

Р.Я. Миньковская

*Морской гидрофизический институт РАН, г. Севастополь***ОЦЕНКА ВЫНОСА ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ
РЕКАМИ В АЗОВСКОЕ МОРЕ**

Предложен способ оценки выноса хлорорганических пестицидов с речным стоком в Азовское море различной дискретности по неэквидистантным рядам наблюдений за концентрацией хлорорганических пестицидов в водной среде и стоку рек. В отличие от существующих методик вынос ядохимикатов рассчитывался по медиане, а не по среднему арифметическому значению, с учётом повторяемости их обнаружения, а также по зависимостям между стоком пестицидов и стоком воды. Сравнительный анализ результатов, полученных различными способами, и удовлетворительная сходимость расчётных и натурных данных свидетельствуют о возможности применения разработки для балансовых оценок и исследования мелко-масштабной изменчивости стока пестицидов в моря.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *анализ методик, способ оценки, вынос пестицидов в Азовское море*

Введение. Несмотря на спад производства и снижение объемов сбросов неочищенных сточных вод, в морские устья рек продолжают поступать ядохимикаты, основными источниками которых являются: речной сток, коллекторно-дренажная сеть оросительных систем, смыл с берега и атмосферные выпадения. В Азовское море, его лиманы, заливы и лагуны пестициды попадают со стоком двух больших (Дон и Кубань), 4 средних (Кальмиус, Бейсуг, Миус и Ея) и 19 малых (длиною 10 км и более) рек. В то же время многие акватории региона являются особо охраняемыми природными водными объектами. И хотя фоновая концентрация ядохимикатов снижалась, так как сократилось производство и применение хлорорганических пестицидов (ХОП), их разовые концентрации иногда составляли десятки и сотни нг/л, несмотря на то, что нормативами было предусмотрено их полное отсутствие в водных объектах рыбохозяйственного назначения [1 – 6]. Например, в устьевых водотоках наибольшая концентрация ДДТ достигала 760, ДДЭ – 335, α -ГХЦГ – 122, γ -ГХЦГ – 332 нг/л. Это приводило к ухудшению качества воды морских устьев рек, способствовало заморным явлениям. Так, например, в 1987 – 1989 гг. происходили заморы рыбы в устье р. Кубань, приуроченные к сбросам с рисовых полей сточных вод, обогащённых пестицидами [5]. Начиная с 90-х гг., содержание ДДТ и его метаболитов неоднократно достигало 10 нг/л и более; в 1992 и 1995 гг. их концентрация превышала 1000 нг/л на взморье р. Дон и в рук. Прорва р. Кубань [5].

Оценка выноса ядохимикатов всегда была проблематичной из-за эпизодичности их наблюдения (производилось 4 – 6 и менее определений в год) и обнаружения в пробах воды (в среднем повторяемость их обнаружения составляла 7 – 38 %). Следовательно, поиск оптимального решения вопроса об оценке стока пестицидов в море, как и прежде, является актуальным. Немногочисленные противоречивые литературные данные о концентрации,

© Р.Я. Миньковская, 2017

стоке воды и выносе ХОП реками не позволяют однозначно оценить современные значения их поступления в Азовское море и требуют детального анализа материалов и методов расчётов, а также уточнения значений.

Поэтому целью данной работы являлось обоснование и разработка способа более достоверной оценки стока пестицидов в Азовское море реками и его оценка в период их наибольшего загрязнения. С этой целью выполнен критический анализ наиболее распространенных методов расчёта выноса ХОП в море с речным стоком; систематизированы ряды наблюдений за концентрацией пестицидов и стоком рек, а также сделан их статистический анализ; изучена пространственно-временная изменчивость концентрации ХОП; предложен новый способ расчёта выноса пестицидов в море. Рассмотрены две группы ХОП, наблюдаемые на сети Росгидромета по программе ГНС (ОГСНК): ДДТ (с метаболитами) и изомеры ГХЦГ (α и γ).

Анализ изученности, материалов и методик. В работе использованы материалы наблюдений (3215 определений ХОП), полученные сетевыми подразделениями Госкомгидромета СССР по стандартизированным методикам (содержание ДДТ, ДДЭ, α - и γ -ГХЦГ определялось методом газожидкостной хроматографии, стандартными приборами и оборудованием в период 1980 – 1991 гг. [1 – 4]). Этот период характеризовался стабильным загрязнением речных вод ядохимикатами, их концентрация была наибольшей. После 1991 г. наблюдения стали сокращаться, не публиковались издания Государственного водного кадастра (ГВК) по морским устьям рек украинской части Азовского моря и прекратился межгосударственный обмен информацией. Низкое качество воды больших рек (Дон и Кубань) сохранялось до 2000 – 2001 гг., затем концентрация ХОП уменьшалась, но с 2006 – 2007 гг. опять начала возрастать загрязнённость поверхностных вод [5, 7]. Схема станций и створов, материалы наблюдений по которым использовались в работе, представлена на рис. 1.

Наиболее длинные ряды наблюдений были в крупных городах (Ростове-на-Дону, Азове, Темрюке). Здесь отбор проб на химический анализ осуществ-

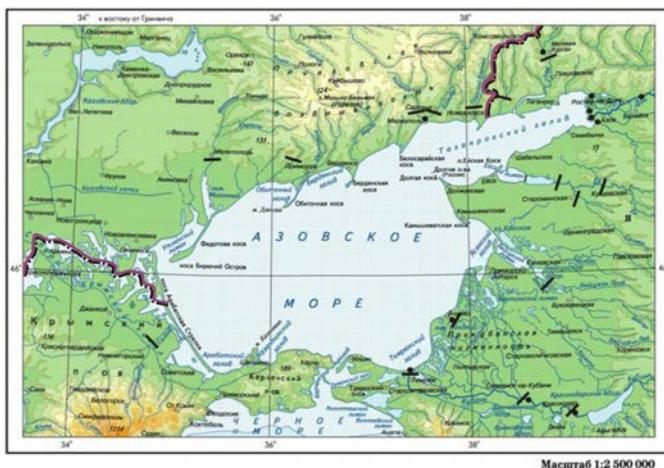


Рис. 1. Схема гидрометрических створов (—) и гидрохимических станций (●) в устьях рек Азовского моря, материалы наблюдений по которым использованы в работе.

лялся на стрежне водотока в поверхностном и придонном слоях воды (на р.Дон в 4 точках в сечениях). Менее всего были изучены малые реки бассейна (Молочная, Еланчики, Лозоватка), где выполнялись одноточечные определения. Так как средние значения и медианы концентрации ХОП в точках отбора проб воды р.Дон и его устьевых

рукавов по всему их сечению были близки, принята гипотеза о близости центров распределения концентрации ХОП в меньших водотоках. На этом основании одноточечные наблюдения на малых реках считались репрезентативными. Так как различия в длине рядов в меньшей степени сказываются на медиане [8], использование медианной величины, как центра группирования, более обосновано, что и сделано при разработке способа расчёта выноса ХОП. Малые выборочные совокупности, которыми мы располагали, не позволили с достаточной точностью определять средние годовые значения концентрации ХОП, используемые для расчёта их выноса традиционным методом [9]. Ошибки измерения ХОП существующими методами и средствами были значительными. По данным [10] нормы погрешности определения ХОП с вероятностью 95 % составляли минус 65 – 100 % в диапазоне измерений от 0,0002 до 0,001 мг/л (ДДТ и метаболиты) и от 0,00008 до 0,001 мг/л (изомеры ГХЦГ). По исследованиям загрязнённости ряда рек [9] установлено, что при неравномерном распределении ингредиента в сечении потока ошибка единичного определения концентрации ХОП в относительном выражении составляла в среднем 50 % (от 10 до 160 %). При отсутствии наблюдений за концентрацией элемента вблизи нижней границы дельты рассчитывалась возможная трансформация загрязняющих веществ на участке от имеющегося пункта наблюдений до устья водотока при средних гидрометеорологических условиях по уравнению Phelps E.B., Streeter H.W., при этом ориентировочное значение коэффициента скорости самоочищения речной воды от ХОП принималось равным 0,01, в соответствии с рекомендациями [11]. Если на рассматриваемом участке отсутствовали дополнительные источники загрязнения анализируемым элементом и в результате процессов самоочищения концентрация изменялась не более чем на 10 %, а длина участка не превышала 50 км, то концентрация ХОП у нижней границы дельты принималась по данным вышерасположенного пункта наблюдений. Осуществлявшийся контроль за содержанием пестицидов в морских устьях рек Азовского моря имел существенные недостатки, связанные с неоптимальностью пространственного, временного и компонентного разрешения параметров контроля и отсутствием комплексности наблюдений. В изданиях ГВК не приводились результаты наблюдений за содержанием пропанида и ордрама, чаще всего использовавшихся в рассматриваемом регионе. Сроки проведения наблюдений никак не увязывались со сроками обработки полей пестицидами. Таким образом, для разработки использовались неэквидистантные ряды наблюдений за содержанием ХОП. Изменение содержания пестицидов на устьевых взморьях не учитывалось при расчёте их выноса в море, так как водообмен между лиманами, лагунами и заливами (куда впадают реки) и морем не был определён.

В литературных источниках суммарный сток рек в Азовское море разными авторами оценивался в 31 – 39 км³/год, в зависимости от выбранного периода расчёта. Последняя величина представляется несколько завышенной, так как в оценки включались данные по рекам, когда их сток был незарегулированным прудами и водохранилищами; не учитывалось, что большинство малых рек в межень пересыхало по нескольку месяцев; поправки на влияние хозяйственной деятельности на параметры естественного стока,

полученные по картам, не вносились, не учитывались рекомендации существующих нормативных документов для расчёта стока неизученных рек [12]. В данной работе внесены исправления в оценку стока рек бассейна. Часть водомерных постов на малых реках была закрыта в 60 – 80-х гг. прошлого века. Ежегодные данные по стоку малых рек в замыкающих створах (или ближайших к устьевым участкам) и в рукавах принимались по [1, 2]. При отсутствии данных использовались среднееголетние значения за имеющийся период наблюдений или расчётные величины по [12]. При оценке стока малых рек учитывалось, что в Молочный, Бейсугский и Ейский лиманы поступала вода рек только в период половодья [13]. Сток всех рек бассейна, исключая Дон и Кубань, был в пределах точности определения суммарного стока (3 %) рек в Азовское море. В соответствии с [13], сток р.Дон в море определялся по створу в ст.Раздорской, а р.Кубань – в г.Краснодаре, так как вопрос о перераспределении стока по рукавам до настоящего времени недостаточно проработан. Согласно [8], погрешности измеренных расходов воды достигали $\pm 7 - 15 \%$, а погрешности расчёта годового стока были в пределах $\pm 5 - 25 \%$, в зависимости от количества измеренных расходов воды и изменчивости стока. При расчёте среднего за рассматриваемый период стока рек ошибки составляли $\pm 10 - 30 \%$ в зависимости от вариации и длины ряда.

Предшествующими авторами вынос пестицидов определялся в основном традиционным методом по [9, 14], путём умножения среднего стока воды на среднюю концентрацию. Различия состояли в выборе вида пестицидов (или их суммы), «замыкающего створа», по которому выполнялись расчёты, а также периодов расчёта. В тех случаях, когда расход воды и концентрация вещества являлись зависимыми величинами, предлагалось в формулу вводить коэффициент корреляции между ними и среднее квадратическое отклонение за расчётный период. Это делало формулу практически неприменимой из-за недостатка надёжных данных для получения таких зависимостей, коэффициенты корреляции которых, согласно [9], не превышали 0,4 – 0,5. Различие в методиках [9] и [14] заключается в том, что в [9] предлагается вынос вещества вычислять для сезонов и затем суммированием получать годовой вынос, а в [14] – считать вынос без выделения фаз водного режима рек. Но, несмотря на критику этих способов определения выноса веществ в литературе, они наиболее широко применяются в практике расчётов.

В [15] показана невозможность применения данных методик для расчёта ежегодного выноса загрязняющих веществ (ЗВ) из-за недостаточного количества наблюдений и неравномерности распределения их концентрации в пространстве и времени. Поэтому авторы предлагают годовой сток ЗВ рассчитывать методом вариационной статистики, предварительно убедившись в равнозначности и независимости результатов наблюдений за концентрацией, используя критерий Abbe. Но такой расчёт привёл к тем же результатам, что и расчёт выноса по методике [9], критикуемой авторами. Для оценки среднемесячного выноса рекомендуется использовать вероятностно-статистический метод или корреляционные зависимости выноса ЗВ (M) от стока (W) или расхода воды вида $M = af(W)^b$. При этом полученные зависимости имели высокие коэффициенты корреляции (0,80 – 0,90), а среднеквадратическая

ошибка годового выноса не превышала 10 %. Тем не менее, авторы [15] единичные определения приравнивали к среднемесячным, игнорируя приводимые данные о значительной изменчивости концентрации ЗВ внутри месяца. Вынос пестицидов они предлагали определять так же, как и нефтепродуктов, без учёта природы и источников этих ЗВ, что методически необоснованно.

Не решает проблемы и использование метода расчёта ионного стока, адаптированного к стоку ЗВ, как предлагается в [16], потому что линейная интерполяция между несколькими измерениями концентрации, предлагаемая в этой работе, не обоснована анализом натуральных данных (выполнялось 3 – 6 измерений в год). Существенная изменчивость концентрации ХОП, когда стандартное отклонение величин иногда в несколько раз больше средних значений, делает расчёт по методике [16] искусственным, не отражающим реальности.

В [17] отмечается синхронность изменчивости выноса пестицидов и стока рек. Здесь показано, что концентрация пестицидов (независимо от их растворимости) в поверхностных и русловых водах и их вынос в период половодья и паводков увеличивались. При этом доля стока рек в выносе пестицидов намного превосходила долю их концентрации, которая не превышала 10 %. Однако дальше констатации этого факта авторы не пошли и предлагают считать вынос пестицидов традиционным методом по «средневзвешенной концентрации пестицида за сутки», что требует организации учащённых наблюдений и нереально.

В методических указаниях, разработанных Гидрохимическим институтом [18, 19], предлагается оценивать вынос ЗВ либо традиционным способом, умножая среднюю концентрацию на расход воды (по формулам (2) и (4) соответственно), как и в методике [9], либо рекомендуется получить зависимость концентрации вещества (C) от стока воды (Q), $C = f(Q)$, выделить сезоны в каждом году и струи в потоке воды, с разной степенью загрязнённости, а затем рассчитывать сток веществ с помощью этой зависимости по характерным сезонам года [19]. При этом предлагается отбрасывать максимальные значения C по визуальному анализу функции $C = f(t)$, где t – время, и «по результатам визуального контроля и теоретическим соображениям» задавать варианты возможной периодичности, что вносит субъективизм и неопределённость в расчёт выноса ЗВ. Организация отбора проб воды в рассматриваемом регионе не отвечает требованиям методики [19], из-за отсутствия зависимостей $C = f(Q)$, затруднения при выделении гидрологических сезонов в условиях зарегулированного водохранилищами стока рек и ограниченного числа наблюдений как в году, так и в сечении потока.

Поступление ХОП с речным стоком за отдельные годы, рассчитанное по [9], приводится в изданиях ГВК, ежегодниках качества речных и морских вод. В них за среднюю концентрацию принимались как средние взвешенные (по всем рукавам в дельтах), так и средние арифметические значения в г. Ростове-на-Дону или х. Тиховском. Иногда при расчёте средней концентрации не учитывались её экстремальные значения. В более ранние годы (1975 – 1979 гг.) вынос ХОП в море рассчитывался как сумма выноса отдельными рукавами. Такой разноплановый подход при оценке стока веществ способствовал неоднородности рядов по концентрации и выносу ХОП в официальных изданиях ГВК [1 – 3, 20].

При использовании для расчёта выноса значений концентрации у нижних границ дельт обычно не учитывали особенности пространственного распределения ХОП в устьях рукавов, что допустимо только при однородном распределении концентрации в пространстве, в противном случае для определения выноса необходимо учитывать сток каждого рукава. Также не учитывалось, что в рукавах перенос веществ мог быть разнонаправленным.

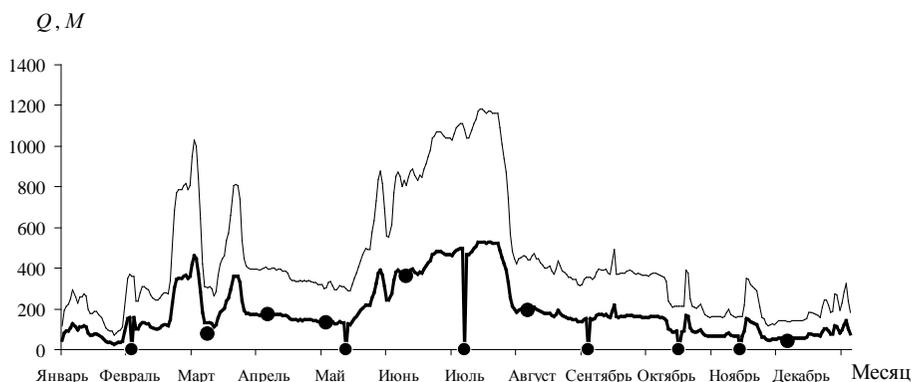
Таким образом, главным затруднением при использовании различных методов оценки выноса ХОП являлись: эпизодичность наблюдений и обнаружения веществ в пробах; крайняя асимметрия рядов распределения концентрации [21]; объединение в один статистический ряд разнородных статистических совокупностей (когда загрязнение воды ХОП отмечалось и когда этого явления не было, т.е. сток веществ был равен нулю) для расчёта средней концентрации в сечении потока и стока веществ [22]. Поэтому точность определения стока веществ в расчётных створах была низкой (30 – 50 %), а при недостатке данных натуральных наблюдений – ещё ниже.

Расчёт выноса пестицидов в Азовское море по натурным данным. Исследование изменчивости концентрации ХОП в сечениях устьевых водотоков показало, что пространственная неоднородность, отмечаемая различными авторами, иногда являлась результатом некорректного анализа материалов наблюдений, обусловленного несинхронностью отбора проб; сравнением средних арифметических значений неэквидистантных рядов, а также в фоновом створе и створе, расположенном вблизи источника загрязнения; неробастностью среднего арифметического значения при оценке центра коротких рядов с асимметричным распределением; сравнением разных химических соединений, объединённых общим названием. Все это приводило к сомнительным выводам о распределении ХОП в морских устьях рек и являлось неверной основой для расчёта их выноса в море. При использовании в качестве оценки концентрации ХОП медианы на устьевых участках рассматриваемых рек преобладала пространственная однородность, так как в устьевых рукавах не было крупных источников загрязнения. Они были расположены выше по течению и в устьевые водотоки, лиманы, заливы или море ХОП поступали транзитом. Установлено, что для большинства рек в период их наибольшей загрязнённости (1980 – 1991 гг.) значимые тенденции концентрации ХОП отсутствовали. Средние многолетние и экстремальные значения концентрации и медианы ХОП представлены в табл.1.

После зарегулирования стока рек водохранилищами и прудами, их суммарный сток в вершины морских устьев рек уменьшился примерно на 30 % и составлял, в среднем в рассматриваемое десятилетие, $32,7 \text{ км}^3$ в год, что на 5 % меньше среднего многолетнего значения стока рек за последний 40-летний период. На долю стока р.Дон и р.Кубань приходилось 96 % суммарного стока рек [2 – 3]. Водоносность рек была близка к норме, но сток р.Дон уменьшался на $21 \text{ м}^3/\text{с}$ в год, а р.Кубань, наоборот, увеличивался на $11 \text{ м}^3/\text{с}$ в год. Однако тенденции не были значимы на уровне 90 %. Сток малых рек также имел разнонаправленные тенденции.

Для уточнения, вынос ХОП с речным стоком в море (M , т) рассчитывался по формуле, предложенной в работе авторов [22]:

$$M = 10^{-3} pWC_{\text{Me}}, \quad (1)$$



Р и с . 2 . Расход воды (—), м³/с, расчётный (—) и измеренный (●) расход ХОП, г/сут, р.Кубань (х.Тиховский) в 1987 г.

Установлено, что вклад изменчивости концентрации ХОП в изменчивость их выноса в море составлял 10 % для α -, γ -ГХЦГ и 15 – 20 % – для ДДТ и ДДЭ. Так как пестициды поступали в водотоки в основном в период половодья и паводков, чем больше был смыл с территории и сброс из оросительных систем, тем больше был их вынос, поэтому коэффициенты корреляции между расходом воды и ХОП были выше, чем для других ЗВ. Однако этот вывод не является универсальным. При необнаружении в пробах ХОП их вынос приравнивался нулю. На рис.2 показан пример расчёта ежедневного выноса γ -ГХЦГ р.Кубань у х.Тиховского в 1987 г., свидетельствующий о хорошей сходимости измеренных и расчётных величин. Средняя ошибка расчёта речного выноса ХОП в Азовское море составляла ± 20 г/сут, вероятная (68 %) ± 30 г/сут при среднесуточном выносе γ -ГХЦГ, равном 191 г.

Такой способ расчёта выноса пестицидов (для большей дискретности) был бы достаточно точным, если бы в каждые сутки отмечалась отличная от нуля концентрация ХОП. Однако повторяемость их обнаружения мала, поэтому её надо учитывать при расчёте стока веществ за рассматриваемый период. В противном случае оценка может быть необъективной.

Сток ХОП за год можно рассчитать по ежесуточному выносу ХОП (2) по формуле

$$M_{год} = p \cdot 10^{-3} \sum_{i=1}^{n=365} M_i, \quad (3)$$

где $M_{год}$, M_i – вынос ХОП за год (кг) и за сутки (г); p – повторяемость наличия ЗВ в пробах в долях от единицы в рассматриваемый период (эмпирическая вероятность обнаружения ХОП); i , n – первый и последний дни года. Средний многолетний вынос ХОП можно оценить приближённо по среднему многолетнему суточному стоку ХОП, умноженному на повторяемость их обнаружения и на количество дней в году или по формуле (1).

Для оценки достоверности расчётов повторяемости обнаружения ХОП использовался метод статистических испытаний (генерация случайных чисел, имевших такое же распределение, как и исходный ряд). Оказалось, что повторяемость обнаружения ХОП, рассчитанная по укороченному ряду и по ряду, равному количеству дней в году (при сохранении закона распределения),

Т а б л и ц а 2. Средний годовой вынос ХОП (кг) р.Кубань (х.Тиховский) за 1980 – 1991 гг.

пестицид	по (1)	допустимая ошибка	по (2)	отклоне- ние, %	по [9]	отклоне- ние, %
α-ГХЦГ	22,4	0,03	20,3	– 9	29,4	31
γ-ГХЦГ	10,7	0,02	9,67	– 10	19,6	83
ДДТ	117	0,58	146	24	137	17
ДДЭ	20,5	0,07	20,2	– 1	29,3	43

отличается на $\pm 5\%$. Анализ повторяемости внутригодовых значений показал, что её ежегодная величина близка к многолетней: среднее отклонение для пестицидов составляло $\pm 10 - 15\%$, максимальное отклонение не превышало $\pm 25\%$. Средняя погрешность расчёта повторяемости по коротким рядам несущественно отражалась на значении выноса ХОП (в пределах $\pm 10\%$). Поэтому расчёт эмпирической повторяемости выполнялся по фактическим рядам наблюдений.

Сравнение результатов расчёта выноса различных ХОП по натурным данным тремя рассмотренными способами представлено в табл.2.

Из неё очевидна хорошая сходимость результатов, полученных по формулам (2) – (3), с результатами расчёта по медиане и повторяемости (1): расхождение достигало $10 - 24\%$. Расхождения с результатами, полученными традиционным методом расчёта [9], были больше ($17 - 83\%$). Для выяснения, какой результат расчёта более достоверный, также использовался метод статистических испытаний. Из исходных рядов наблюдений за концентрацией различных ХОП генерировались новые совокупности, с близкими к исходным типами распределений (дискретное биномиальное распределение, модельное распределение и др.). Для полученных новых рядов, длиной 365 (366) определений, рассчитывался вынос ХОП описанными тремя методами. За базовый принимался непосредственный расчёт ежесуточного выноса по [9] для генерированного ряда (от этого значения рассчитывались отклонения). Сравнение полученных результатов представлено в табл.3 на примере р.Кубань.

Предлагаемые методы расчёта по (1) и (3) хорошо согласуются с базовым, не только для удлинённого генерированного ряда (табл.3), но и при расчёте выноса по фактическим рядам (табл.2). Расчёт по фактическим рядам (то есть по эпизодически определённым концентрациям ХОП) традиционным методом [9] давал наибольшие отклонения от базового из-за индетер-

Т а б л и ц а 3. Расчёт выноса α-ГХЦГ р.Кубань (х.Тиховский) за 1987 г. (кг/год).

по [9]	отклонение, %	по (1)	отклонение, %	по (3)	отклонение, %
по генерированному ряду					
37,1		37,2	0,3	37,5	1,1
по фактическому ряду					
46,8	26,4	41,0	10,5	40,2	8,4

минированности гидрохимической информации, низкой точности определений, пропусков сроков отбора проб, недостаточной пространственно-временной освещённости данными, несинхронности отбора проб и измерения расхода воды [21]. Следовательно, предлагаемый способ расчёта выноса ХОП по ежедневным расходам воды может быть использован в практике оценок и прогнозов. Упрощённый вариант расчёта, с учётом медианы концентрации и повторяемости обнаружения вещества в пробе по (1), позволяет более точно оценивать вынос пестицидов за многолетний период для балансовых оценок.

Рассмотренными способами по [9] и по (1) рассчитан вынос ХОП в Азовское море за период 1980 – 1991 гг. Так как распределение рядов концентрации ХОП во всех рассматриваемых водотоках асимметричное и повторяемость обнаружения ХОП небольшая, различия между значениями выноса ХОП, полученными традиционными методами и с учётом повторяемости загрязнения, были существенными. Для различных устьев рек Азовского моря значения выноса ХОП, рассчитанные по медиане и повторяемости, были в 2 – 4 раза меньше рассчитанного традиционным способом по [9]. Только значения выноса α -ГХЦГ и ДДЭ р.Кубань практически совпадали. Суммарный вынос пестицидов в Азовское море за 1980 – 1991 гг. составлял в среднем 397 кг в год, что в 2,4 раза меньше выноса, полученного по [9]. В основном, с речным стоком в Азовское море поступали ДДТ и γ -ГХЦГ. По сравнению с предыдущим десятилетним периодом (по литературным данным) вынос α - и γ -ГХЦГ р.Дон уменьшился в 20 – 10 раз соответственно. Учитывая, что доля стока ХОП р.Дон в общем выносе этих элементов составляла 80 – 85 %, можно предположить, что произошло уменьшение суммарного выноса пестицидов в море по сравнению с предшествующим периодом.

В настоящее время по исследованиям авторов работ [5] с 2008 г. пестициды в низовьях р.Дон практически не обнаруживались. Но в воде р.Кубань в 1997 – 1998 и 2007 – 2008 гг. были зафиксированы γ -ГХЦГ, ДДТ, ДДЭ, рогор, метафос и диметоат.

Уточнение методики оценки выноса ХОП (и других загрязняющих веществ) может быть выполнено при проведении исследований в период половодья и паводков, т.к. в настоящее время эти фазы водного режима недостаточно освещены гидрохимическими наблюдениями. Для более точных оценок отбор проб должен осуществляться синхронно с измерением расхода воды. Используя предложенные в работе способы оценки выноса ХОП, можно определять ежемесячный вынос веществ, аналогично стоку наносов, а также включить результаты расчётов в официальные издания Государственного водного кадастра.

Заключение. Для корректного анализа коротких неэквидистантных рядов концентрации ХОП, с выраженной асимметрией распределения, более обоснованно в качестве центра группирования использовать медиану, как более робастную характеристику.

Оценка вклада изменчивости концентрации различных ХОП в изменчивость их выноса в море свидетельствует о преобладающей роли стока воды в величине выноса пестицидов, а, следовательно, о принципиальной воз-

возможности использования стока воды для оценки стока веществ различной дискретности (даже при пропусках в определении концентрации) и в качестве предиктора при прогнозных оценках.

Выполненные расчёты показали, что оценка среднего за многолетний период выноса, определенного по ежедневным расходам воды, эпизодическим данным о концентрации ХОП и повторяемости их обнаружения, более достоверна, чем расчёт выноса по среднему стоку воды и средней концентрации за рассматриваемый период по традиционным методикам.

Уточненные с учётом медианы и повторяемости обнаружения значения среднего многолетнего выноса ХОП реками на границе река – (лиман, залив) море за 1980 – 1991 гг. меньше величин, рассчитанных традиционным способом (в 1,3 – 5 раз). Уточнённый суммарный сток ХОП в море составил около 0,4 т/год, что в 2,4 раза меньше рассчитанного по [9].

Вклад малых рек в загрязнение Азовского моря пестицидами пропорционален их стоку и не превышает точности определения выноса ХОП (2–4 %), поэтому для ориентировочной оценки приходной составляющей баланса ХОП Азовского моря достаточно оценить вынос ХОП у нижних границ дельт рек Дон и Кубань и увеличить его на 3 %.

На примере выноса ХОП р.Кубань показана возможность оценки достоверности результатов расчёта при недостатке эмпирического материала и обоснования выбора метода расчёта различных характеристик на основе метода статистических испытаний.

Для балансовых оценок предполагается использовать упрощенный метод расчёта выноса ХОП, с учётом медианы и повторяемости их обнаружения в пробах, который даёт более точные результаты, чем его оценка по средним значениям концентрации и стока за расчётный период.

Сложившаяся сеть гидрохимических наблюдений в устьях рек не оптимальна для оценки поступления растворённых химических веществ в Азовское море. Для её оптимизации требуются детальные познания природы морских устьев рек в физико-химическом, геохимическом и географическом аспектах и разработка на основе этого специальной методики оптимизации для различного типа устьев с учётом решаемых наукой и практикой задач, особенностей режима и экономическими возможностями заинтересованных организаций и ведомств.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0827-2014-0010 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей на основе современных методов контроля состояния морской среды и гридтехнологий».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о качестве поверхностных вод суши.* – Ростов-на-Дону: ГХМ, 1980 – 1991 гг. – т.1 (30), вып.1, 3, 3*, 12 т.
2. *Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши.* – Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1980 – 1991 гг. – т.1, вып.1, 3, т.II, вып.3, 24 т.
3. *Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о режиме и качестве вод*

- морей и морских устьев рек.– Севастополь: СО ГОИН, 1987 – 1991 гг.– т.13, ч.2 (Устья рек Дона и Кубани), 10 т.
4. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши.*– Л.: Гидрометеиздат, 1977.– 542 с.
 5. *Рябинин А.И., Шибаева С.А.* Современный гидрохимический режим и загрязнение Азовского моря.– К.: Феникс, 2012.– 424 с.
 6. *Миньковская Р.Я., Симов В.Г., Демидов А.Н.* Динамика загрязнённости в устьях рек. Азовское море / Атлас охраны природы Черного и Азовского морей.– СПб.: ГУНиО МО РФ, 2006.– С.227-228.
 7. *Никаноров А.М., Хоружая Т.А.* Качество воды в водных объектах юга России со стабильно высоким уровнем химического загрязнения // География и природные ресурсы.– 2012.– № 2.– С.40-45.
 8. *Рождественский А.В., Ежов А.В., Сахарюк А.В.* Оценка точности гидрологических расчетов.– Л.: Гидрометеиздат, 1990.– 280 с.
 9. *Временные методические рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ, пестицидов и микроэлементов речным стоком.*– М.: Гидрометеиздат, 1983.– 32 с.
 10. *ГОСТ 27384-87.* Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. Введ. 01.01.1988.– М.: Изд-во стандартов, 1998.– 15 с.
 11. *РД 52.24.627-2007.* Рекомендации. Усовершенствованные методы прогностических расчетов распространения по речной сети зон высокозагрязненных вод с учетом форм миграции наиболее опасных загрязняющих веществ.– Р-н-Д: ГУ ГХИ Роскомгидромета, 2007.– 180 с.
 12. *СНиП 2.01.14-83.* Определение расчетных гидрологических характеристик.– М.: Стройиздат, 1985.– 40 с.
 13. *Симов В.Г.* Гидрология устьев рек Азовского моря.– М.: Гидрометеиздат, 1989.– 328 с.
 14. *Методические рекомендации по обоснованию системы наблюдений и расчету выноса с речным стоком нефтепродуктов.*– Л.: Гидрометеиздат, 1990.– 20 с.
 15. *Вопросы исследования и прогнозирования загрязненности рек / Тарасов М.Н., Клименко О.А., Семенов А.Д. и др.* ГХМ.– 1977.– т.LXVII.– 114 с.
 16. *Симов В.Г.* Метод расчета выноса загрязняющих веществ реками в приемный водоем // Деп. в ГНТБ Украины 04.11.1996, №2165-Ук96.– 13 с.
 17. *Вынос гексахлорциклогексана водами поверхностного стока в период весеннего половодья с водосборов различных физико-географических зон / Короткова Л.Г., Демченко А.С. Тарасов М.Н., Золотарева В.С. // ГХМ.– 1986.– т.13.– С.115-126.*
 18. *РД 52.24.508-96.* Методические указания. Организация и функционирование подсистемы мониторинга состояния трансграничных поверхностных вод суши. – СПб.: Гидрометеиздат, 1999.– 32 с.
 19. *РД 52.24.748-2010.* Руководящий документ. Усовершенствованная методика определения выноса (переноса) загрязняющих веществ с речным стоком.– Р-н-Д: ГУ ГХИ Роскомгидромета, 2010.– 72 с.
 20. *Качество поверхностных вод Российской Федерации. Ежегодник.*– Ростов-на-Дону, НОК, 2008-2013 гг.
 21. *Миньковская Р.Я.* Оценка выноса нефтяных углеводородов речными водами // Диагноз состояния среды прибрежной и шельфовых зон Черного моря.– Сева-

стополь: МГИ НАНУ, 1997.– С.82-92.

22. *Миньковская Р.Я., Демидов А.Н.* Поступление цинка и меди в Черное и Азовское моря со стоком рек // Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря.– Севастополь: МГИ НАНУ, 1997.– С.110-111.
23. *Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д.* Прикладная статистика. Исследование зависимостей.– М.: Финансы и статистика, 1985.– 488 с.

Материал поступил в редакцию 25.01.2017 г.
После доработки 20.02.2017 г.

R. Ya. Min'kovskaya

ASSESSMENT POLLUTION EXPORT OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES BY THE RIVERS TO THE SEA OF AZOV

A method for assessment of pollution export of organochlorine pesticides with river drain to the Sea of Azov is offered with various discretization on nonequidistant series of observations of organochlorine pesticides concentration in the water and drain of the rivers. Unlike in the existing techniques, toxic chemicals were calculated on a median, not an arithmetic average, taking into account repeatability of their detection, and also on dependences between drainage of pesticides and water drainage. Comparative analysis of the results obtained in different ways, and satisfactory convergence of calculated and field data testify the possibility of application of the method for balance assessment and research of small-scale variability of drain of pesticides to the seas.

KEYWORDS: analysis of the techniques, method of assessment, export of pesticides to the Sea of Azov