

## СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ В РЕКЕ СЕВЕРНАЯ ДВИНА (АРХАНГЕЛЬСК)

Е. Ю. Яковлев, С. В. Дружинин, А. С. Дружинина, С. Б. Зыков  
Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н. В. Лаверова Уральского отделения РАН  
(Архангельск, Российская Федерация)

Н. Л. Иванченко  
Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н. В. Лаверова Уральского отделения РАН, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова (Архангельск, Российская Федерация)

Статья поступила в редакцию 23 августа 2022 г.

*Проведен анализ сезонной динамики содержания тяжелых металлов в воде участка Северной Двины, расположенного у Архангельска. Определено, что сезонный характер распределения металлов различается для большинства элементов. Отмечаются более высокие содержания Fe, Sr, Al, Ni, Zn и Cr в водах Северной Двины относительно среднемировых значений концентраций. Оценка качества речной воды с помощью индексов HMEI, HMPL, HMTL, HI и CR установила уровни загрязнений металлами от низких до серьезных. Выявлена сезонная динамика значений pH и минерализации.*

**Ключевые слова:** *тяжелые металлы, физико-химические параметры, индексы загрязнения воды, индексы риска, изотопы урана, река Северная Двина.*

### Введение

Загрязнение тяжелыми металлами — одна из основных современных причин ухудшения качества природных вод, поэтому большое значение имеет мониторинг содержания токсичных металлов в реках и озерах [1; 2]. Металлы способны к активной миграции, трансформации и биоаккумуляции, вследствие чего наличие тяжелых металлов в окружающей среде приводит к ряду неблагоприятных воздействий, а именно к возникновению проблем со здоровьем и смертностью, а также с нарушением пищевых цепей [2].

Сезонная динамика концентраций металлов в реках определяется влиянием многочисленных факторов, определяющих поступление, содержание и пространственно-временное распределение элементов, которое индивидуально для каждой речной экосистемы и зависит от характера водосбора, гидрологического и гидрохимического режимов [3]. На

аккумуляцию, рассеивание и трансформацию форм миграции и нахождения металлов в природных водах большое влияние оказывают физико-химические факторы, а именно температура, pH, окислительно-восстановительный потенциал, химический состав и тип вод [4]. Проблема загрязнения тяжелыми металлами водоемов и водотоков особенно остро стоит в северных регионах России [5].

Северная Двина представляет собой одну из крупнейших рек европейского Севера России, а ее бассейн является одним из самых урбанизированных в данном регионе [6]. На территории бассейна реки расположены четыре субъекта Федерации: Архангельская, Вологодская области и Республика Коми, а также частично Кировская область [7]. Устье Северной Двины расположено в Архангельской области.

Бассейн Северной Двины находится в зоне избыточного увлажнения [8]. Водный режим реки характеризуется высоким весенним половодьем, низкой летней меженью и летне-осенними паводками, сменяющимися низкими уровнями зимой [6;

9]. Сообщается, что объем стока весеннего половодья достигает 50% годового стока, что связано с продолжительным накоплением осадков в виде снега в зимний период и дальнейшим интенсивным весенним таянием [6]. Продолжительность весеннего половодья составляет до 35—40 дней из-за медленного таяния снегов таежной зоны и «буферных» свойств болот [7]. В связи со специфическими климатическими условиями для данного региона характерна повышенная уязвимость [2]. Так, в летний период активно проходят химические и биохимические процессы, однако в зимнее время года они замедляются. В связи с этим водной экосистеме Северной Двины требуется больше времени для самоочищения и восстановления после ослабления антропогенного воздействия [2].

Основным пользователем водных ресурсов Северной Двины является Архангельская агропромышленная агломерация, включающая в себя города Архангельск, Новодвинск, Северодвинск и прилегающие населенные пункты с комплексами предприятий. Значительное влияние на качество природных вод Северной Двины оказывают центр судостроения в Северодвинске, Архангельская и Северодвинские ТЭЦ, Котласский, Архангельский и Соломбальский целлюлозно-бумажные комбинаты и др. Многие годы верхнее течение реки загрязнено сточными водами предприятий городов Великий Устюг, Красавино, Котлас, льяльными водами судов речного флота и водами притоков Сухоны и Вычегды [2]. Сбросы недостаточно очищенных сточных вод предприятий и коммунального хозяйства — главная причина загрязнения Северной Двины тяжелыми металлами [7].

В связи с особенностями формирования водного режима Северной Двины и повышенным антропогенным влиянием на нее актуальным остается вопрос оценки качества воды в реке и сезонной изменчивости параметров загрязнения. Целью настоящей работы является оценка сезонной динамики загрязнения тяжелыми металлами Северной Двины.

### Материалы и методы

Район исследования расположен на Северной Двине, пункт отбора воды находится в Архангельске (64,521 778° с. ш., 40,561 342° в. д.). Пробы поверхностной воды отбирались ежедневно во время отлива с 23 января 2020 г. по 23 января 2021 г.

Измерения показателей рН и минерализации проводили непосредственно в пункте отбора воды портативным рН-метром HI 9126 (США, фирма «Hanna Instruments») и кондуктометром МАРК-603/1 (Россия, ВЗОР) соответственно.

Для анализа металлов (Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, V, As, Sr, Mg, Fe) воду фильтровали через мембранный фильтр (размер пор — 0,45 мкм) в одноразовые пробирки объемом 50 мл из полимерного материала. Далее для консервации добавляли концентрированную соляную кислоту до рН < 2. Определение концентраций металлов в про-

бах воды выполнялось по методике [10] с использованием атомно-абсорбционного спектрометра «Shimadzu AA-7000» (Япония, фирма «Shimadzu») с пламенным и электротермическим атомизаторами. Относительная погрешность метода: Mg — 11%, Ni — 14%, Mn, Sr — 15%, Cd — 16%, Zn — 20%, Fe — 22%, Cu — 24%, V — 25%, Ba — 29%, Al, As, Co, Cr, Pb — 30%. Качество анализа обеспечивалось тремя параллельными определениями и калибровкой атомно-адсорбционного спектрометра.

Индекс *HMEI* дает информацию о качестве воды по отношению к металлам [11] и рассчитывается по формуле

$$HMEI = \sum_{i=1}^n \frac{HM_{Conc}}{HM_{MPC}}, \quad (1)$$

где  $HM_{Conc}$  — содержание металла в воде;  $HM_{MPC}$  — ПДК металла.

В узкой классификации при значении *HMEI* < 1,0 вода пригодна для бытового использования, при *HMEI* > 1,0 непригодна. Также используется более широкая классификация: менее 0,3 — очень чистая вода, 0,3—1,0 — чистая вода, 1,0—2,0 — слегка загрязненная, 2,0—4,0 — умеренно загрязненная, 4,0—6,0 — сильно загрязненная, более 6,0 — серьезно загрязненная вода.

Индекс загрязнения тяжелыми металлами *HMPI* учитывает совокупное влияние отдельных металлов на качество воды [12] и рассчитывается по формуле

$$HMPI = \frac{\sum_{i=1}^n (Q_i W_i)}{\sum_{i=1}^n W_i}, \quad (2)$$

где  $Q_i$  — субиндекс *i*-го параметра металлов;  $W_i$  — удельный вес *i*-го параметра, отражающий его относительную важность; *n* — количество рассматриваемых параметров.

$Q_i$  рассчитывается по формуле

$$Q_i = 100 \frac{C_i}{S_i}, \quad (3)$$

где  $C_i$  — концентрация металла, мкг/л;  $S_i$  — максимально допустимое стандартное значение металла согласно рекомендации Всемирной организации здравоохранения по качеству питьевой воды [13] (табл. 1).

$W_i$  рассчитывается по формуле

$$W_i = \frac{k}{S_i}, \quad (4)$$

где *k* — константа пропорциональности, равная 1.

Критическое значение индекса *HMPI* для питьевой воды составляет 100, однако используется модифицированная шкала: низкий уровень (*HMPI* < 15), средний уровень (*HMPI* = 15—30) и высокий уровень (*HMPI* > 30) [14].

**Таблица 1. Значения параметров металлов для расчета индексов загрязнения вод и риска для здоровья человека**

Элемент	$C_p$ , мкг/л	$HIS_i$	$K_p$	$RfD_{ing}$	$RfD_{derm}$	SF, мг/л
Al	200	685	$1 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,07	—
Cr	50	895	$2 \cdot 10^{-3}$	3	0,08	0,5
Mn	500	797	$1 \cdot 10^{-3}$	24	0,96	—
Fe	300	0	$1 \cdot 10^{-3}$	700	140	—
Co	100	1011	$4 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,06	—
Ni	20	993	$2 \cdot 10^{-4}$	20	0,8	1,7
Zn	3000	913	$6 \cdot 10^{-4}$	300	60	—
V	—	648	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,01	—
As	10	1676	$1 \cdot 10^{-3}$	0,3	0,12	1,5
Cu	2000	805	$1 \cdot 10^{-3}$	40	8	—
Sr	—	0	$1 \cdot 10^{-3}$	600	120	—
Cd	3	1318	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,03	15
Pb	10	1531	$1 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,42	0,0085
Mg	—	0	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
Ba	700	653	$1 \cdot 10^{-4}$	70	14	—

**Примечание.**  $K_p$  — коэффициент прилипания к коже.

Индекс токсичности металлов HMTL рассчитывается по формуле

$$HMTL = \sum_{i=1}^n C_i HIS_i, \quad (5)$$

где  $C_i$  — содержание металлов в воде, мг/л;  $HIS_i$  — суммарный балл опасности (см. табл. 1) [11].

Согласно классификации 0—100 — низкая токсичность, 100—300 — умеренная токсичность, 300—500 — высокая токсичность, 500—1000 — очень высокая токсичность, выше 1000 — чрезвычайно высокая токсичность.

Неканцерогенный риск для здоровья населения  $HI_{ing}$ ,  $HI_{derm}$  определялся для путей потребления воды в качестве питьевой и воздействия металлов через кожу [15]. Хроническое суточное поступление ADD рассчитывается по формулам

$$ADD_{ing} = \frac{C_i \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}, \quad (6)$$

$$ADD_{derm} = \frac{C_i \cdot SA \cdot K_p \cdot ET \cdot EF \cdot ED \cdot CF}{BW \cdot AT}, \quad (7)$$

где  $ADD_{ing}$  и  $ADD_{derm}$ , мкг/(кг·день) — средние суточные дозы при проглатывании и абсорбции воды

через кожу;  $C_i$  — концентрация металла, мкг/л; IR — объемный расход питьевой воды (2 л/день); EF — количество дней воздействия в году (350 дней); ED — продолжительность воздействия (30 лет); BW — масса тела (70 кг); AT — количество дней в период ED (10 950 дней); SA — открытая площадь кожи (18 000 см<sup>2</sup>);  $K_p$  — коэффициент прилипания к коже (см. табл. 1); ET — время воздействия (0,58 ч/сут), CF — коэффициент пересчета (0,001) [15].

Коэффициенты опасности рассчитываются по формулам:

$$HQ_{ing} = \frac{ADD_{ing}}{RfD_{ing}},$$

$$HQ_{derm} = \frac{ADD_{derm}}{RfD_{derm}},$$

где  $RfD_{ing}$  и  $RfD_{derm}$  — пероральные и кожные эталонные дозы, мкг/(кг·день) (см. табл. 1);  $HQ_{ing}$  и  $HQ_{derm}$  — коэффициенты опасности при проглатывании и при воздействии через кожу.

Индекс HI показывает потенциальный неканцерогенный риск для здоровья населения и рассчитывается по формулам:

$$HI_{ing} = \sum_{i=0}^n HQ_{ing},$$

$$HI_{derm} = \sum_{i=0}^n HQ_{derm},$$

$$HI = HI_{ing} + HI_{derm}.$$

При пороговом значении HI, равном 1, высока возможность неканцерогенного риска для здоровья населения.

Канцерогенный риск для здоровья населения CR в течение жизни возникает при воздействии группы металлов Cr, Ni, Cd, As, Pb [15]. Индекс рассчитывается по формулам:

$$CR_{ing} = ADD_{ing} SF,$$

$$CR_{derm} = ADD_{derm} SF,$$

$$CR = CR_{ing} + CR_{derm},$$

где SF — коэффициент, мг/(л·день) (см. табл. 1).

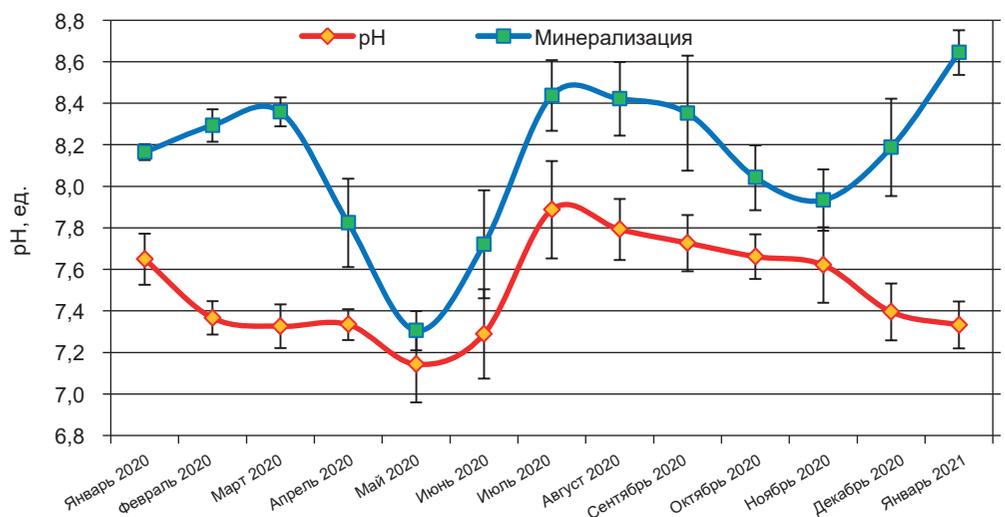


Рис. 1. Среднемесячные физико-химические показатели воды Северной Двины. Погрешность рассчитана в виде стандартного отклонения  
 Fig. 1. Average monthly physical and chemical indicators of the water in the Northern Dvina River. The error is calculated as a standard deviation

Допустимый диапазон общего индекса  $\Sigma CR$  составляет от  $1,0 \cdot 10^{-6}$  до  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , а значения более  $10^{-4}$  указывают на высокий риск развития рака.

Для уранизотопного анализа проводили отбор воды в пластиковые канистры объемом 25 л, подкисляли до pH = 4, и далее из воды на активированный уголь осаждался уран, который отфильтровывался. Определение урана проводили по методике [16]. В результате радиохимической подготовки изотопы урана в виде тонкой пленки осаждались на стальную подложку. Подложку помещали в спектрометр «Прогресс-альфа» (Россия, НПП «Доза») и полупроводниковый альфа-спектрометр МУЛЬТИРАД-АС (Россия, НТЦ «Амплитуда»). Обнаружение и расчет объема активности относительно введенного трасера U-232 — в программе «Прогресс 5.10».

### Результаты и обсуждение

Среднемесячные значения физико-химических показателей воды на участке Северной Двины, расположенном у Архангельска, представлены на рис. 1. Минерализация воды варьируется в интервале 39,2—203,5 мг/л (среднегодовое значение 131,7 мг/л). Минимальные значения содержания наблюдались с 11 по 25 мая, что связано с внесением больших объемов талых вод в период весеннего половодья. Пониженные значения минерализации отмечаются и осенью (в ноябре), что, вероятно, связано с паводками. Наибольшие значения минерализации выявлены в более засушливый летний период, а также в наиболее холодные месяцы. По литературным данным, средняя минерализация в бассейне Северной Двины составляет 203 мг/л [7], что близко к максимальным значениям в настоящем исследовании.

Значения pH находятся на уровне 6,77—8,20 ед., среднегодовое значение pH — 7,50 ед. В целом

распределение значений pH имеет сходство с динамикой содержания солей в воде за исключением зимних месяцев. Ранее также было отмечено, что воды дельты Северной Двины имеют слабощелочные свойства (до 8,12 ед.) за исключением прохождения пика весеннего половодья (7,63 ед.). В этот период значения водородного показателя уменьшаются до значений, соответствующих нейтральной реакции [6].

На рис. 2 и 3 представлены среднемесячные данные по сезонной динамике содержания металлов в воде изучаемого участка. В табл. 2 представлены результаты по диапазонам концентраций и среднегодовым содержаниям элементов в исследуемой реке. При рассмотрении сезонной динамики концентраций металлов в воде можно отметить, что такие металлы, как Mg, Sr и Ba, имеют схожее с минерализацией распределение содержания. Так, наблюдается ярко выраженный минимум концентраций элементов (до 2,87 мг/л Mg, 115 мкг/л Sr и 15 мкг/л Ba) с 9 мая по 4 июня, а также в середине ноября. Наибольшие концентрации этих элементов (до 12,7 мг/л Mg, 571 мкг/л Sr и 56,3 мкг/л Ba) также выявлены в январе 2021 г. в период зимней межени с малым уровнем воды.

Наблюдаемый резкий скачок (до 17 мкг/л) и нестабильный характер концентраций Sr после середины мая, вероятно, также связан с периодом весеннего половодья. Максимальные содержания Sr в реках могут наблюдаться и в осенний период, например, в Свияге [3]. В настоящем исследовании содержание Fe максимально в середине апреля (до 1,59 мг/л), минимальные значения (до 0,05 мг/л) определены к концу июля — началу августа. Так, исследования сезонной динамики концентраций Fe в Свияге показали увеличение содержания Fe в августе и снижение в ноябре [3].

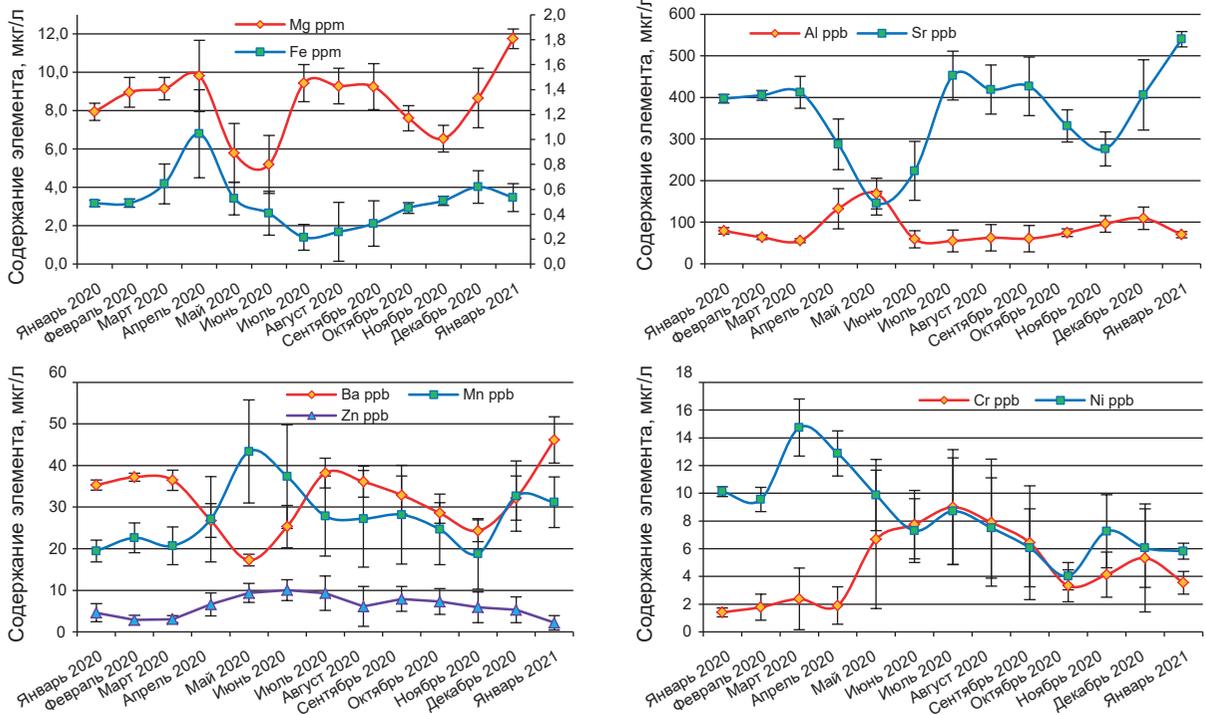


Рис. 2. Динамика среднемесячного содержания Mg, Fe, Al, Sr, Ba, Mn, Cr, Ni в воде Северной Двины. Погрешность рассчитана в виде стандартного отклонения  
 Fig. 2. Dynamics of average monthly Mg, Fe, Al, Sr, Ba, Mn, Cr, Ni content in the water of the Northern Dvina River. The error was calculated as a standard deviation

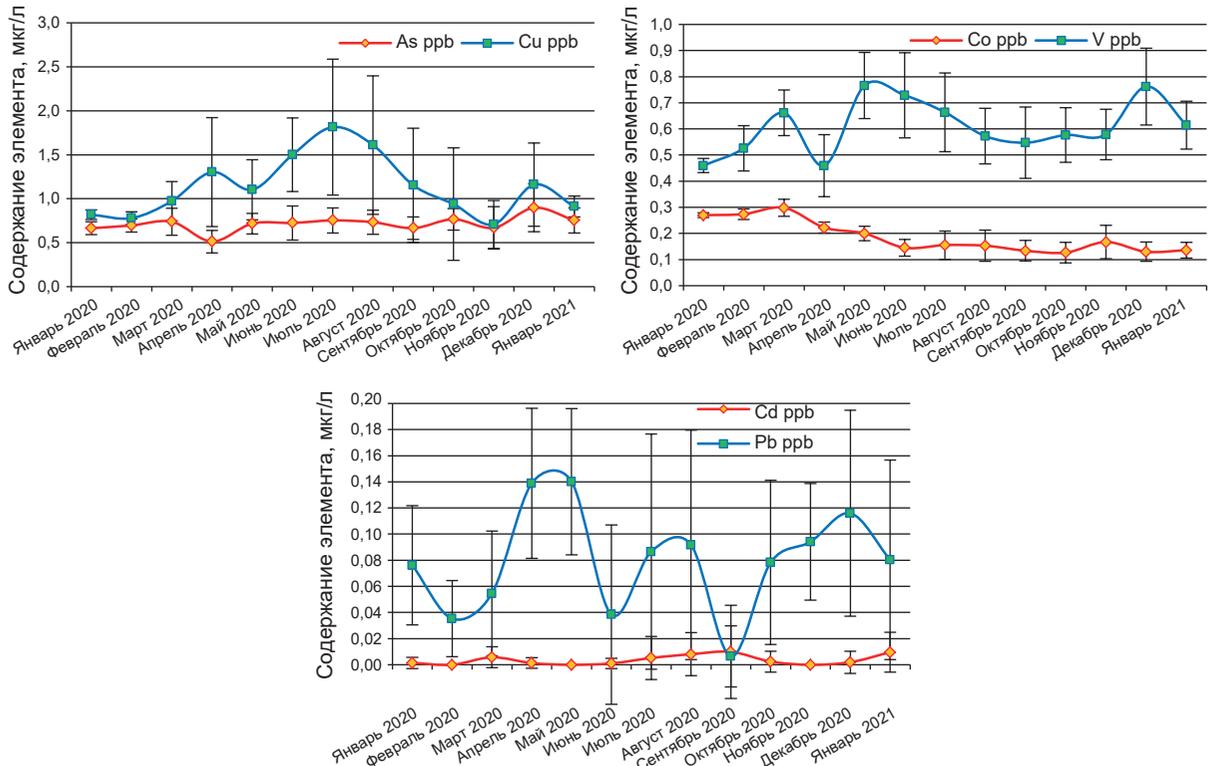


Рис. 3. Динамика среднемесячного содержания As, Cu, Co, V, Cd, Pb в воде Северной Двины. Погрешность рассчитана в виде стандартного отклонения  
 Fig. 3. Dynamics of average monthly As, Cu, Co, V, Cd, Pb content in the water of the Northern Dvina River. The error was calculated as a standard deviation

**Таблица 2. Содержание металлов в Северной Двине и в реках мира, мкг/л**

Элемент	Интервал содержания в настоящей работе	Среднегодовое содержание элемента в настоящей работе	Среднее содержание в Северной Двине [21]	Среднее содержание в Северной Двине [22]	Среднее содержание в Енисее (ниже Красноярска) [1]	Среднее содержание элементов в реках мира [23]
Mg	2 870—12 700	8 370	—	—	3 200	—
Fe	30—1 590	500	340	252	65	66
Sr	115—578	357	295	464	—	60
Al	18,0—240	84,4	—	54	129	54
Ba	15,0—56,3	31,6	25,6	37	—	23
Mn	8,40—67,0	28,2	41	39	4,9	34
Ni	2,30—19,4	8,40	1,37	0,7	1,25	0,8
Zn	0,07—18,0	6,39	2,31	6	10,0	0,6
Cr	0,25—17,0	4,97	0,72	0,3	0,67	0,7
Cu	0,37—4,27	1,16	1,65	0,7	0,98	1,48
As	0,21—1,71	0,72	1,06	0,7	—	0,62
V	0,23—1,11	0,62	0,89	0,6	—	0,71
Co	0,03—0,37	0,18	0,17	0,07	0,03	0,148
Pb	0,00—0,59	0,08	0,18	0,08	0,13	0,079
Cd	0,00—0,19	0,01	0,039	0,006	—	0,08

Относительно повышенное нестабильное содержание Cu (до 4,27 мкг/л) выявлено со второй половины апреля по середину октября, в период зимней межени концентрации этого металла ниже (до 0,46 мкг/л) и более стабильны. Более высокое содержание Zn (до 18 мкг/л) также определено с конца апреля по середину ноября, однако в этот же период присутствуют и минимумы концентраций (до 0,07 мкг/л) в конце июля по начало августа и во второй половине ноября. Например, для Свяги наблюдается обратная тенденция сезонного снижения содержания Cu и Zn в воде с мая по ноябрь [3].

Выявлено, что повышенные концентрации Al (до 238 мкг/л) выявлены с начала апреля по конец мая, когда наблюдается превышение месячного норматива уровня воды. Наблюдаемый факт связан с месторождениями бокситов и глины на водосборе Северной Двины, которые в период половодья при большом стоке воды растворяются, что приводит к росту концентрации Al [17; 18].

Наименьшее содержание V (до 0,23 мкг/л) выявлено 8—12 апреля, четкого максимума не наблюдается, однако можно отметить повышенные значения (до 1,1 мкг/л) с середины мая по середину июня и 18—20 декабря. Более высокие концентрации Ni (до 19,4 мкг/л) выявлены в марте, а также скачки концентраций наблюдаются с середины мая по начало сентября, в ноябре и середине декабря. Минимальные значения концентраций Pb (ниже предела обнаружения) определяются в период с начала июня по начало сентября, однако в этот период выявлены периодические максимумы содержания данного элемента до наибольших значений (0,59 мкг/л). Наибольшее содержание Mn (67 мкг/л) выявлено в середине мая, в период отсутствия льда концентрации данного элемента сильно варьируются. В большинстве проб содержание Cd ниже предела обнаружения, но с начала июня по начало сентября в значительном количестве проб выявлен кадмий (до 0,19 мкг/л). Самые высокие концентрации Co (до 0,35 мкг/л) выявлены в январемарте, а максимальные содержания As (до 1,71 мкг/л) обнаружены в декабре.

Анализ содержания урана в воде показал, что его концентрации варьируются от 0,073 до 1,07 мкг/л (среднегодовое значение 0,40 мкг/л), причем наблюдается большое количество экстремумов, что не позволяет сделать вывод о сезонном влиянии на концентрацию урана в воде. Расчет среднемесячных значений урана в воде (рис. 4) выявил, что в зимний период этот элемент содержится в меньших количествах, тогда как в июле среднее значение содержания максимально. Необходимо отметить, что среднемировое содержание U в реках составляет 0,37 мкг/л [23], что соответствует полученным данным. Содержание изотопов U-234 варьируется в интервале 1,2—19,1 мБк/л, U-238 — в интервале 0,95—13,2 мБк/л, U-235 — в интервале 0,01—2,8 мБк/л. Отношение активностей U-234/U-238 находится в диапазоне 1,23—3,34, что свидетельствует о вливании грунтовых вод в Северную Двину, особенно проявляющемся в конце января.

В зимний период, а также весной эстуарий Северной Двины покрыт льдом, что исключает поступление тяжелых металлов в речную экосистему

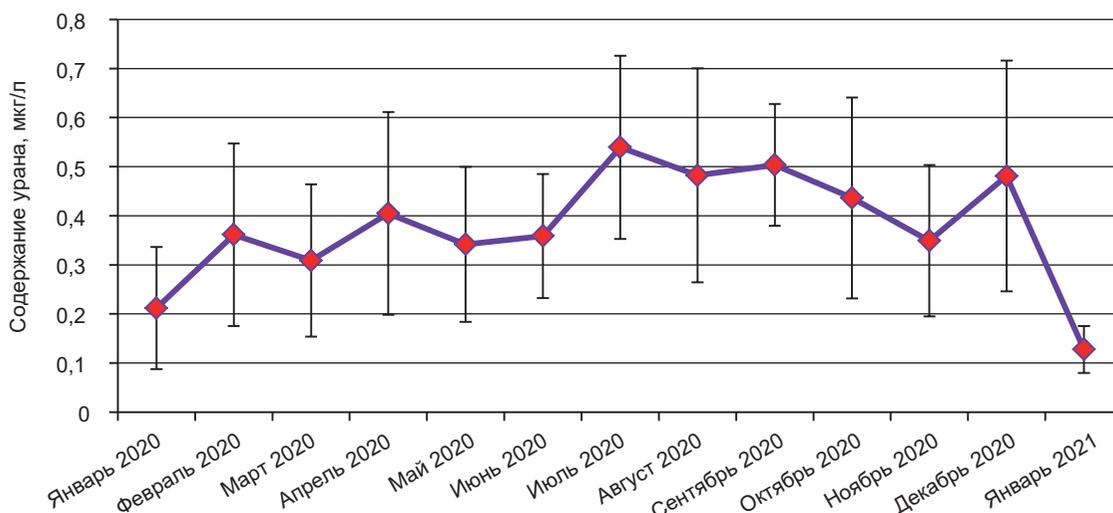


Рис. 4. Динамика среднемесячного содержания урана в воде Северной Двины  
Fig. 4. Dynamics of the average monthly content of uranium in the water of the Northern Dvina River

с атмосферными осадками и стоком [19]. Вероятно, поллютанты поступают из антропогенных источников в водную экосистему через атмосферный канал. Это предположение подтверждается результатами предыдущих исследований [20], когда в снегу в районе проведения работ были определены экстремально высокие концентрации растворенных форм металлов, поступающих от тепловой электростанции и судостроительных заводов [2]. Также стоит учесть, что зимой преобладают процессы миграции Ni, Zn и Pb из донных отложений в воду, тогда как летом этот процесс характерен для Cd и Cu [2].

При сравнении полученных результатов с ранее опубликованными данными по среднему содержанию металлов в воде Северной Двины можно отметить, что содержание Fe, Al, Ni и Cr в воде выше по данным настоящего исследования (см. табл. 2). Концентрации остальных металлов находятся на уровне предыдущих данных. При сравнении с другими реками России можно отметить, что в воде Енисея содержится меньше Fe, Cu, Mn, Ni, Co, Cr и Mg по сравнению с водой Северной Двины [1]. Концентрации Fe в водах Северной Двины в семь раз превышают среднюю концентрацию в реках мира, что объясняется особенностями водораздельного бассейна — широким распространением заболоченных территорий [21]. Также в водах Северной Двины отмечаются более высокие содержания Sr, Al, Ni, Zn и Cr относительно среднемировых значений концентраций металлов в водах рек. Высокое содержание Sr в исследуемой реке объясняется с его выщелачиванием из карбонатных пород водосбора, которые содержат Sr на достаточно высоком уровне (0,06%) [21]. Тяжелые металлы, особенно Ni, Zn и Cr, относятся к числу наиболее серьезных загрязнителей окружающей среды, и превышение их содержания

в несколько раз относительно мировых значений свидетельствуют о сильном влиянии антропогенного фактора [21].

Для выявления динамики уровня загрязнения вод изучаемого участка Северной Двины по отношению к содержанию тяжелых металлов были рассчитаны индексы качества вод и рисков для здоровья населения. Значения индекса HMEI варьируются в интервале 0,70—6,96 со средним значением 2,80. Вода с категорией «чистая» и пригодная для бытового использования наблюдается только с середины июля по начало августа, т. е. в летнюю межень. С конца мая по конец сентября наблюдается вода категории «слегка загрязненная»/«умеренно загрязненная». В апреле речная вода относится к категориям «сильно загрязненная»/«серьезно загрязненная». В данном исследовании в наибольшей степени на индекс HMEI оказывает влияние содержание в воде Fe, вероятно, природного происхождения, а также концентрации Ni, Al, Cr.

Согласно индексу НТМЛ вода в Северной Двине круглогодично имеет низкую (от 67,9) и умеренную токсичность (до 244) со средним значением 122. Максимальные значения индекса достигаются в период половодья с середины апреля по конец мая, а также имеются максимумы 5 сентября и 19 декабря. Наибольшее влияние на индекс НТМЛ оказывают такие металлы, как Al, Mn и Ba.

Сезонное распределение индекса НМПИ выявило, что все полученные значения ниже критического уровня для питьевой воды и относятся к «низкому» классу загрязнения (в интервале от 2,90 до 13,5 со средним значением 6,27). Наблюдаются сильные колебания индекса с максимальными и минимальными годовыми значениями в период с середины мая по середину сентября. Также необходимо отметить повышение значений индекса с начала марта по ко-

нец мая. Выявлено, что на индекс НМРІ наибольшее влияние оказывают Ni, As, Fe и Al.

Значения неканцерогенного индекса HI варьируются в интервале 0,66—6,25 со средним значением 2,37. При изучении сезонной вариации индекса HI необходимо отметить, что практически все пробы воды за исключением нескольких проб в период с середины июля по середину сентября имеют значение индекса выше единицы, что свидетельствует о значительном неканцерогенном риске при потреблении воды из Северной Двины. Отмечается рост индекса с начала апреля по конец мая в половодье, где значения достигают годового максимума. В настоящем исследовании наибольшее влияние на индекс HI оказывает содержание Al в воде. Большой вклад в индекс HI вносит индекс  $HI_{ing}$ , который рассчитывается при потреблении воды в качестве питьевой. Однако для трех проб при наиболее высоком индексе HI выявлено, что высок риск при воздействии металлов через кожу.

Годовое распределение индекса CR показывает, что в течение всех сезонов население подвергается значительному канцерогенному риску при потреблении воды из Северной Двины: значения индекса находятся в интервале  $1,62 \cdot 10^{-4}$ — $9,57 \cdot 10^{-4}$  со средним значением  $4,92 \cdot 10^{-4}$ . Наибольшее количество максимумов значений канцерогенного индекса выявлены в период с начала марта по начало сентября. Наибольшее влияние во вклад значений индекса вносит Ni, а также As и Cr.

В проведенных ранее исследованиях также было выявлено, что летом вода характеризуется как «грязная», а зимой — как «загрязненная». Данная оценка свидетельствует о том, что зимний период наиболее благоприятен для самоочищения воды Северной Двины от тяжелых металлов, так как исключаются дополнительные источники поступления тяжелых металлов через атмосферный канал [2].

### Заключение

В результате исследований была установлена сезонная динамика значений физико-химических параметров и содержания металлов в воде участка Северной Двины, расположенного у Архангельска. Показано, что значения исследуемых параметров в значительной степени зависят от объема сезонного стока речной воды, от подстилающих пород водного бассейна реки, а также от антропогенного влияния. Отмечаются повышенные содержания природных Fe, Sr, Al, а также антропогенных металлов Ni, Zn и Cr в водах изучаемого участка относительно среднемировых значений концентраций. Рассчитаны различные индексы качества воды (НМЕI, НМРL, НМТL) и индексы риска для здоровья населения (HI и CR). Установлено, что исследуемая речная вода имеет уровни загрязнения от слабых до серьезных, ее постоянное употребление в течение жизни вызывает значительные канцерогенные и неканцерогенные риски. Выявлено, что на

индексы качества и риска оказывает влияние содержание Fe, Ni, Al, Cr, Mn, Ba и As. Определены значительные вариации содержания урана в речной воде, среднее значение которых схоже с общемировым значением для рек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 20-77-10057.

Авторы благодарят Д. С. Косякова и А. Ю. Кожевникова за возможность использовать оборудование ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М. В. Ломоносова.

### Литература/References

1. Анищенко О. В., Гладышев М. И., Кравчук Е. С. и др. Оценка антропогенного загрязнения р. Енисей по содержанию металлов в основных компонентах экосистемы на участках, расположенных выше и ниже г. Красноярск // J. of Siberian Federal Univ. Biology. — 2010. — № 1. — С. 82—98.
2. Anishchenko O. V., Gladyshev M. I., Kravchuk E. S. et al. Assessment of anthropogenic pollution of the Yenisei River by the content of metals in the main components of the ecosystem in areas located above and below the city of Krasnoyarsk. J. of Siberian Federal Univ. Biology, 2010, no. 1, pp. 82—98. (In Russian).
3. Zimovets A. A. Assessment of self-cleaning ability of the Northern Dvina River estuary. Ekologicheskie problemy. Vzglyad v budushchee: materialy IX Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, October 22—23, 2020. South. fed. un-t. Rostov-on-Don, 2020, pp. 784—788.
4. Ваганова Е. С. Физико-химические аспекты сезонной динамики содержания тяжелых металлов в водных экосистемах (на примере малых рек Ульяновской области): Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.02.08 / Нижегород. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского. — Н. Новгород, 2011. — 23 с.
5. Vaganova E. S. Physical and chemical aspects of seasonal dynamics of heavy metals content in aquatic ecosystems (on the example of small rivers of the Ulyanovsk region). Abstract of the dissertation ... Candidate of Chemical Sciences: 03.02.08. National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod. Nizhny Novgorod, 2011, 23 p. (In Russian).
6. Зимовец А. А. Геохимические условия распределения тяжелых металлов в наземных и аквальных ландшафтах (на примере устьевой области реки Северная Двина): Автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.23 / Воронеж. гос. ун-т. — Воронеж, 2013. — 24 с.
7. Zimovets A. A. Geochemical conditions for the distribution of heavy metals in terrestrial and aquatic landscapes (on the example of the mouth area of the Northern Dvina River): Abstract of the dissertation ... Candidate of Geographical Sciences: 25.00.23. Voronezh. state. univ. Voronezh, 2013, 24 p. (In Russian).

5. Солдатенко С. А., Алексеев Г. В., Иванов Н. Е. и др. Об оценке климатических рисков и уязвимости природных и хозяйственных систем в морской Арктической зоне РФ // Проблемы Арктики и Антарктики. — 2018. — Т. 64, № 1. — С. 55—70. — DOI: 10.30758/0555-2648-2018-64-1-55-70.
- Soldatenko S. A., Alekseev G. V., Ivanov N. E. et al. On Assessment of Climatic Risks and Vulnerability of Natural and Economic Systems in the Sea Zone of the Russian Arctic. *Problemy Arktiki i Antarktiki*, 2018, vol. 64, no. 1, pp. 55—70. Available at: <https://doi.org/10.30758/0555-2648-2018-64-1-55-70>. (In Russian).
6. Климовский Н. В., Чернова В. Г., Петракова И. В., Новоселов А. П. Аккумуляция загрязняющих веществ донными отложениями в Двинском заливе Белого моря // Вода: химия и экология. — 2017. — № 10 (112). — С. 3—10.
- Klimovskiy N. V., Chernova V. G., Petrakova I. V., Novoselov A. P. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2017, no. 10 (112), pp. 3—10. (In Russian).
7. Джамалов Р. Г., Мироненко А. А., Мягкова К. Г. и др. Пространственно-временной анализ гидрохимического состава и загрязнения вод в бассейне Северной Двины // Вод. ресурсы. — 2019. — Т. 46, № 2. — С. 149—160. — DOI: 10.31857/S0321-0596462149-160.
- Dzhamalov R. G., Mironenko A. A., Myagkova K. G. et al. Spatial-temporal analysis of hydrochemical composition and water pollution in the Northern Dvina basin. *Vodnye resursy*, 2019, no. 46 (2), pp. 149—160. Available at: <https://doi.org/10.31857/S0321-0596462149-160>. (In Russian).
8. Схема комплексного использования и охраны водных объектов бассейна реки Северная Двина. — М.: Московско-Окское БВУ, 2010. — 348 с.
- Scheme of integrated use and protection of water bodies in the Northern Dvina river basin. Moscow, Moscow-Okskoye BVU, 2010, 348 p. (In Russian).
9. Zimovets A. A., Ovsepyan A. E., Fedorov Yu. A. Ecology, Economics, Education and Legislation Conference Proceedings: 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2016. Albena, Bulgaria, 2016, vol. 1, book 5, pp. 319—325.
10. М 03-505-119-03. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. — СПб., 2003.
- M 03-505-119-03. Methods of quantitative chemical analysis. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and atmospheric precipitation by the atomic absorption method. St. Petersburg, 2003. (In Russian).
11. Zakir H. M., Sharmin S., Akter A., Rahmana S. Assessment of health risk of heavy metals and water quality indices for irrigation and drinking suitability of waters: a case study of Jamalpur Sadar area, Bangladesh. *Environmental Advances*, 2020, vol. 2, no. 100005. DOI: 10.1016/j.envadv.2020.100005.
12. Qu L., Huang H., Xia F., Liu Y., Dahlgren R. A. et al. Risk analysis of heavy metal concentration in surface waters across the rural-urban interface of the Wen-Rui Tang River, China. *Environmental Pollution*, 2018, vol. 237, pp. 639—649. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.020.
13. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed. incorporating the first addendum. Geneva, 2017.
14. Edet A., Offiong O. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo-Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria). *GeoJournal*, 2002, vol. 57, pp. 295—304. DOI: 10.1023/B:GEJO.0000007250.92458.de.
15. Kumar V., Daman Parihar R., Sharma A. et al. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: a meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*, 2019, vol. 236, p. 124364. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124364.
16. Radiation monitoring technique “Total alpha and beta activity of natural waters (fresh and mineralized). Sample preparation and measurements”. Moscow, 2013.
17. Жевнерович А. А., Мискевич И. В. Оценка межгодовой изменчивости содержания алюминия в реках европейского Севера России // Проблемы региональной экологии. — 2020. — № 1. — С. 41—44. — DOI: 10.24411/1728-323X-2020-11041.
- Zhevnerovich A. A., Miskevich I. V. Assessment of the interannual variability of the aluminum content in the rivers of the European North of Russia. *Problemy regional'noy ekologii*, 2020, no. 1, pp. 41—44. Available at: <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2020-11041>. (In Russian).
18. Чупаков А. В., Покровский О. С., Морева О. Ю. и др. Сезонное распределение стока растворенного кислорода, биогенных элементов и металлов в Белом море на примере реки Северная Двина // География морей и океанов: материалы XXII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. — Т. 3 / ИО РАН. — М., 2019. — С. 235—239.
- Chupakov A. V., Pokrovsky O. S., Moreva O. Yu. et al. Seasonal distribution of the runoff of dissolved carbon, biogenic elements and metals in the White Sea: a study of the Severnaya Dvina River]. *Geology of the seas and oceans: Proceedings of the XXII International scientific conference (School) on marine Geology*. Vol. 3. Moscow, IO RAS. 2019, pp. 235—239. (In Russian).
19. Fedorov Yu. A., Zimovec A. A. Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection. 11th Int. Multidisciplinary Sci. GeoConf. & EXPO. Albena, Bulgaria, 2011. vol. 3, pp. 171—174.
20. Yakovlev E., Druzhinina A., Zykova E. et al. Assessment of Heavy Metal Pollution of the Snow Cover of the Severodvinsk Industrial District (NW Russia). *Pollution*, 2022, vol. 8, iss. 4, pp. 1274—1293. DOI: 10.22059/POLL.2022.341500.1438.

21. Gordeev V. V., Shevchenko V. P., Korobov V. B. et al. Concentrations of Chemical Elements in the Water and Suspended Matter of the Northern Dvina River and the Annual Gross Runoff to the White Sea. *Doklady Earth Sciences*, 2021, vol. 500, iss. 1, pp. 787—793. DOI: 10.1134/S1028334X21090099.
22. Pokrovsky O. S., Viers J., Shirokova L. S. et al. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic car-

- bon, major and trace elements in Severnaya Dvina River and its tributary. *Chemical Geology*, 2010, vol. 273, pp. 136—149. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.02.018.
23. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. In book *Treatise of Geochemistry*. Vol. 5. Ed. by H. D. Holland, K. K. Turekian, J. L. Drever. Amsterdam, Elsevier Pergamon, 1994.

### Информация об авторах

**Яковлев Евгений Юрьевич**, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией экологической радиологии, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н. В. Лаверова Уральского отделения РАН (163000, Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 109), e-mail: evgeny.yakovlev@fciarctic.ru.

**Дружинин Сергей Валериевич**, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н. В. Лаверова Уральского отделения РАН (163000, Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 109), e-mail: druzhininserg@yandex.ru.

**Дружинина Анна Сергеевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н. В. Лаверова Уральского отделения РАН (163000, Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 109), e-mail: annadruzhinina27@yandex.ru.

**Зыков Сергей Борисович**, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н. В. Лаверова Уральского отделения РАН (163000, Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 109), e-mail: rigascientist@gmail.com.

**Иванченко Николай Леонидович**, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н. В. Лаверова Уральского отделения РАН (163000, Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 109), старший научный сотрудник, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М. В. Ломоносова (163001, Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 14), e-mail: n.ivanchenko@narfu.ru.

### Библиографическое описание данной статьи

Яковлев Е. Ю., Дружинин С. В., Дружинина А. С. и др. Сезонная динамика содержания тяжелых металлов и оценка загрязнения воды в реке Северная Двина (Архангельск) // *Арктика: экология и экономика*. — 2023. — Т. 13, № 2. — С. 223—233. — DOI: 10.25283/2223-4594-2023-2-223-233.

## SEASONAL DYNAMICS OF HEAVY METALS CONTENT AND ASSESSMENT OF WATER POLLUTION IN THE NORTHERN DVINA RIVER (ARKHANGELSK)

Yakovlev, E. Yu., Druzhinin, S. V., Druzhinina, A. S., Zikov, S. B.

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russian Federation)

Ivanchenko, N. L.

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Core Facility Center "Arktika", Northern (Arctic) Federal University (Arkhangelsk, Russian Federation)

The article was received on August 23, 2022

### Abstract

The article presents the research results on the identification of seasonal variability in the values of physico-chemical parameters and the metal content in the water of the Northern Dvina River. Sampling was carried out daily from January 23, 2020 to January 23, 2021 at low tide. In general, the researchers have revealed that the

values of the studied parameters largely depend on the volume of seasonal river water runoff, on the underlying rocks of the river water basin, and also on anthropogenic influence. Thus, the values of pH, mineralization and a number of metals (Mg, Sr and Ba) are minimal during the flood period, which is explained by the large amount of melt water. Increased concentrations during the flood period are observed for Al, Mn, Cr, Zn, V, and Pb, which is associated with the dissolution of the underlying rocks and the runoff of winter precipitation in the form of melted snow. The researchers have determined elevated average content of natural elements Fe, Sr and Al, as well as anthropogenic metals Ni, Zn and Cr in the Northern Dvina relative to the average world concentration values. The calculation of water quality indices (HMEI, HMPL and HMTL) and public health risk indices (HI and CR) has revealed that the water in the Northern Dvina River has different levels of pollution, from mild to severe. However, the scientists have proved that permanent consumption of water as a drink can cause carcinogenic and non-carcinogenic effects. The main metals that contribute most to the index values are Fe, Ni, Al, Cr, Mn, Ba, and As. The study of the uranium content and its isotopes has revealed a large number of extremes, which does not allow drawing a conclusion about its seasonal dynamics, but the average value of the uranium content is similar to the global value for rivers.

**Keywords:** heavy metals, physical and chemical parameters, water pollution indices, risk indices, uranium isotopes, the Northern Dvina River.

This work was supported by the RSF under project no. 20-77-10057. The authors thank D. S. Kosyakov and A. Yu. Kozhevnikov for the opportunity to use the equipment of the Core Facility Centre “Arktika”, Northern (Arctic) Federal University.

---

### Information about the authors

**Yakovlev, Evgeny Yurievich**, PhD of Geology and Mineralogy, Head of the Laboratory of Ecological Radiology, Leading Researcher, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (109, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, Russia, 163000), e-mail: evgeny.yakovlev@fciaarctic.ru.

**Druzhinin, Sergey Valerievich, Researcher**, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (109, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, Russia, 163000), e-mail: druzhininsevg@yandex.ru.

**Druzhinina, Anna Sergeevna**, PhD of Chemistry, Senior Researcher, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (109, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, Russia, 163000), e-mail: annadruzhinina27@yandex.ru.

**Zykov, Sergey Borisovich**, Researcher, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (109, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, Russia, 163000), e-mail: rigascientist@gmail.com.

**Ivanchenko, Nikolay Leonidovich**, PhD of Chemistry, Researcher, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (109, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, Russia, 163000), Senior Researcher, Core Facility Center “Arktika”, Northern (Arctic) Federal University (14, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, Russia, 163002), e-mail: n.ivanchenko@narfu.ru.

### Bibliographic description of the article

**Yakovlev, E. Yu., Druzhinin, S. V., Druzhinina, A. S., Zykov, S. B., Ivanchenko, N. L.** Seasonal dynamics of heavy metals content and assessment of water pollution in the Northern Dvina River (Arkhangelsk). *Arctic: Ecology and Economy*, 2023, vol. 13, no. 2, pp. 223—233. DOI: 10.25283/2223-4594-2023-2-223-233. (In Russian).

© Yakovlev E. Yu., Druzhinin S. V., Druzhinina A. S., Zykov S. B., Ivanchenko N. L., 2023