВ в Кондопожской губе в течение всего периода исследований варьировало в пределах от 16,8 до 44,0 и в среднем составляло 24,0 (SD 5,4) мгО/л. Максимальные концентрации (20,3-44,0 в среднем 27,2 (SD 5,1) мгО/л), как и следовало ожидать, отмечались в вершинной части губы и были обусловлены поступлением вод р. Суны и сточных вод ЦБК.

Несмотря на то, что среднегодовая концентрация (по объему) ЛСФ в воде губы составила только 4,2 (SD 3,7) мг/л, их распределение от вершинной части к открытому плесу озера было неравномерным: содержание ЛСФ снижалось от вершины губы к ее внешней части. В вершинной части, вблизи источника выпуска сточных вод ЦБК (ст. К3 и К4), концентрация ЛСФ изменялась в широких пределах 1,0-23,7 мг/л в среднем 5,8 (SD 4,2) мг/л, в центральной (ст. К50 и К6) составляла 1,0-13,0 в среднем 2,8 (SD 2,0) мг/л, а во внешней части губы (ст. К7) снижалась до 0,3-3,3 (в среднем 1,7 (SD 0,8) мг/л. Сезонное распределение ЛСФ было также неравномерным. Максимальное их содержание отмечалось зимой в придонном слое воды, что было обусловлено минимальным разбавлением сточных вод. Весной, летом и осенью за счет активного перемешивания водных масс разбавление сточных вод было значительно выше, в результате чего в эти периоды отмечались более низкие концентрации ЛСФ в губе.

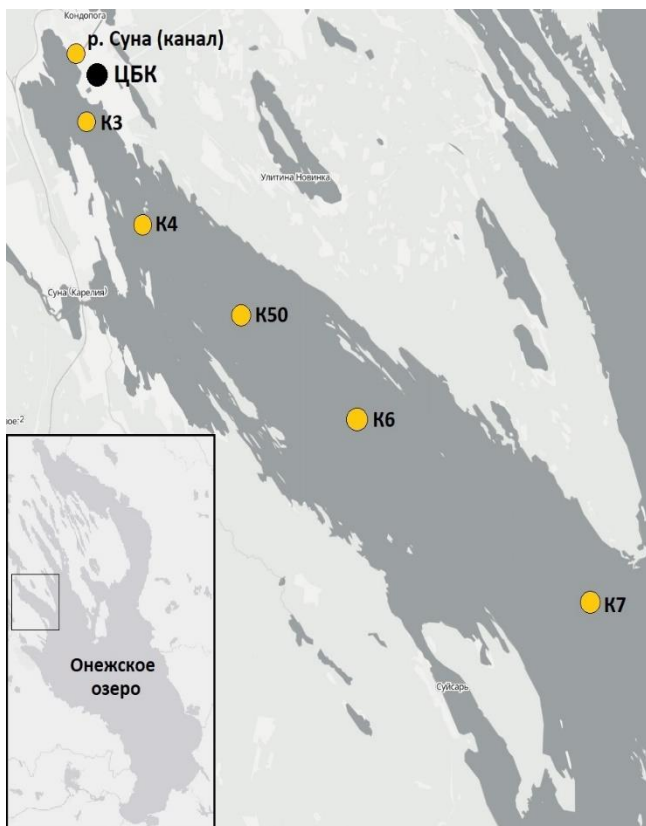


Рисунок 6 – Карта-схема отбора проб воды в Кондопожской губе Онежского озера

Концентрация ГВ уменьшалась от вершины губы, где расположен основной источник их поступления в залив – р. Суна, к ее внешней части. Содержание ГВ в губе изменялось от 10,2 до 23,2 в среднем 15,3 (SD 3,1) мгО/л. Несмотря на то, что источники ГВ и ЛСФ расположены в вершине губы, пространственное распределение ГВ по разрезу губы имеет ряд характерных отличий. Весной и летом интенсивно прогретые речные воды распространялись в верхних слоях водной толщи, осенью и зимой, наоборот, охлажденные воды р. Суны опускались ближе ко дну, об этом свидетельствовали максимальные концентрации ГВ, установленные на этих глубинах. При этом по мере удаления от вершины залива речные и озерные воды постепенно перемешивались со сточными, способствуя их разбавлению.

Биохимически легкоокисляемое ОВ, к которому относятся вещества, входящие в состав как автохтонного ОВ, так и сточных вод (спирты, фенолы, углеводы и др.), присутствовало в воде губы в существенно меньшем количестве, чем ГВ. Общее количество легкоокисляемого ОВ (по ХПК) изменялось от 1,0 до 8,7 мгО/л и в среднем составляло 3,9 (SD 2,5) мгО/л.

Впервые удалось выявить сезонную динамику в относительном содержании ГВ (природного ОВ), ЛСФ (антропогенного ОВ) и легкоокисляемого ОВ (смесь природного и антропогенного ОВ) в воде различных районов Кондопожской губы Онежского озера. Максимальная доля ЛСФ в общем содержании ОВ была установлена зимой в вершине Кондопожской губы (39 %), а минимальная – летом во внешней ее части (2 %). В среднем ЛСФ составляли 26 % от ОВ в вершине губы, в средней ее части – 16 %, а во внешней – 10 %. При этом максимальная их доля в общем содержании ОВ была установлена зимой в вершине Кондопожской губы и составляла 39 %. Таким образом, ЛСФ внося существенный вклад в общий пул ОВ Кондопожской губы, нарушают естественный баланс ОВ и в значительной степени его преобразуют. В отличие от ЛСФ, доля ГВ в вершине Кондопожской губы была минимальной (54-64 % от ОВ), а во внешней части – максимальной (69-81 %). Доля легкоокисляемого ОВ, в отличие от содержания ЛСФ, наоборот, увеличивалась от зимы (5-11 % от ОВ) к лету (29-38 %), что, по-видимому, было вызвано изменениями в первичной продукции в течение года.

В Кондопожской губе на долю ГВ в составе аллохтонного ОВ приходилось в среднем 76 %, что было значительно ниже, чем в незагрязненных водных объектах (в среднем 96 %), что объясняется высоким содержанием антропогенного ОВ. Уменьшение доли ГВ также свидетельствует о изменении состава ОВ в Кондопожской губе за счет поступления в воду ЛСФ со сточными водами ЦБК, доля которых от аллохтонного ОВ изменялась в губе пределах от 7 до 33 % и в среднем составляла 24 %.

Одновременно с Кондопожской губой исследование компонентов ОВ проводилось в Петрозаводской губе и центральной части Онежского озера, что позволило сравнить состав ОВ воды в разных акваториях водоема. Так как основное поступление ГВ в Петрозаводскую губу происходит со вторым по величине стока притоком озера – мезополигумусной р. Шуйей, то содержание ГВ закономерно уменьшалось от устья реки к олигогумусной центральной части озера. Поскольку Петрозаводская губа испытывает влияние и озерных, и речных вод, то это сказывается на концентрациях ГВ в ней. Максимальная их доля от общего ОВ отмечена весной (в среднем 82 %), во время «запирания» шуйских вод в результате образования термобара, а минимальная – летом (65 %), когда в губе преобладали воды из центральной части озера. В отличие от Кондопожской губы в составе аллохтонного ОВ в Петрозаводской губе и центре Онежского озера на ГВ приходилось в среднем 94 и 98 % соответственно.

Сравнивая данные, полученные в разных районах Онежского озера стоит отметить, что в Кондопожской губе вклад ГВ в общий пул ОВ был минимальным, в среднем на них приходилось 63 % против 75-79 % в других районах озера (рисунок 7). Кроме того, доля легкоокисляемого ОВ в губе была примерно в три раза меньше, чем ГВ, и в среднем составляла 17 % от общего содержания ОВ. Она также была минимальной по сравнению с Петрозаводской губой и центральной частью Онежского озера. Снижение долей ГВ и легкоокисляемого ОВ в Кондопожской губе связаны с высокой долей ЛСФ (в среднем 20 %).

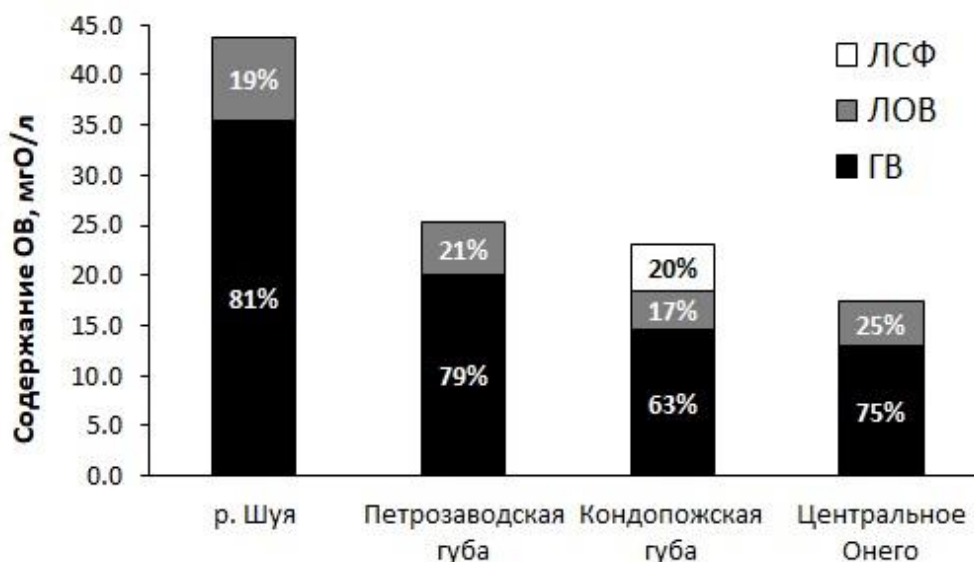


Рисунок 7 – Соотношение ЛСФ, ГВ и легкоокисляемого ОВ (ЛОВ) в составе ОВ воды различных районов Онежского озера

Подводя итог, можно резюмировать, что доля антропогенного ОВ (ЛСФ) в Кондопожской губе отдельные моменты времени достигала почти 40 % от общего ОВ, что говорит о существенном преобразовании состава ОВ в этом районе Онежского озера. Такие высокие значения были установлены в зимний период в вершинной части губы, на которой в наибольшей степени сказывается антропогенное воздействие от расположенного там ЦБК. Эти данные свидетельствуют, что сброс ЛСФ со сточными водами ЦБК нарушает экологическую обстановку в губе, что подтверждается ранее полученными данными об изменении количества, состояния и состава сообществ зоопланктона и бентоса в этом районе озера (Калинкина, Белкина, 2018). Стоит отметить, что по мере удаления от вершины губы доля ЛСФ постепенно снижается и на выходе из нее становится минимальной. Несмотря на интенсивное загрязнение, ГВ все же преобладают в Кондопожской губе, хотя их количество значительно меньше, чем в других районах озера. Для уменьшения негативного воздействия ЦБК на экосистему Кондопожской губы Онежского озера необходимо минимизировать поступление его сточных вод, в том числе сократить или полностью прекратить сброс ЛСФ, а также биогенных элементов в залив.

Заключение

1. Разработана новая методика, позволяющая разделить ОВ разнотипных поверхностных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие и характеризующаяся простотой реализации и высокой скоростью проведения, а также достаточной для экологических исследований точностью ($Sr = 1,5$ мгО/л или 3 % от ОВ). Достоверность разделения ОВ статистически подтверждена несколькими независимыми способами. На основе предложенной методики разработан новый методический подход к определению природной (ГВ) и антропогенной (ЛСФ) составляющих в зоне влияния ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы. Данный подход может быть применен для проведения экологического мониторинга загрязненных и незагрязненных вод. Разработано новое устройство для определения органического углерода в пробах воды, которое позволяет с достаточной точностью ($Sr = 0,1-0,5$ мгС/л) проводить прямое измерение общего, растворенного и взвешенного органического углерода в диапазоне концентраций от 0,5 до 100 мгС/л, что подтверждено в ходе международного сличения результатов химического анализа.

2. Определены константы скоростей трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, для периода открытой воды они составили 0,0130 и 0,0013 сутки⁻¹, а для периода ледостава – 0,007 и 0,0007 сутки⁻¹ соответственно. Количественно доказано, что автохтонное ОВ –

легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое, причем скорость трансформации первого ОВ в 10 раз выше, чем второго.

3. Установлено, что для разнотипных водных объектов Карелии характерна высокая вариабельность содержания аллохтонного ОВ, обусловленная, в первую очередь, влиянием водосборной территории (площади водосбора, его озерности и заболоченности), а во вторую, сезонными колебаниями водного стока и погодными факторами, что особенно ярко проявляется в реках. С другой стороны, содержание растворенного автохтонного ОВ в исследованных водных объектах изменяется слабо из-за близких скоростей протекания продукционных процессов в исследованном регионе, что в свою очередь связано с их нахождением в одной климатической зоне. Отличия между водными объектами различной трофии по содержанию автохтонного ОВ вызваны изменением содержания взвешенной его формы, которые наблюдаются в период вегетации при активном развитии фитопланктона, что особенно заметно в эвтрофных водных объектах.

4. Определено, что ГВ преобладают в общем пуле ОВ (в среднем их доля составляет 70 % от ОВ), при этом их концентрация в реках выше, чем в озерах, что связано с процессами выноса их с водосборной территории с речным стоком, а также трансформацией и осаждением в озерах. В незагрязненных водных объектах Карелии ГВ являются доминирующим природным компонентом аллохтонного ОВ, в среднем на них приходится 96 %. В составе ГВ преобладают фульвовые кислоты (84 %), гуминовые в среднем составляют 16 %, а их соотношение в среднем составляет 6:1.

5. Поведенная оценка загрязнения экосистемы Кондопожской губы Онежского озера специфическими органическими загрязнителями (ЛСФ), поступающими со сточными водами ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, показала, что ЛСФ вносят существенный вклад в общий пул ОВ в данном районе озера (в среднем 20 %), в результате чего происходит преобразование всего состава ОВ в губе. Это особенно заметно в вершинной части губы, рядом с источником их поступления. В этой связи даны рекомендации по снижению антропогенного воздействия ЦБК на экосистему данного района Онежского озера.

Перспективы дальнейшего развития темы исследования весьма обширны. Они обусловлены тем, что составляющие ОВ поверхностных вод являются неотъемлемым компонентом глобального цикла углерода. В связи с этим могут быть актуальны следующие направления исследования: увеличение поступления аллохтонного ОВ с водосборной территории (браунификация) в результате глобального изменения климата; вклад различных составляющих ОВ, и в особенности аллохтонного ОВ, в эмиссию парниковых газов; определение стока биогенных элементов в составе ОВ различного происхождения, в частности вынос органического фосфора с терригенным стоком, а также их влияние на протекание продукционных процессов в водных объектах. Кроме того, перспективным направлением является изучение взаимодействия ГВ со стойкими загрязнителями (органическими соединениями, тяжелыми металлами, частицами микропластика); оценка вклада различных органических загрязнителей в состав ОВ и их влияние на экологическую обстановку водных экосистем.

Список работ по материалам диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности 1.5.15. Экология (химические науки):

1. Лозовик, П. А. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие / П. А. Лозовик, **М. В. Мусатова (Зобкова)** // Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 3. – С. 63-68.
2. Лозовик, П. А. Автохтонное и аллохтонное органическое вещество в разнотипных озерах Карелии / П. А. Лозовик, **М. В. Мусатова (Зобкова)**, А. В. Рыжаков // Вода: химия и экология. – 2014. – № 4. – С. 11-17.

3. Зобков, М. Б. Устройство для определения органического углерода в воде фотохимическим персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока и ИК-Фурье спектрометрическим детектированием / М. Б. Зобков, **М. В. Зобкова** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 8. – С. 10-15.
4. Рыжаков, А. В. Особенности содержания и распределения форм фосфора в водоемах гумидной зоны / А. В. Рыжаков, **М. В. Зобкова**, П. А. Лозовик // Труды КарНЦ РАН. – 2016. – №9. – С. 33-45.
5. Зобков, М. Б. Оценка воздействия фильтрационных вод полигонов захоронения твердых бытовых отходов и активных илов на качество воды малых рек гумидной зоны / М. Б. Зобков, **М. В. Зобкова**, А. В. Сабылина, Т. А. Ефремова // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – №4. – С. 119-126. (**K1; WoS, Q4; Scopus, Q3**)

Статьи в научных журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus:

6. Lozovik, P. A. Allochthonous and autochthonous organic matter in natural waters: Kinetic and thermodynamic patterns of transformation and quantitative and qualitative compositions / P. A. Lozovik, **M. V. Zobkova**, A. V. Ryzhakov, M. B. Zobkov, T. A. Efremova, A. V. Sabylina, T. V. Efremova // Doklady Earth Sciences. – 2017. – Vol. 477. – pp. 1510-1514. (**K1; WoS, Q4; Scopus, Q2**)
7. Thomas, C. Lateral variations and vertical structure of the microbial methane cycle in the sediment of Lake Onego (Russia) / C. Thomas, V. Frossard, M-E. Perga, N. Tofield-Pasche, H. Hofmann, N. Dubois, N. Belkina, **M. Zobkova**, S. Robert, E. Lyautey // Inland Waters. – 2019. – V. 9, Issue 2. – pp. 205-226. (**K1; WoS, Q1; Scopus, Q1**)
8. Efremova, T. A. Seasonal and spatial variation in hydrochemical parameters for Lake Onego (Russia): Insights from 2016 field monitoring / T. A. Efremova, A. V. Sabylina, P. A. Lozovik, V. I. Slaveykova, **M. V. Zobkova**, N. Tofield-Pasche // Inland Waters. – 2019. – V. 9, Issue 2. – pp. 227-238. (**K1; WoS, Q1; Scopus, Q1**)
9. Zobkov, M. B. New spectroscopic method for true color determination in natural water with high agreement with visual methods / M. B. Zobkov, **M. V. Zobkova** // Water Research. – 2020. – 115773. (**K1; WoS, Q1**)

Свидетельства и патенты:

10. Количественное определение концентраций химических веществ по их кинетическим характеристикам («ChemQuantTime») А.с. № 2014610314 Рос. Федерация / М. Б. Зобков, **М. В. Мусатова (Зобкова)**; заявл. 08.11.2013; опубл. 20.02.2014. Бюл. №2. – 1 с.
11. Устройство для определения органического углерода в воде: пат. 148307 Рос. Федерация. МКП G01 N33/18 / М. Б. Зобков, **М. В. Мусатова (Зобкова)**; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН (ИВПС КарНЦ РАН). № 2014117056; заявл. 25.04.2014; опубл. 27.11.2014. Бюл. №33. – 2 с.

Статьи в других рецензируемых научных изданиях перечня ВАК Минобрнауки России:

12. **Зобкова, М. В.** Органическое вещество и его компоненты в поверхностных водах гумидной зоны / М. В. Зобкова, Т. А. Ефремова, П. А. Лозовик, А. В. Сабылина // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 115-120.
13. Леонов, А. В. Общая характеристика развития БПК в длительных экспериментах с водой из разнотипных водных объектов Карелии / А. В. Леонов, **М. В. Зобкова** // Труды КарНЦ РАН. – 2019. – №3. – С. 61-79.
14. Ефремова, Т. А. Содержание, распределение и соотношение основных компонентов органического вещества в Онежском озере / Т. А. Ефремова, **М. В. Зобкова** // Труды КарНЦ РАН. – 2019. – №9. – С.60-75.

15. Леонов, А. В. Значения кинетических параметров БПК длительных экспериментов (на примере анализа данных с разными интегральными пробами воды из центральной части Онежского озера) / А. В. Леонов, **М. В. Зобкова** // Труды КарНЦ РАН. – 2020. – №4. – С. 40-61.
16. Леонов, А. В. Соответствие значений параметров долгосрочной кинетики БПК концентрациям компонентов органического вещества в воде из разных акваторий Онежского озера / А. В. Леонов, **М. В. Зобкова** // Труды КарНЦ РАН. – 2020. – №9. – С. 40-64.
17. Леонов, А. В. Применение длительных БПК-экспериментов для сезонных исследований окисления компонентов органического вещества в воде из разных районов Онежского озера / А. В. Леонов, **М. В. Зобкова** // Труды КарНЦ РАН. – 2021. – №9. – С. 37-57.
18. Леонов, А. В. Особенности кинетических процессов трансформации органического вещества в эвтрофных водоемах Карелии / А. В. Леонов, **М. В. Зобкова** // Известия русского географического общества. – 2022. – №3. – С. 28-46.

Статьи в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских конференций:

19. Лозовик, П. А. Использование адсорбции на диэтиламиноэтилцеллюлозе для разделения органического вещества природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие / П. А. Лозовик, **М. В. Мусатова (Зобкова)** // Тезисы докладов 3-ей научной конференции «Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание». – Москва, 2013. – С. 52-53.
20. **Мусатова (Зобкова), М. В.** Автохтонное и аллохтонное органическое вещество в природных водах Карелии и в его составе углеводы и липиды / М. В. Мусатова (Зобкова), Т. А. Ефремова, П. А. Лозовик, А. В. Сабылина, А. В. Рыжаков // Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения». – Апатиты, 2014. – Ч.2. – С. 193-197.
21. **Зобкова, М. В.** Автохтонное и аллохтонное органическое вещество в природных объектах Карелии. Моря, озера и трансграничные водосборы России, Финляндии и Эстонии / М. В. Зобкова // Лекции научных сотрудников, преподавателей и молодых ученых для вузов (по докладам Международной молодежной школы-конференции. – Петрозаводск, 2015. – С. 124-131.
22. **Зобкова, М. В.** Качественный и количественный состав автохтонного и аллохтонного органического вещества в природных водах Карелии / М. В. Зобкова, Т. А. Ефремова, А. В. Сабылина, П. А. Лозовик // Материалы научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». Ростов-на-Дону, 2015. – С. 49-54.
23. Ефремова, Т. А. Углеводы, липиды, белки и мочевины в составе автохтонного и аллохтонного органического вещества в природных водах Карелии / Т. А. Ефремова, **М. В. Зобкова**, П. А. Лозовик, А. В. Сабылина, А. В. Рыжаков // Труды Четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов». – Москва, 2015. – С. 153-154.
24. Лозовик, П. А. Совершенствование методов аналитического контроля в воде «проблематичных» компонентов / П. А. Лозовик, Н. А. Ефременко, М. Б. Зобков, **М. В. Зобкова**, Т. А. Ефремова, Н. Е. Галахина, А. В. Рыжаков, И. С. Родькина, И. Ю. Потапова // Материалы научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 38-44.
25. **Зобкова, М. В.** Соотношение автохтонного и аллохтонного органического вещества в природных водах гумидной зоны / М. В. Зобкова // Материалы 5-й Международной конференции, посвященной памяти выдающегося гидробиолога Г.Г. Винберга

- «Функционирование и динамика водных экосистем в условиях климатических изменений и антропогенных воздействий». – Санкт-Петербург, 2015. – С. 321-322.
26. **Зобкова, М. В.** Возможности оценки содержания автохтонного и аллохтонного органического вещества в природных водах с использованием их отличительных признаков / М. В. Зобкова // Материалы V Международной конференции молодых ученых «Водные ресурсы: изучение и управление (лимнологическая школа-практика)». – Петрозаводск, 2016. – С. 299-305.
 27. **Зобкова, М. В.** Органическое вещество и его компоненты в больших и малых озерах Карелии. / М. В. Зобкова, Т. А. Ефремова, П. А. Лозовик, А. В. Сабылина // V Ладужский симпозиум «Всероссийская конференция по крупным внутренним водоемам». – Санкт-Петербург, 2016. – С. 161-167.
 28. **Зобкова, М. В.** Баланс органического вещества в озерах Карелии / М. В. Зобкова, Т. А. Ефремова, П. А. Лозовик, А. В. Сабылина // Материалы I Международной конференции «Озера Евразии: проблемы и пути их решения». – Петрозаводск, 2017. – С. 358-364.
 29. **Зобкова, М. В.** Характеристика автохтонного и аллохтонного органического вещества с использованием их отличительных признаков / М. В. Зобкова // VI Всероссийский симпозиум с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». – Барнаул, 2017. – С. 97-103.
 30. Ефремова, Т. А. Лабильные компоненты органического вещества в природных водах Карелии / Т. А. Ефремова, **М. В. Зобкова**, А. В. Сабылина // Труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». – Барнаул, 2017. – С. 91-96.
 31. **Зобкова, М. В.** Содержание гумусовых веществ поверхностных вод гумидной зоны / М. В. Зобкова // Тезисы докладов и стендовых сообщений международной конференции «Пресноводные экосистемы – современные вызовы». – Иркутск, 2018. – С. 386-387.
 32. **Зобкова, М. В.** Содержание и распределение фенолсодержащих соединений в Онежском озере / М. В. Зобкова, Н. Е. Галахина // Материалы II международной конференции «Озера Евразии: проблемы и пути их решения». – Казань, 2019. – Ч2. – С. 88-93.
 33. **Леонов, А. В.** Кинетические параметры БПК, характеризующие длительные опыты с интегральными пробами воды из центрального плеса Онежского озера / А. В. Леонов, **М. В. Зобкова** // Материалы XXIII международной научной конференции (школы) по морской геологии «Геология морей и океанов». – Москва, 2019. – Т. IV. – С. 157-161.