

УДК 504.064(571.63)

ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕЧНОЙ ВОДЫ ВОДОТОКОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ ДЕТЕРГЕНТОВ

Шишлова М.А.

ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Школа педагогики, Уссурийск,
e-mail: shishlova1@rambler.ru

Синтетические поверхностно-активные вещества (детергенты) – это большая группа химических соединений. Они поступают ежегодно в водные объекты в больших количествах с промышленными, бытовыми, сельскохозяйственными стоками. Приводится информация о проведенных исследованиях по содержанию детергентов в водотоках г. Уссурийска (Приморский край) в весенний, летний и осенний периоды 2014–2017 гг. Обследовались р. Комаровка, Раковка и Раздольная. В Приморском крае ежегодно в летние и первый осенний месяцы проходят тайфуны, которые сопровождаются ливневыми дождями и паводками на реках. В весенний период наступает период половодья в результате таяния льдов на реках. Сток рек в этот период становится максимальным, и вынос растворенных загрязняющих веществ усиливается. Наблюдения за содержанием детергентов в водотоках города проводились в сезоны, когда предполагалось повышение их концентраций. Обнаруженные уровни содержания детергентов в водотоках города в целом оказались невысокими. Они не превышали предельно допустимую концентрацию для рыбохозяйственных водоемов, за исключением весенних периодов. На основании проведенных мониторинговых исследований выявлена сезонная изменчивость содержания детергентов в речной воде: высокое содержание в весенний период, снижение уровней содержания детергентов к лету и минимальное значение концентраций СПАВ осенью. Отмечено, что по контролируемому показателю р. Комаровка является более чистой, в сравнении с реками Раковка и Раздольная. В весенние периоды 2015 г. и 2016 г. зафиксированы высокие концентрации детергентов по сравнению с другими периодами года на всех пунктах слежения.

Ключевые слова: детергенты, водотоки, пресные воды, Приморье

ECOLOGICAL-CHEMICAL ANALYSIS OF RIVER WATER WATERCOURSES IN URBANIZED TERRITORIES ON THE CONTENT OF DETERGENTS

Shishlova M.A.

Far Eastern Federal University, School of Pedagogy, Ussuriysk, e-mail: shishlova1@rambler.ru

Detergents are a large group of chemical compounds. They come annually into water bodies in large quantities from industrial, municipal, agricultural run-off. Provides information about research on the content of detergents in the waterways of Ussuriysk (Primorsky Krai) in the spring, summer and autumn periods 2014-2017. Surveyed the river Komarovka, Rakovka, Razdolnoe. In Primorsky Krai, typhoons are held annually in the summer and first autumn months, which are accompanied by torrential rains and floods on rivers. In the spring period, there is melting ice on the rivers, and there is a period of high water. The flow of rivers during this period becomes maximum, and the removal of dissolved contaminants increases. Observations of the content of detergents in the watercourses of the city were carried out in seasons when it was supposed to increase their concentrations. The detected concentrations of detergents in the watercourses of the city as a whole turned out to be low. They do not exceed the maximum permissible concentration for fishery bodies of water, except for observations in spring. On the carried out monitoring researches seasonal variability of the content of detergents in river water is revealed: the high content in the spring period, decrease in concentration of detergents by summer and the minimum value in the fall. Noted that at a controlled rate Komarovka is more clean compared to the rivers Razdolnaya, Rakovka. In the spring of 2015 and 2016, there were high concentrations of detergents compared to other periods of the year.

Keywords: detergents, streams, fresh water, Primorye

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), химические соединения, которые эффективно понижают поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз. Их нередко называют детергентами или тензидами [1]. Наряду с хорошо изученными загрязняющими веществами гидросферы (тяжелые металлы и нефтяные углеводороды), в водотоки поступают детергенты, использование которых часто сопровождается пенообразованием. Большое потребление СПАВ на промышленных предприятиях, а также их использование в быту приводит к большим скоплениям пены

в водотоках и водоемах урбанизированных территорий. Наблюдается опасность отравления рыб, моллюсков. Незначительной концентрации детергентов в пресной воде (до 0,1 мг/л) достаточно, чтобы вызвать активность токсичных веществ, адсорбированных на поверхности донных осадков. Просачивание в почву сточных вод, содержащих СПАВ, может привести к активизации токсичных продуктов, что является угрозой для грунтовых вод. В водотоки детергенты поступают в больших количествах с бытовыми (использование синтетических моющих средств в быту), промышленными

(текстильная, нефтяная, химическая, кожевенная промышленность, производство синтетических каучуков), сельскохозяйственными (входят в состав инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и дефолиантов) сточными водами [2, 3].

В поверхностных водах молекулы детергентов находятся преимущественно в растворенном и сорбированном состоянии. Главными факторами понижения концентрации детергентов в речных системах являются процессы биохимического окисления, сорбция взвешенными веществами и донными отложениями. Степень биохимического окисления СПАВ зависит от их химического строения и условий окружающей среды, например, от температуры и pH среды [4]. При биохимическом окислении детергентов отмечено образование различных промежуточных продуктов распада (фенолы, спирты, альдегиды, органические кислоты и др.). С повышением содержания взвешенных веществ и значительным контактом водной массы с донными отложениями скорость снижения концентрации детергентов в воде обычно увеличивается за счет физико-химических явлений, таких как сорбция и соосаждение. В аэробных условиях происходит окисление СПАВ микрофлорой донных осадков, тогда как в анаэробных условиях детергенты могут накапливаться и становиться источником вторичного загрязнения водоема [5].

Многие синтетические поверхностно-активные соединения могут оказывать вредное действие на организм человека: проявлять репродуктивную токсичность, нарушать липидный обмен, обладать кожно-резорбтивным и сенсibiliзирующим действием, обладать слабым кумулятивным действием. Отдельные компоненты СПАВ трансформируются с образованием опасных для окружающей среды и здоровья людей соединений [6].

В городах малые реки являются частью урбозкосистемы, они украшают городскую среду, являются зонами отдыха горожан. Однако их изучением занимаются реже, в сравнении с остальными типами водных объектов урбанизированных территорий.

Цель настоящей работы – дать эколого-химическую оценку состояния водотоков урбанизированных территорий (на примере г. Уссурийска) по содержанию в них детергентов.

Материалы и методы исследования

Районом работ выбраны основные водотоки города Уссурийска (Приморский край) – реки Раковка, Комаровка, Раздоль-

ная. Город Уссурийск является вторым по величине (после г. Владивостока) городом Приморского края. Исследуемые реки имеют преимущественно дождевое питание, вклад грунтовых вод относительно слабый. Особенностью р. Раковка, Комаровка и Раздольная является высокая динамичность их гидрологического режима, которая характеризуется четкой изменчивостью по сезонам года и выраженной неравномерностью стоков. Своеобразный гидрологический режим и неустойчивость муссонных осадков обуславливают наличие у исследуемых рек весеннего и летне-осеннего максимального стока и минимального зимнего стока. Преобладание горного рельефа в верхнем течении рек Раковка, Комаровка и Раздольная, малая ёмкость подземных бассейнов рек, слабая пропускная способность русел исследуемых рек в нижнем и среднем течении оказывает влияние на неустойчивость и неравномерность гидрологического режима.

Для р. Раковки, Комаровки и особенно Раздольной характерными являются обильные паводки до середины сентября, иногда до октября, и как следствие – ежегодные в последнее время катастрофические наводнения. Весеннее половодье наступает в апреле – мае, и на него приходится до 20–30% от всего годового стока. Реки Раковка и Комаровка протекают по территории г. Уссурийска, который является вторым по величине городом Приморского края с населением 193 тыс. чел. Эти водотоки испытывают значительный техногенный и антропогенный пресс. Река Раздольная – крупнейшая река южного Приморья, которая в верхнем течении протекает по территории Китайской Народной Республики (КНР). Образуется она слиянием рек Дасуйфынхе и Слосуйфынхе. От места слияния река течет на восток и на территории Приморского края делает поворот до г. Уссурийска. Река Раздольная близко подходит к южной части города и принимает в себя сбросы городских очистных сооружений, далее впадает в Амурский залив (Японское море). Процесс самоочищения в данной реке проходит с умеренной скоростью, высокая интенсивность перемешивания сочетается с достаточной водоносностью на протяжении всего периода открытого русла [7].

Впервые был проведен мониторинг состояния водотоков г. Уссурийска по содержанию детергентов. Пункты отбора проб воды были выбраны таким образом, чтобы можно было проанализировать влияние антропогенного пресса на качество речной воды (табл. 1, рисунок) [8].

Таблица 1

Пункты отбора проб воды в водотоках г. Уссурийска

Пункт	Характеристика
№ 1 – участок р. Комаровка	Относительно экологически благополучный пункт, дает представление о качестве речной воды до воздействия на водоток города
№ 2 – участок р. Комаровка	Расположен после слияния с р. Раковка, низменный район города, подвергается затоплению
№ 3 – участок р. Раковка	Относительно экологически благополучный пункт, дает представление о качестве речной воды до воздействия на водоток города
№ 4 – участок р. Раковка	Расположен перед слиянием с р. Комаровка, загрязненный участок реки, характеризующий воздействие города на водоток
№ 5 – участок р. Раздольная	Относительно экологически благополучный пункт, расположен до вхождения водотока в город
№ 6 – участок р. Раздольная	Расположен после очистных сооружений канализации г. Уссурийска

Материалом исследования послужили результаты наблюдений за уровнями содержания детергентов в пресной воде водотоков города, выполненных в 2014–2017 гг. в летний (июнь, июль, август), осенний (сентябрь, октябрь, ноябрь) и весенний (март, апрель, май) периоды. В Приморском крае в июле – сентябре чаще всего наблюдается прохождение тайфунов, сопровождающихся ливневыми дождями и паводками на реках. В весенний период, в результате таяния льдов, сток рек становится максимальным, наступает половодье.

Пробы воды отбирались ежемесячно на пунктах из поверхностного слоя (до 20 см глубиной), консервировали хлороформом и анализировали не позднее 12 ч после отбора. Анионноактивные СПАВ, которые являются основным компонентом детергентов, определяли спектрофотометрическим методом с метиленовым синим на спектрофотометре UNICO 1200. Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии анионноактивных веществ с метиленовым синим, которые экстрагируются хлороформом [9]. Предлагаемые методы определения детергентов по данной методике применимы для анализа речных пресных вод. Присутствие в пробах воды различных органических веществ не влияет на получаемые результаты. Всего было отобрано и обработано 180 проб воды. Для сравнения степени токсичности детергентов в речной воде взяты величины ПДК СПАВ для рыбохозяйственных водоемов (ПДК_{р.х.}), которая составляет 100 мкг/л, тогда как гигиеническая норма по содержанию СПАВ составляет 500 мкг/л. Величина ПДК_{р.х.} является наиболее жесткой из всех величин ПДК [10].

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно результатам исследований (табл. 2), четко прослеживается сезонная изменчивость содержания анионноактивных СПАВ в пробах речной воды из всех наблюдаемых нами водотоков: высоким содержанием детергентов в воде в весенний период, затем снижением концентрации СПАВ к лету и минимальным значением концентраций загрязняющих веществ осенью, что может быть связано с низкой температурой воды (13–15 °С) в осенние месяцы, снижающей скорость биодеструкции детергентов.

В летние периоды 2014 г. и 2016 г. определенный нами диапазон концентраций детергентов составлял от 24 до 48 мкг/л и не превышал ПДК_{р.х.} Наименьшее содержание детергентов наблюдались на ст. 1 (верховье р. Комаровка) и станциях 3, 4 (р. Раковка), наибольшее – в водах р. Раздольная.

В осенний период концентрации детергентов в пробах воды со всех станций оставалась на стабильном уровне: от 10 мкг/л до 48 мкг/л и не превышали ПДК_{р.х.} В весенний период 2015, 2016 и 2017 гг. определенный нами диапазон концентраций анионных СПАВ составлял от 71 до 332 мкг/л. Особенно высокое содержание детергентов отмечено в пробах из р. Раковка, наблюдалось превышение ПДК_{р.х.} в 2,6–3,3 раза, которое можно объяснить воздействием на водотоки недостаточно очищенных сточных вод промышленных предприятий города. Превышение ПДК_{р.х.} детергентов в 1,8–2 раза наблюдалось и в весенних пробах 2015 и 2017 гг. В р. Раздольная превышения ПДК детергентов по данному показателю в этот период не выявлено.

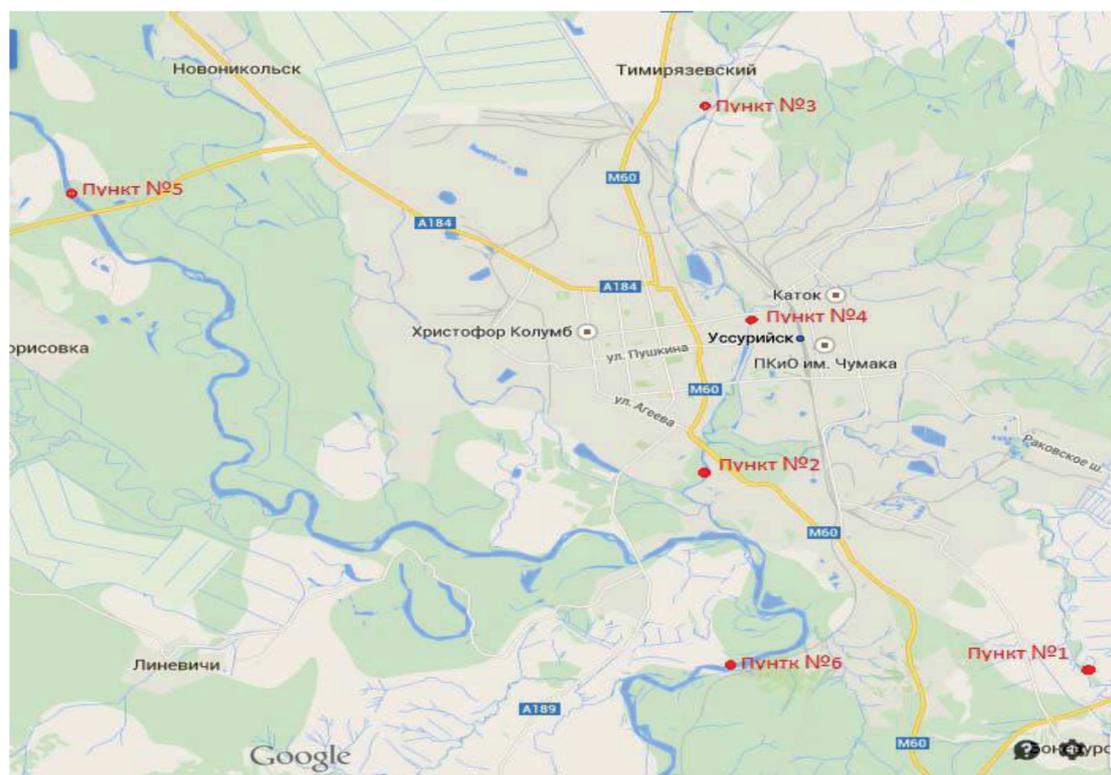


Рис. 1. Схема водотоков г. Уссурийска

Таблица 2

Содержание детергентов в водотоках г. Уссурийска (Приморский край), (мкг/л)

Дата сбора	лето, 2014 г.	осень, 2014 г.	весна, 2015 г.	осень, 2015 г.	весна, 2016 г.	лето, 2016 г.	осень, 2016 г.	весна, 2017 г.	осень, 2017 г.
№ пункта									
Р. Комаровка									
№ 1	28 ± 16	14 ± 11	180 ± 17	14 ± 11	84 ± 21	24 ± 11	18 ± 11	79 ± 15	10 ± 8
№ 2	41 ± 12	24 ± 14	200 ± 25	27 ± 11	196 ± 27	48 ± 17	33 ± 13	184 ± 27	35 ± 10
Р. Раковка									
№ 3	33 ± 15	14 ± 12	332 ± 20	15 ± 11	284 ± 29	28 ± 15	21 ± 16	261 ± 26	11 ± 10
№ 4	26 ± 11	17 ± 13	281 ±	18 ± 12	329 ± 20	36 ± 11	27 ± 13	294 ± 27	13 ± 11
Р. Раздольная									
№ 5	31 ± 12	16 ± 11	71 ± 23	20 ± 14	73 ± 15	31 ± 19	29 ± 18	75 ± 20	48 ± 14
№ 6	43 ± 11	22 ± 12	82 ± 21	25 ± 12	84 ± 19	41 ± 18	31 ± 16	88 ± 21	35 ± 15

В весенние периоды 2015–2016 гг. зафиксировано высокое содержание СПАВ по сравнению с другими периодами года на всех пунктах слежения. Весной 2017 г. отмечено незначительное снижение концентрации детергентов в речной воде рек Комаровка и Раковка и возрастание концентрации в р. Раздольная по сравнению с аналогичным периодом 2016 г. Весной 2017 г. наблюдается небольшое снижение

содержания детергентов в пунктах № 1 и 2 (р. Комаровка) и пунктах № 3 и 4 (р. Раковка) по сравнению с 2016 г. На р. Раздольная (пункты № 5 и № 6) концентрация СПАВ не достигает уровня ПДК_{р.х.}, но наблюдается увеличение концентраций детергентов в весенние периоды 2016 г. и 2017 г. Тенденция к сильному уменьшению концентрации от лета к осени в 2016 г. хорошо прослеживается. В осенний период по мере уменьшения

водности рек концентрации большинства загрязняющих веществ снижаются. Наблюдаемые ранее закономерности: уменьшение концентрации от лета к осени в 2016 г. замечены сильнее. Для прослеживания выявленной закономерности выбрано два пункта: пункт № 1 (р. Комаровка) и пункт № 4 (р. Раковка). Мы видим, что в 2014 г. четко прослеживается тенденция уменьшения концентрации СПАВ от лета к осени в пункте № 1 (р. Комаровка), тогда как в пункте № 4 (р. Раковка) концентрации детергентов равны. В 2016 г. четко прослеживается тенденция уменьшения концентрации от лета к осени в обоих пунктах. Осенний период 2016 г. в г. Уссурийске был богат разрушительными тайфунами, которые прошли над Приморьем, особенно сильным стал Лайонрок. В августе – сентябре 2016 г. выпало много осадков, и многие территории Приморского края были затоплены, наблюдался высокий уровень воды в реках, сильный разлив воды в поймы рек, как следствие этого, к осени 2016 г. видно, что тенденция к уменьшению концентрации СПАВ не прослеживается. Если сравнить показатели осени 2015 г. и 2016 г., то видно, что концентрация детергентов в осенний период 2016 г. выше по всем пунктам слежения по сравнению с аналогичными значениями, полученными в 2015 г.

Выводы

На основании проведенных исследований выявлена сезонная изменчивость содержания детергентов в речной воде водотоков урбанизированных территорий: высокое содержание в весенний период, снижение концентрации к лету и минимальное значение осенью. Отмечено, что по контролируемому показателю р. Комаровка является более «чистой». Определенные уровни содержания детергентов в водотоках г. Уссурийска оказались невысокими, в большинстве случаев они не превышали ПДК для рыбохозяйственных водоемов, за исключением наблюдений водотоков р. Раковка и Комаровка в весенний период. В то же время известно, что пороговые концентрации детергентов, влияющих на жизнедеятельность гидробионтов, составляют 100–110 мкг/л [11], следовательно, загрязнение обследованных рек вносит вклад в ухудшение общей химико-экологической ситуации региона. На сегодняшний день содержание детергентов в реках Приморского края остаётся стабильным. Однако превышение ПДК_{р.х.}

зафиксированное только в весенний период на станциях р. Комаровка, р. Раковка, заставляет задуматься о техногенном, антропогенном и рекреационном прессе на эти водотоки города.

Список литературы

1. Ложниченко О.В. Экологическая химия: учебное пособие для вузов / О.В. Ложниченко, И.В. Волкова, В.Ф. Зайцев. – М.: Академия, 2008. – 265 с.
2. Новокшанова А.Л. Лабораторный практикум по органической, биологической и физколлоидной химии: учебное пособие / А.Л. Новокшанова. – СПб.: ГИОРД, 2009. – 224 с.
3. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т.В. Гусевой. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
4. Хорошавин В.Ю. Исследование естественных процессов формирования химического состава поверхностных вод с целью оценки критических антропогенных нагрузок и устойчивости водных экосистем таёжной зоны Западной Сибири / В.Ю. Хорошавин, М.Г. Ефименко // Вестник Тюменского государственного университета. – 2014. – № 12. – С. 33–34.
5. Агбалян Е.В. Гидрохимические показатели качества природных вод малых озёр бассейна реки Надым / Е.В. Агбалян, Е.В. Шинкарук // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 11–2. – С. 186–190.
6. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. /Т.И. Моисеенко. – М.: Наука, 2009. – 400 с.
7. Наумов Ю.В. Экология Приморского края: учебное пособие для вузов / Ю.А. Наумов. – Изд-во Института технологии и бизнеса, 2010. – 206 с.
8. Шишлова М.А. Детергенты в речных водах г. Уссурийска (Приморский край) / М.А. Шишлова, С.А. Ханкова // Научный альманах. 2015. – № 5 (7). – С. 191–196. URL: <http://ucom.ru/doc/na.2015.05.191.pdf>. (дата обращения: 05.02.2018).
9. Аксенов В.И. Химия воды. Аналитическое обеспечение лабораторного практикума [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.И. Аксенов, Л.И. Ушакова, И.И. Ничкова. – Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2014. – 140 с. URL: <http://hdl.handle.net/10995/29022> (дата обращения: 20.02.2018).
10. СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод». – 2000.
11. Журавель Е.В. Детергенты в водах залива Петра Великого и их влияние на морскую биоту: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Владивосток, 2001. – 26 с.

References

1. Lozhnichenko O.V. Ekologicheskaja khimija: uchebnoe posobie dlja vuzov [Environmental chemistry: textbook for universities]. Moscow, Akademiia, 2008, 265.
2. Novokshanova A.L. Laboratornyi praktikum po organicheskoj, biologicheskoj i fizkolloidnoj khimii: uchebnoe posobie [A laboratory course in organic, biological and physcolloidal chemistry: textbook]. St. Petersburg, GIORД, 2009, 224.
3. Guseva T.V. Gidrokhimicheskie pokazateli sostoianija okruzhaiushchej sredy: spravochnye materialy [Hydrochemical environmental indicators: reference materials]. Moscow, FORUM: INFRA-M, 2007, 192.
4. Khoroshavin V.Iu The study of natural processes of formation of chemical composition of surface waters for the purpose of estimating the critical anthropogenic load and sustainability of aquatic ecosystems of the taiga zone of Western Siberia [Issledovanie estestvennykh protsessov formirovaniia khimicheskogo sostava poverkhnostnykh vod s tsel'iu otsenki kriticheskikh antropogennykh nagruzok i ustojchivosti vodnykh

ekosistem taezhnoi zony Zapadnoi Sibiri]. Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Tyumen state University, 2014, no. 12, pp. 33–34.

5. Agbalian E.V. Hydrochemical indicators of quality of natural waters of small lakes of the Nadym river basin [Gidrokhimicheskie pokazateli kachestva prirodnykh vod malykh ozer basseina reki Nadym]. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia – Progress of modern natural Sciences, 2015, no. 11, pp. 186–190.

6. Moiseenko T.I. Vodnaia ekotoksikologiya: Teoreticheskie i prikladnye aspekty [Aquatic ecotoxicology: Theoretical and applied aspects]. Moscow, Nauka, 2009, 400.

7. Naumov Iu.V. Ekologiya Primorskogo kraia: uchebnoe posobie dlia vuzov [Ecology of Primorsky Krai: textbook for universities]. Vladivostok, Izd-vo Instituta tekhnologii i biznesa, 2010, 206.

8. Shishlova M.A. Detergents in rivers of Ussuriisk (Primorsky Krai) [Detergents v rechnykh vodakh g. Ussuriiska (Pri-

morskii kraii)]. Nauchnyi al'manakh – Scientific almanac, 2015, vol. 7, no. 5. URL: <http://ucom.ru/doc/na.2015.05.191.pdf>. (accessed 05.02.2018).

9. Aksenov V.I. Himiya vody. Analiticheskoe obespechenie laboratornogo praktikuma [Jelektronnyj resurs]: uchebnoe posobie [Water chemistry. Analytical support of laboratory work [Electronic resource]: a tutorial]. Yekaterinburg, Ekaterinburg: Ural'skij federal'nyj universitet, 2014. 140 p. URL: <http://hdl.handle.net/10995/29022> (accessed: 20.02.18).

10. SanPiN 2.1.5.980-00 «Gigienicheskie trebovaniya k ohrane poverhnostnykh vod». [SanPiN 2.1.5.980-00 «Hygienic requirements to surface water protection»]. 2000.

11. Zhuravel' E.V. Detergenty v vodakh zaliva Petra Velikogo i ikh vliianie na morskuiu biotu: Avtoref. Dis... kand. biol. nauk [Detergents in the waters of Peter the Great Bay and their influence on marine biota: the author. Dis... kand. Biol. sciences']. Vladivostok, 2001, 26.