

Закономерности загрязнения Москвы-реки биогенными и потенциально токсичными веществами от истока до устья (по данным 2019 г.)

Г.Л. Шинкарева, О.Н. Ерина, М.А. Терешина,
Д.И. Соколов, А.Ю. Руденко, М.Ю. Лычагин

Объект исследования



Крупнейший водопользователь - Московский мегаполис (>12.5 млн чел.)

Цель исследования: выявление пространственных изменений в содержании потенциально токсичных элементов (ПТЭ) и биогенных веществ.

В качестве модельных были выбраны периоды весеннего половодья (апрель) и летней межени (август) 2019г.

Методы исследования

Лабораторные методы:

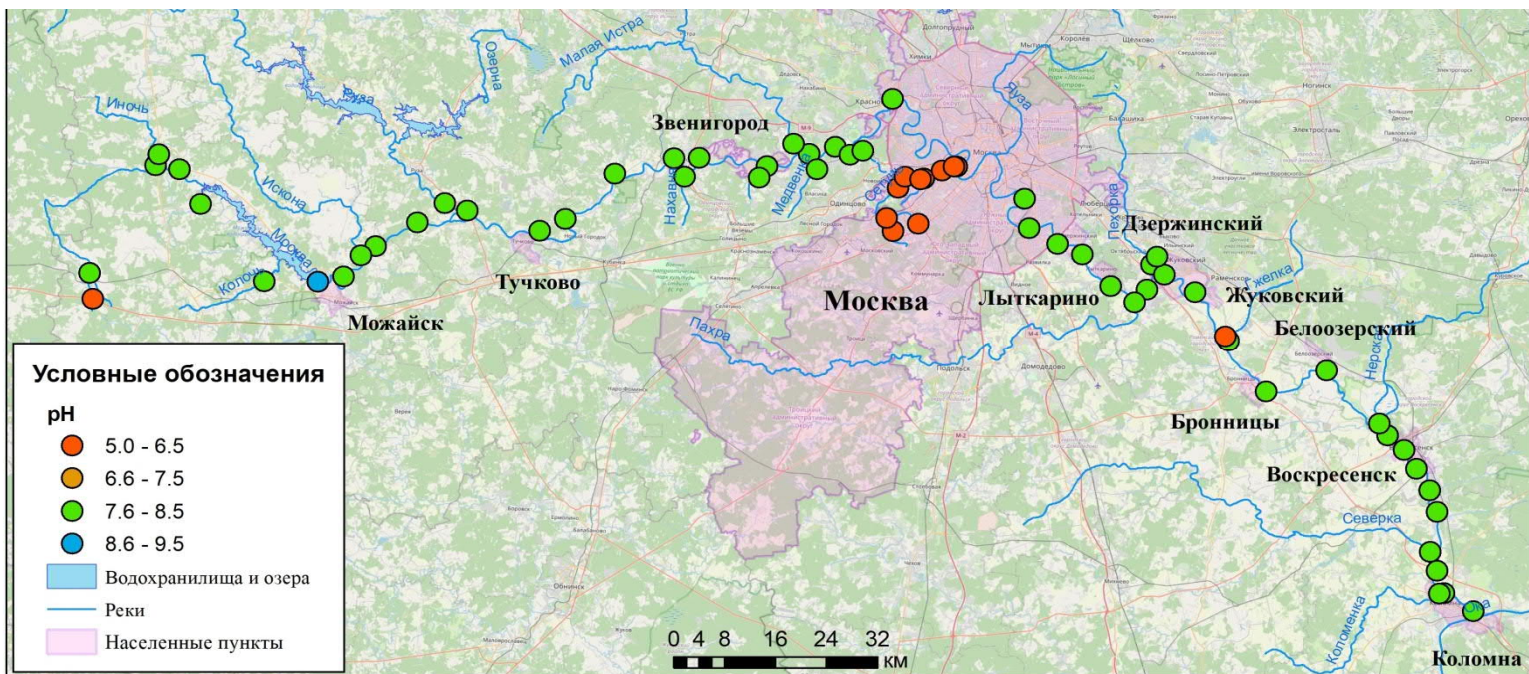
- Физико-химические свойства речных вод измерялись на каждой станции опробования с помощью зонда YSI ProSolo (Yellow Springs, Ohio, USA).
- Пробы речных вод отбирались в пластиковые бутылки объемом 5л, после чего фильтровались с помощью вакуумного насоса Millipore через предварительно взвешенные мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм для отделения растворенной фракции химических элементов.
- В гидрохимической лаборатории Красновидовской УНБ МГУ имени М.В. Ломоносова проводились аналитические работы:
 - ✓ В нефiltroванных пробах титриметрическим методом оценивалась перманганатная окисляемость (ПО) и скляночным методом – биохимическое потребление кислорода (БПК₅).
 - ✓ В фильтрованных (буква «р» в нижнем индексе) и нефiltroванных (общее или валовое содержание) пробах с использованием фотометрии определялось содержание азота ($N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{р}}$), минерального ($P_{\text{м}}$ и $P_{\text{мр}}$) и валового фосфора ($P_{\text{в}}$ и $P_{\text{вр}}$), а также титриметрически оценивалось химическое потребление кислорода (ХПК и ХПК_р).
 - ✓ После фильтрования фильтр с взвесью повторно взвешивался для расчета содержания взвешенного вещества в речных водах (мг/л).
 - ✓ Макрокомпонентный состав речных вод определялся с помощью ионной хроматографии.
- Содержание В, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, W, Pb, Bi, U анализировалось масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно связанной плазмой на приборах Elan-6100 и Optima-4300 (Perkin Elmer, США) во ВНИИ минерального сырья имени Н.М. Федоровского.

Обработка данных:

- Данные лабораторных анализов обрабатывались в программах ArcGIS, STATISTICA 8, Microsoft Office, MatLab с помощью статистических и геоинформационных методов.

Основные параметры речных вод

| | Месяц | pH | ЕС | Temp | O ₂ (мг/л) | Мутность (мг/л) |
|----------|-------|-----|--------|------|-----------------------|-----------------|
| Минимум | IV | 7.5 | 208.4 | 2.4 | 10.4 | 2.0 |
| Среднее | IV | 8.1 | 452.6 | 4.2 | 13.5 | 12.0 |
| Максимум | IV | 8.7 | 1020.4 | 7.6 | 17.5 | 30.8 |
| Минимум | VIII | 5.3 | 150.6 | 13.1 | 0.0 | 1.0 |
| Среднее | VIII | 8.0 | 579.9 | 17.8 | 9.3 | 7.6 |
| Максимум | VIII | 8.6 | 1013.5 | 24.0 | 15.2 | 46.8 |

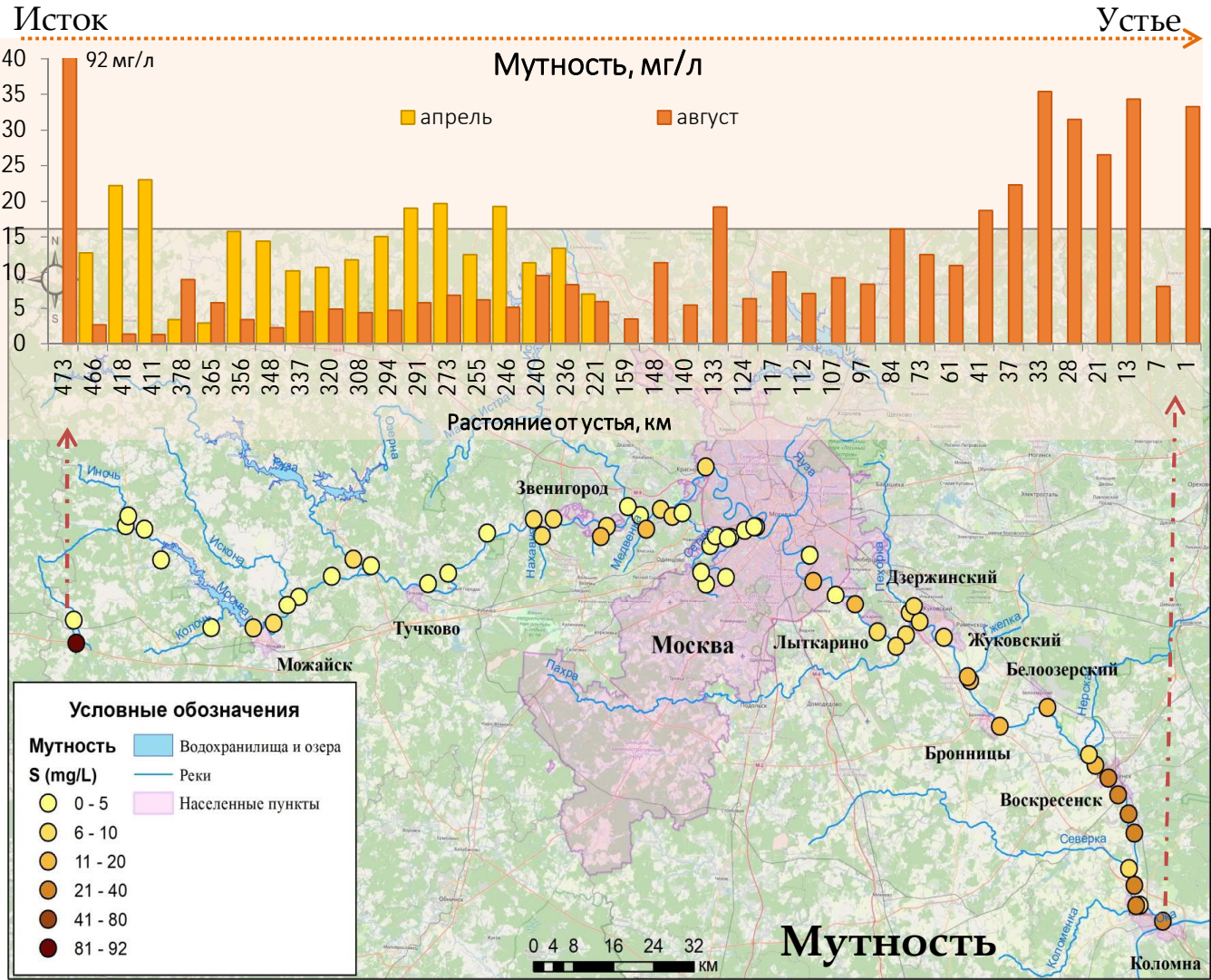


Значения pH, удельной электропроводности и мутности изменяются незначительно.

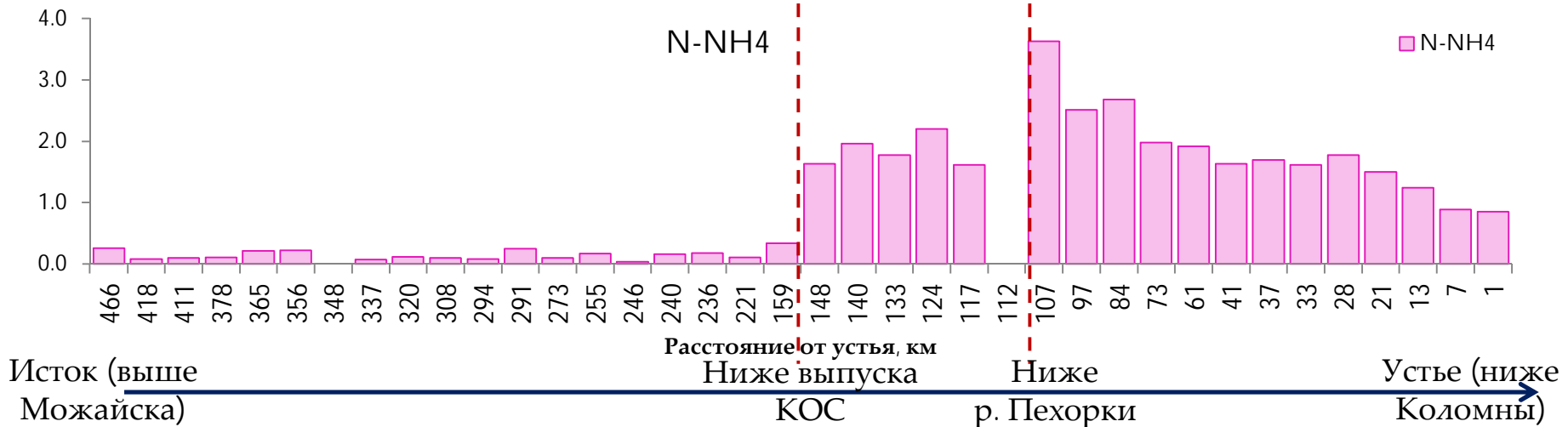
Изменение содержания взвешенного вещества от истока к устью

Содержание взвешенного вещества (ВВ или мутность) существенно увеличивается вниз по течению, изменяясь от 2,7 до 33,3 мг/л, особенно в период летней межени (август).

В условиях весеннего половодья (апрель 2019) содержание ВВ в среднем в 4 раза превышало таковое для летней межени (август). Максимальные превышения были установлены для верхнего течения реки и составили 16-18 раз, что объясняется более интенсивными эрозионными процессами на этом участке в период половодья, вызывающими поступление значительного количества органического вещества и коллоидов из заболоченной местности у истока реки, где выявлена максимальная концентрация ВВ.



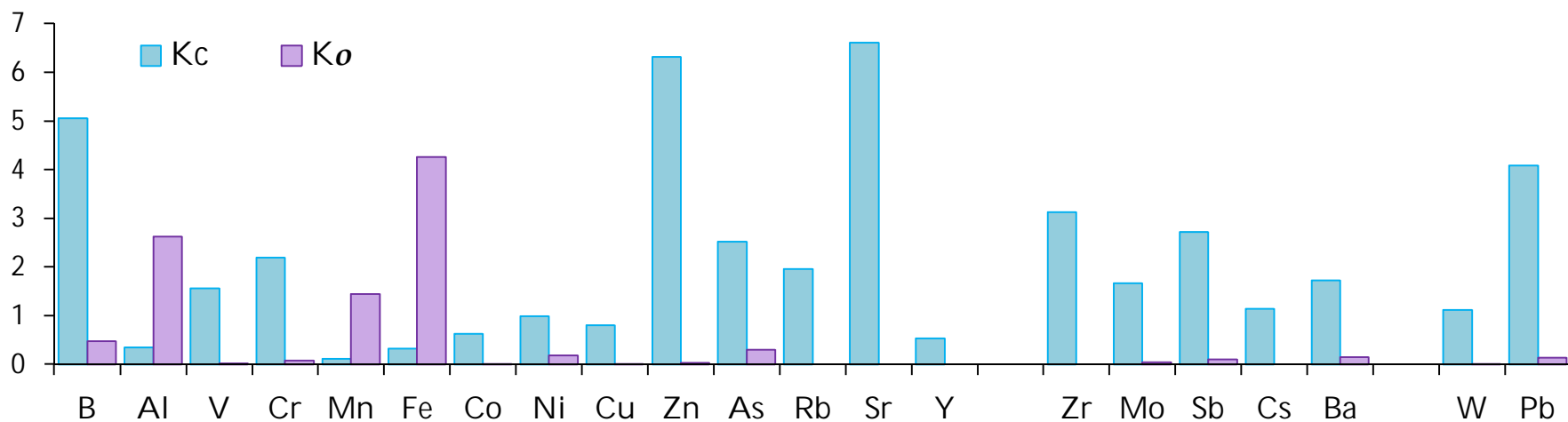
Содержание органического вещества и биогенных элементов



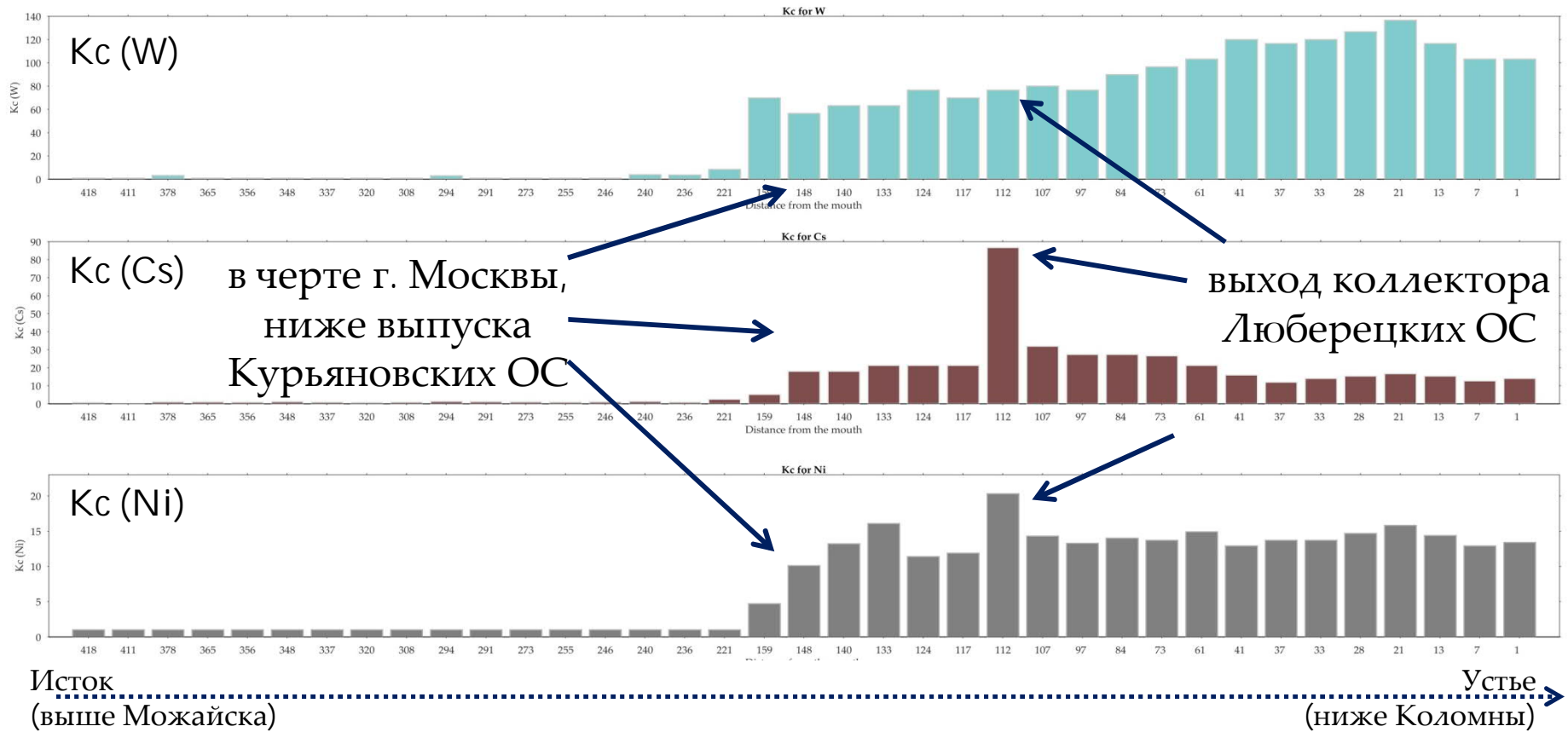
- Максимальные величины ХПК и ХПК_p зафиксированы в истоке р. Москвы и имели природное происхождение. На участке от истока до г. Москвы они были невелики, повышаясь в 1,5 раза в черте города и ещё в 1,5 раза (до 46 и 34 мгО/л) ниже г. Москвы.
- Содержание нитритного, нитратного, аммонийного и общего N, а также общего и минерального P резко увеличивается в 3 – 7 раз ниже выпусков Курьяновских (КОС) и Люберецких (ЛОС) очистных сооружений и продолжает сохраняться на повышенном уровне до самого впадения в Оку.
- Второй пик концентраций аммонийного N в р. Москве был установлен ниже впадения р. Пехорки, для которой характерна очень большая нагрузка сточными водами (Абрамова, 2012). Доля сточных вод (биологически очищенных) в общем стоке реки составляет около 90% (Щеголькова и др., 2008).
- В целом ниже города Москвы в речных водах в 2 – 18 раз возрастают концентрации минерального и валового P, общего, нитритного, нитратного и аммонийного N.

Содержание потенциально токсичных ЭЛЕМЕНТОВ

- Для оценки уровней содержания ПТЭ рассчитывались соотношения концентраций элементов в речных водах Москвы и ее притоков со среднемировыми (Кс) данными (Gaillardet et al., 2003) и с предельно допустимыми концентрациями химических веществ (ПДК_{к-б}, ГН 2.1.5.1315 03) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (Ко).
- По сравнению со среднемировыми данными (Кс), в речных водах Москвы и притоков в среднем повышены концентрации только Cr, As, Sb, Zr, Pb, B, Zn, Sr.
- По отношению к предельно допустимым концентрациям (Ко) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК_{к-б}) в реке Москве и ее притоках в среднем превышений не выявлено. Только отношение максимальных концентраций Fe и Al, установленных для истока Москвы, к ПДК_{к-б} (на графике) составило 4,3 и 2,6 соответственно. Превышение ПДК_{к-б} по содержанию Fe в верхнем течении р. Москвы согласуется с ранее полученными данными других авторов (Доклад..., 2020; Уваров, 2015).



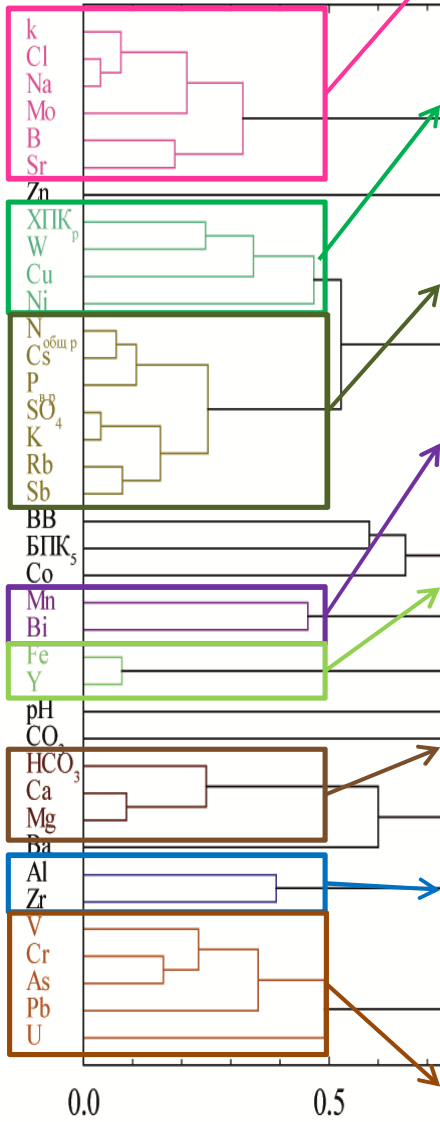
Изменение содержаний ПТЭ от истока к устью



• Существенный вклад в содержание растворенных ПТЭ вносят КОС и ЛОС, ниже которых в 2–9 раз возрастают концентрации Zr, Bi, Cs, B, Zn, Ni, Rb, K.

• В целом ниже города Москвы в речных водах выявлено повышение концентраций растворенных Си, Sr, Pb, Rb, Zn, Sb, Cs, W, Ni в 2 – 13 раз, что согласуется с данными других авторов (Уваров, 2015). Эти элементы могут поступать как из природных, так и из техногенных источников.

Ассоциации ПТЭ со схожим характером миграции



- удельная электропроводность (k)–Cl–Na–Mo–B–Sr ($r = 0.7-0.9$);
- Sr и Mo в городе поступают от выбросов автотранспорта (Власов и др., 2015), а Cl и Na – с антигололедными реагентами – хлоридами и карбонатами Na, Ca, Mg, Sr (Vlasov et al., 2020). Доп. источником Cl и Na являются сбросы городских сточных вод.

- ХПК_p–W–Cu–Ni ($r = 0.7-0.8$);
- Основным источником Cu (до 84%) являются сточные воды (Рогозина и др., 2011), для которых в пределах города характерно устойчивое загрязнение ОВ по ХПК (Доклад ..., 2020).

- $N_{общp}$ – $P_{вp}$ – SO_4 –K–Cs–Rb–Sb ($r = 0.8-0.9$, и для $P_{вp}$ $r = 0.3$);
- в частицах PM_{1-10} (диаметром 1-10 мкм) дорожной пыли Москвы Sb является индикатором влияния транспорта, т.к. может поступать с выбросами моторного масла, при истирании шин, тормозных колодок и подшипников (Власов и др., 2019). Корреляция между Rb и K была установлена в речной системе Ганг-Брахмапутра, где их источником являются карбонатные породы (Krishnaswami et al., 1992). Т.е., источником ассоциации являются городские почвы.

- Mn–Bi ($r = 0.5$);
- Bi присутствует в осадках сточных вод, в том числе образующихся на КОС и ЛОС (Янин, 2018).

- Fe–Y ($r = 0.9$);
- вероятно поступают со стоками с с\х полей выше города, что подтверждается их более высокими концентрациями в верхнем течении р. Москвы. Наличие соединений Fe в речных водах свидетельствует об активизации процессов эрозии почв и деградации гумусовых веществ (Яшин и др., 2015). Установлено, что фосфатное сырье для минеральных удобрений часто обогащено Y (Янин, 2018).

- HCO_3 –Ca–Mg ($r = 0.7$);
- связана с размыванием карбонатных пород, распространенных в Московском регионе. Доп. источник карбонатной пыли в городе – строительные площадки (Vlasov et al., 2020).

- Al–Zr ($r = 0.6$);
- повышенные концентрации на участке ниже пос. Тучково протяженностью 230 км. На этом участке поступают сточные воды пос. Тучково и завода ЖБИ ООО "ТУБЕТОН", Звенигорода, Москвы (КОС и ЛОС), Дзержинского, Лыткарино, Жуковского.

- As–Cr–V–Pb–U ($r = 0.5-0.8$);
- антропогенный генезис: повышенные конц. Pb, выявленные ранее в донных отложениях прудов Восточной Москвы, связаны с выбросами предприятий машиностроения, металлообработки и по производству строительных материалов (Власов и др., 2019). Высокие конц. As установлены в ливневых стоках опытного химико-металлургического завода в г. Подольск и в р. Пахре в пределах Щербинской свалки пром.-быт. отходов (Янин, 2018).

Выводы

В период весеннего половодья (апрель) и летней межени (август) 2019 года для реки Москвы были характерны:

- достаточно стабильные значения рН и электропроводности, слабо меняющиеся от истока к устью р. Москвы.
- Величина ХПК возростала от истока до устья р. Москвы в 3 раза, БПК – более чем в 10 раз.
- Содержание нитритного, нитратного, аммонийного и общего N, общего и минерального P существенно увеличивалось (в 3–7 раз) ниже выпуска КОС и ЛОС и ниже впадения р. Пехорки, сохраняя повышенные значения до устьевой области. Различия в концентрациях биогенных элементов ниже и выше Москвы составляет от 2 до 18 раз.
- В целом ниже города Москвы в речных водах выявлено повышение концентраций растворенных Cu, Sr, Pb, Rb, Zn, Sb, Cs, W, Ni в 2 – 13 раз. Существенный вклад в содержание растворенных ПТЭ вносят КОС и ЛОС, ниже которых в 2–9 раз возрастают концентрации Zr, Bi, Cs, B, Zn, Ni, Rb, K.
- Однако, средние содержания ПТЭ в Москве и ее притоках не превышают ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
- Кластерный и корреляционный анализ позволили выделить 8 ассоциаций растворенных элементов с физико-химическими свойствами речных вод, обусловленных воздействием сельского хозяйства (Fe–Y), городского автотранспорта (K–Cl–Na–Mo–B–Sr), сточных вод (ХПК_р–W–Cu–Ni и Mn–Bi), промышленности (As–Cr–V–Pb–U), других техногенных (Al–Zr) и природных (HCO₃–Ca–Mg) факторов, а также ассоциацию смешанного природно-техногенного генезиса (N_{общ р}–P_{в р}–SO₄–K–Cs–Rb–Sb), поступающую в основном из городских почв.
- *определение концентраций ПТЭ выполнялось в рамках проекта РНФ 19-77-30004;*
- *содержание ВВ анализировалось в рамках проекта РФФИ 19-05-50109;*
- *содержание биогенных веществ исследовалось в рамках проекта РГО «Москва-река от истоков до устья: гидролого-геохимическая оценка экологического состояния»;*
- *статистическая обработка полученных данных проводилась в рамках темы «Природные и антропогенные изменения ландшафтно-геохимических и почвенных систем».*

Благодарим за внимание