

ВЫДЕЛЕНИЕ ДОЛИ ТЕХНОГЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В РЕКАХ УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ

Т. П. Спицына, Р. А. Степень

Сибирский государственный технологический университет,

Красноярск, Россия

e-mail: t-spitsina@mail.ru

А. И. Хохлова

Красноярский государственный аграрный университет, Россия

Necessity of an adequate estimation of water pollution on the urbanized territory became obvious when Chinese industrial enterprises dumped the contaminated substances into the Amur river. To this end, a system for estimation of the technogenic background level of river water currents is developed and Krasnoyarsk industrial region was taken as an example. It has allowed to identify the technogenic component of the total pollution of the river and to quantitatively estimate the anthropogenous contribution. The developed approach for the estimation of the technogenic impact allows to quantitatively estimate the influence of the local sources to river water pollution and can be applied not only to the rivers of the Krasnoyarsk industrial region, but also to other territories.

Введение

В последние десятилетия на обширных территориях зарегистрированы значительные уровни загрязнения природных вод, вызванные деятельностью человека. Решение проблемы безопасного воздействия на водные экосистемы связано с обнаружением и оценкой факторов естественного и антропогенного происхождения, наносящих экологический ущерб популяциям гидробионтов. В настоящее время необходимость адекватной оценки загрязнения вод рек урбанизированной территории стала очевидной. Так, например, требуется определить, какие вредные вещества сбрасываются в реку Амур промышленными предприятиями Китая.

В исследованиях техногенную составляющую загрязнения в водотоках определяют по химическому стоку веществ и посредством расчета различных интегральных показателей. Поскольку показатель стока загрязняющих веществ в пределах сравнительно короткого времени является критерием направленности процессов взаимодействия воды с корой выветривания и биосферой, его существенные изменения за этот период (десятки лет) могут свидетельствовать о влиянии антропогенных факторов. Определению влияния техногенной составляющей на формирование ионного стока одной из рек Приморья посвящена

© Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 2006.

работа П.В. Елпатьевского [1], где рассмотрены факторы, метаморфизующие состав атмосферных осадков на пути их превращения в речную воду. Сравнивался химический состав речной воды в пяти пунктах выше, ниже и между тремя промышленными комплексами, загрязняющими воду. Техногенная составляющая определялась путем вычитания из суммарного ионного стока его природной составляющей, полученной умножением суммарного водного стока в замыкающем створе на концентрацию ионов в незагрязненных водотоках второго-третьего порядков. Доля антропогенных поступлений в общем ионном стоке, по данным исследователей, колеблется от 32.6 % для хлора, до 86.8 % для SO_4^{2-} , от 50.8 % для магния и до 73.0 % для кальция.

В работе В.К. Хильчевского [2] сопоставлены данные за расчетный период и период, характеризуемый относительным агрохимическим фоном. Предложена методика оценки влияния агрохимических средств на сток химических веществ с водохранилищ. Доля химических веществ, поступающих с сельхозугодий в речные воды за счет агрохимии R_c , определяется как отношение склонового стока, формирующегося за счет агрохимических средств на территории бассейна R_{cc} , и общего стока химических веществ R_p :

$$R_c = \frac{R_{cc}}{R_p}. \quad (1)$$

Оценивается индекс разделения углеводородов (УВ) естественного и антропогенного происхождения [3]. На фоновом участке определяются общее УВ^{фон} и валовое содержание органического вещества ОВ^{фон}. Отношение этих фоновых величин принимается за естественный индикатор отсутствия нефтяного загрязнения. Умножив полученную величину на общую концентрацию органических веществ ОВ_{общ} в любой точке (при условии ОВ_{общ} \gg УВ_{общ}), получают биогенную УВ_б составляющую на этой станции. Разность между количеством углеводородов УВ_{общ} и УВ_б принимается за абиогенную (антропогенную) составляющую УВ_{аб}:

$$\text{УВ}_{\text{аб}} = \text{УВ}_{\text{общ}} - \text{ОВ}_{\text{общ}} \left(\frac{\text{УВ}^{\text{фон}}}{\text{ОВ}^{\text{фон}}} \right). \quad (2)$$

В [3] отмечено, что при оценках техногенной составляющей большую роль играет выбор фонового участка, о котором заведомо известно, что на нем не содержится углеводородов, связанных с продуктами переработки нефти. Чтобы оценить это, нужны многочисленные дополнительные исследования.

Географо-экологический подход к означенной задаче нашел свое отражение в индексе антропогенной нагрузки на водные ресурсы (АНВР) [4], который представляет собой отношение плотности населения к среднегодовому слою стока с территории. Данный показатель позволяет установить количество жителей на единицу объема стока, что дает возможность существенно снизить зону поиска на водохранилище потенциально опасных участков. Однако сочетание гидролого-климатических и социальных факторов, определяющее высокие значения этого показателя, не всегда совпадает с характером размещения промышленного производства.

Описанные подходы не позволяют количественно выразить нагрузку, причиняемую водным системам деятельностью человека.

1. Объекты и методы исследований

На базе Красноярского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды с региональными функциями проводились исследования створов гидрохимической сети (рис. 1).

1. Река Енисей:

- пос. Удачный, 9 км выше города, 2 км выше поселка;
- г. Красноярск, 5 км ниже города, 3 км ниже впадения реки Березовки, вертикаль 0,1;
- г. Сосновоборск, 35 км ниже г. Красноярска, 0,5 км ниже устья реки Есауловки, три вертикали (0,1, 0,5, 0,9).

2. Река Базаиха:

- 9 км выше устья, вертикаль 0,5;
- устье, вертикаль 0,5.

3. Река Кача:

- пос. “Памяти 13 борцов”, 1 км выше поселка, вертикаль 0,1;
- 1 км выше г. Красноярска, 4 км выше впадения реки Бугач, вертикаль 0,9;
- в черте г. Красноярска, 0,5 км от устья, вертикаль 0,9.

С целью определения устойчивых природных характеристик воды проводилась обработка результатов гидрохимических исследований. Рассмотрены данные гидрохимической сети за 1985–2003 гг. по 27 определяемым показателям:

- главные ионы (макрокомпоненты): SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ;
- биогенные вещества: неорганические формы азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), растворенный неорганический фосфор (PO_4^{3-}), общее железо;

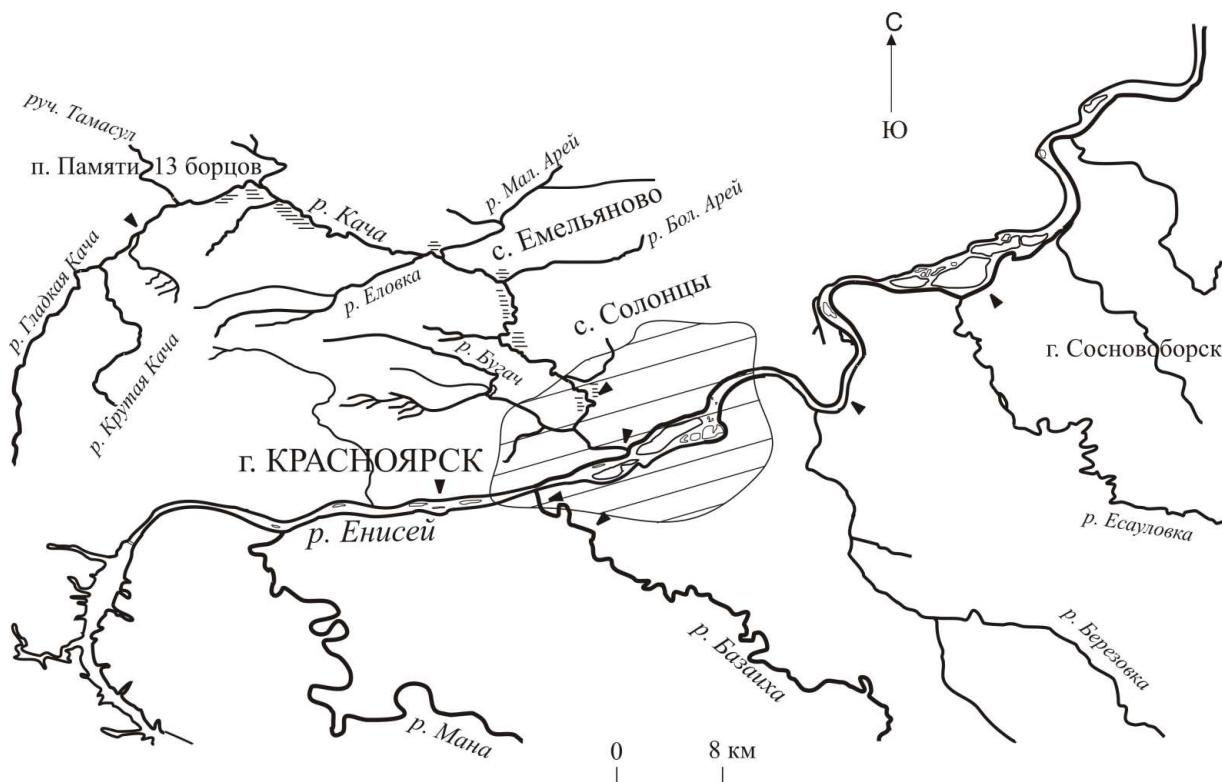


Рис. 1. Карта-схема сети водотоков Красноярского промышленного региона (треугольниками отмечены створы отбора проб).

- растворенный в воде кислород;
- взвешенные вещества и природные органические соединения: перманганатная окисляемость воды (ХПК) и биохимическое потребление кислорода (БПК₅);
- специфические загрязняющие вещества: фенолы, нефтепродукты, ксантогенаты, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), метанол, смолы и асфальтены, F⁻;
- микроэлементы: Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Mn²⁺.

В реке Енисей исследовались все перечисленные вещества, а в остальных водных объектах (реки Базаиха, Березовка, Кача и Бугач) 23 ингредиента (не определялись фтор, ксантогенаты, метанол, смолы и асфальтены). При выполнении исследований создана электронная база данных гидрохимической сети за 19 лет по рассматриваемым водотокам.

Выбор показателей качества воды основан на действующей в России системе нормирования качества поверхностных вод по предельно допустимым концентрациям загрязняющих веществ. Расчеты проводились в программах Microsoft® Excel 2002, Microsoft® Access 2002, Data Fit 8.0.32, Statistica 6.0.

2. Метод выделения техногенного фактора в реках урбанизированной территории

Выделение техногенной составляющей в химическом составе воды способствует осуществлению оценки степени воздействия, вносимого Красноярском и его пригородом в ухудшение качества водных объектов (рек Енисея, Качи и Базаихи).

В работе использована методика, основанная на первоначальной оценке фонового состояния воды [5] в верхних створах рек Красноярского промышленного региона. Для реки Енисей это поселок Удачный (9 км выше города), для реки Качи — поселок “Памяти 13 борцов” (1 км выше поселка, 4.5 ниже слияния рек Гладкая Кача и Крутая Кача), река Базаиха (9 км выше устья). За фоновую концентрацию C_{ϕ}^* принимается статистически обоснованная верхняя доверительная граница возможных средних значений содержания поллютанта в воде, найденная по результатам гидрохимических наблюдений для наиболее неблагоприятного в отношении качества воды периода (сезона) года.

Для расчета этой характеристики был использован ряд данных за 19 лет (в случае реки Базаиха — 5 лет) для каждого вещества. Статистическая обработка исходных данных осуществлялась следующим образом. Один год из двух или трех лет (последний) принимался за основной. Из предыдущих лет брались данные только за те годы, в которых концентрации рассматриваемого вещества несущественно отличаются от концентраций этого вещества за основной год.

Учитывая, что закон распределения значений концентраций поллютантов в анализируемых выборках может иметь различный характер и изменяться во времени, для оценки существенности или несущественности различия данных в сравниваемых выборках использован непараметрический статистический критерий Вильконсона — Манна — Витни (критерий u) [5]. Оценка различия сравниваемых выборок концентраций осуществлялась по формулам

$$u = T_1 - \frac{n_1(n_1 + 1)}{2}; \quad (3)$$

$$u = \frac{n_2(n_2 + 1)}{2} + n_1n_2 - T_2. \quad (4)$$

Здесь T_1 — меньшая сумма рангов в сравниваемых выборках; n_1 — число значений концентраций в выборках с суммой рангов T_1 ; T_2 — большая сумма рангов в сравниваемых выборках; n_2 — число значений концентраций в выборке с суммой рангов T_2 .

Если число данных в выборке более восьми ($m^* > 8$), то оценку различия концентраций в двух сравниваемых выборках проводили по критерию z , который представляет собой (приближенно) нормированную величину, распределенную по нормальному закону:

$$z = \frac{u - \frac{m^*n^*}{2} - \frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{m^*n^*(m^* + n^* + 1)}{12}}} - \frac{u - 0.5(m^*n^* + 1)}{0.289\sqrt{m^*n^*(m^* + n^* + 1)}}, \quad (5)$$

где величины m^* и n^* характеризуют соответственно объем большой и малой выборок.

В том случае, если величина z попадала в интервал $-1.28 < z < 1.28$, разница между концентрациями двух сравниваемых выборок принималась несущественной (не значимой при $P = 0.90$).

Далее исходные данные группировались по интервалам времени (поквартально) в годовом цикле. Задача последующей обработки информации заключалась в выделении в каждом виде градаций наиболее неблагоприятного периода, т. е. когда наблюдалась наиболее высокие концентрации рассматриваемого вещества. Из каждой градации были исключены чрезмерно высокие или низкие концентрации в соответствии с ГОСТ 11.002-73 при уровне значимости $\alpha = 0.01$.

В каждом виде градаций градация с наибольшей средней концентрацией принималась за основную. Если выделенная градация по своим концентрациям существенно отличалась от остальных градаций данного вида, то верхняя доверительная граница средней концентрации вещества в ней принималась за предварительную величину искомой фоновой концентрации $C_{\phi(\text{предв})}^*$:

$$C_{\phi(\text{предв})}^* = \bar{C}_\phi - \frac{S_{C_\phi} t_{St}}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

где \bar{C}_ϕ — средняя концентрация вещества в рассматриваемой градации; S_{C_ϕ} — среднее квадратическое отклонение концентрации; t_{St} — коэффициент Стьюдента при $P = 0.95$; n — число данных в градации.

Если градация, принятая за основную, отличалась от одной или нескольких других градаций данного вида несущественно, то результаты наблюдений, попавшие в несущественно отличающиеся градации, объединялись с результатами наблюдений основной градации. Для вновь объединенной (укрупненной) градации определялась средняя концентрация. Ее верхняя доверительная граница, определяемая по формуле (5), составляет $C_{\phi(\text{предв})}^*$. За фоновую C_{ϕ}^* принималась наибольшая из величин $C_{\phi(\text{предв})}^*$, рассчитанных для различных видов градаций.

По каждому из ингредиентов по всем наблюдаемым выборкам выполнены следующие расчеты:

- получена разность значений концентраций второго (третьего) створа и фонового за исследуемый период в каждой точке временного ряда;
- в полученной разности с помощью функции распределения выделены периоды, характеризующие временную годовую динамику каждого вещества;
- массив данных для каждого ингредиента разбит на выделенные периоды и вычислено среднее арифметическое (\bar{x});

- определена техногенная характеристика C_t как разница \bar{x} и C_ϕ^* ;
- для проверки гипотезы о равенстве средних для двух выборок данных из разных генеральных совокупностей проведен двухвыборочный t -тест Стьюдента;
- при условии $t_{\text{набл}} < t_{\text{крит}}$ значения \bar{x} массивов данных объединены и рассчитан коэффициент техногенного фона для каждого вещества.

3. Выделение техногенной составляющей загрязнения поверхностных вод Красноярского промышленного региона

Таким образом, разработанная методика оценки антропогенной нагрузки позволяет количественно оценить воздействие локальных источников загрязнения речной воды. Она может быть применима не только для рек Красноярского промышленного региона, но и для других территорий.

Первоначально были рассчитаны фоновые концентрации веществ. Полученные сведения послужили количественными характеристиками содержания веществ в данном створе при наиболее неблагоприятных ситуациях, обусловленных как естественными условиями формирования химического состава и свойств воды водотока, так и влиянием всех источников загрязнения, расположенных выше. В реке Енисей за 19 расчетных лет фоновые характеристики следующих веществ превышают нормативы: Fe общее 0.137...0.385 мг/л (1.4...3.9¹⁾), фенолы 0.001...0.003 мг/л (1.0...3.0), СПАВ 0.013...0.037 мг/л (0.1...3.7), смолы и асфальтены 0.110...0.238 мг/л (2.2...4.8), Cu^{2+} 4.07...13.35 мкг/л (4.1...13.4), Zn^{2+} 14.72...23.96 мкг/л (1.5...2.4). Причиной низкого качества воды является наличие источников загрязнения выше створа. Так, экстремально высокие концентрации цинка, меди и нефтепродуктов часто фиксируются на всем протяжении реки, от верховьев до г. Красноярска в пунктах наблюдения: р. Енисей — г. Кызыл, Саянское водохранилище — кордон Джойская Сосновка, р. Енисей — г. Абакан, Красноярское водохранилище — пос. Усть-Абакан, р. Енисей — г. Дивногорск.

Количество ингредиентов, фоновые концентрации которых превышают ПДК, гораздо больше для реки Качи: Fe общее 0.370...0.993 мг/л (3.7...9.9), ХПК 18.65...26.54 мг/л (1.2...1.8), фенолы 0.001...0.008 мг/л (1.0...8.0), нефтепродукты 0.059...0.879 мг/л (1.2...17.6), СПАВ 0.012...0.048 мг/л (1.2...4.8), Cu^{2+} 3.16...10.99 мкг/л (3.2...11.0), Zn^{2+} 10.17...55.52 мкг/л (1.1...5.6), Mn^{2+} 21.2...49.19 мкг/л (2.1...4.9). Такое превышение связано как с высоким природно-фоновым содержанием (для Fe, Cu^{2+} , Mn^{2+} , ХПК), так и с влиянием хозяйственной деятельности человека (для Zn^{2+} , фенолов, нефтепродуктов и СПАВ) на участке выше фонового створа.

В реке Базаихе C_ϕ выходит за границы нормативов для тех же веществ, что и в случае реки Качи, но к их числу прибавляются БПК₅ и ионы Al^{3+} .

В таблице приведены значения антропогенного фона (C_t) для водотоков Красноярского промышленного региона. Таким образом, можно сделать обоснованный вывод, что для реки Качи поверхностный сток имеет природное загрязнение только по ионам железа, алюминия и марганца, поскольку значение C_t превышает ПДК во втором створе только для этих веществ (в 13.4, 2.4, 15.8 соответственно). В остальных случаях причиной высоких

¹⁾ в скобках курсивом дано содержание вещества в ПДК (предельно допустимая концентрация веществ).

Значения техногенной составляющей C_t и ее доверительный интервал Q , мг/л

Поллютант	Створ 2			Створ 3		
	Гидрологический период, мес.	C_t	Q	Гидрологический период, мес.	C_t	Q
Р. ЕНИСЕЙ						
Аммоний	5–7	0.093	0.067	6–8	0.061	0.038
	8–4	0.132	0.039	9–5	0.124	0.036
Нитриты	12	0.006	0.003	12	0.009	0.003
Нитраты	12	0.145	0.042	5–9	0.036	0.006
				10–4	0.197	0.053
Фосфаты	5–8	0.011	0.006	5–8	0.007	0.004
	9–4	0.007	0.002	9–4	0.027	0.014
Железо	12	0.07	0.03	12	0.12	0.05
Взвешенные вещества	4–6	6.56	2.49	4–6	5.98	2.95
	7–8	3.32	1.40	7–8	2.42	1.25
	9–10	3.73	1.71	9–10	11.77	5.01
	11–3	2.12	0.91	11–3	4.87	1.83
БПК ₅	12	1.42	0.22	5–9	0.44	0.15
				10–4	1.00	0.21
ХПК	12	8.02	0.75	12	4.68	0.77
Фенолы	12	0.092	0.017	12	0.002	0.0007
Нефтепродукты	12	0.000	—	12	0.061	0.040
Ксантогенаты	12	0.012	0.008	12	0.011	0.001
СПАВ	12	0.014	0.005	12	0.010	0.004
Смолы и асфальтены	12	0.021	0.018	12	0.020	0.016
Медь*	12–5	0.00	—	12–5	0.96	0.17
	6–11	0.58	0.12	6–11	3.71	1.56
Цинк*	12	7.69	2.55	5–7	14.12	8.05
				8–4	7.72	3.96
Никель*	12	0.00	—	5–7	1.41	0.44
				8–4	4.70	3.98
Алюминий*	12	15.54	11.57	12	15.02	11.55
Марганец*	12	4.81	1.83	12	5.41	2.12
Р. КАЧА						
Аммоний	1–12	0.980	0.677	1–12	0.958	0.244
Нитриты	4–6	0.045	0.010	4–6	0.018	0.003
	7–10	0.025	0.011	7–9	0.075	0.005
				10	0.028	0.009
Нитраты	1–12	0.873	0.222	1–12	0.848	0.154
Фосфаты	1–12	0.114	0.047	1–12	0.142	0.030
Железо	4–5	1.34	0.57	4–5	1.50	0.63
	6–10	0.00	—	6–10	0.42	0.17
Взвешенные вещества	4–5	158.75	56.49	4–6	118.69	41.71
	6–10	19.36	10.46	7–10	34.12	15.81
БПК ₅	4–5	1.22	0.49	4–6	2.02	0.71
	6–10	0.94	0.31	7–10	2.49	0.79
ХПК	1–12	8.08	1.99	1–12	12.63	2.52
Фенолы	1–12	0.000	—	1–12	0.133	0.024
Нефтепродукты	1–12	0.000	—	1–12	0.122	0.033

Продолжение таблицы

Поллютант	Створ 2			Створ 3		
	Гидрологический период, мес.	C_t	Q	Гидрологический период, мес.	C_t	Q
СПАВ	1–12	0.043	0.029	1–12	0.016	0.008
Медь*	1–12	0.78	0.09	1–12	8.14	1.63
Цинк*	1–12	4.67	1.84	1–12	14.66	7.63
Никель*	1–12	3.60	1.67	1–12	10.40	3.94
Алюминий*	1–12	94.79	35.80	1–12	63.65	15.69
Марганец*	4–5	158.37	43.79	1–12	157.94	16.51
	6–10	6.10	1.99			
Р. БАЗАИХА						
Хлориды	12	0.11	0.03			
Нитраты	12	0.029	0.009			
Взвешенные вещества	4–7	1.95	0.61			
БПК ₅	12	0.08	0.30			
Фенолы	12	0.001	0.0001			
Нефтепродукты	4–6	0.03	0.007			
Железо	12	0.06	0.01			

* Данные указаны в мкг/л.

концентраций ионов аммония, органических веществ, фенолов, нефтепродуктов, СПАВ, катионов цинка и никеля является деятельность человека.

Значительную долю загрязняющих веществ река Енисей получает ниже впадения в нее реки Березовки, что приводит к высокими значениями C_t для фенолов, нефтепродуктов, катионов железа, цинка и никеля в третьем створе. На рис. 2 и 3 приведены значения антропогенной составляющей исследуемых выборок по сравнению с их средним значением (\bar{x}). Можно видеть, что хотя значения C_t для нитрит- и нитрат-ионов, аммония, фосфатов, БПК₅, ХПК, ксантогенатов не превышают предельно допустимых концентраций, их доля в общем загрязнении водотока составляет от 63.7% (нитриты, створ 2) до 20.1% (ксантогенаты, створ 3).

В реке Каче гидрохимическая ситуация несколько иная, как можно видеть из таблицы и рис. 2. Из веществ, составляющих наибольший антропогенный фон (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Fe общее, СПАВ, Mn^{2+}), только нитрат- и фосфат-ионы не превышают ПДК.

В реке Базаихе высокие показатели техногенного фона обнаружены только для фенолов (1.0 ПДК). Их поступление связано с процессами образования автохтонного органического вещества в донных отложениях и вторичным загрязнением водотока. Однако нитрат-ионы и нефтепродукты (39.3 и 27.7% соответственно) составляют наибольшую долю в загрязнении этого водного объекта (рис. 3).

Таким образом, разработанная в данной работе методика оценки антропогенной нагрузки позволяет количественно оценить воздействие локальных источников загрязнения речной воды. Она может быть применима не только для рек Красноярского края, но и других территорий.

Использование различных подходов к оценке состояния вод красноярской агломерации позволило наглядно проанализировать влияние различных факторов на экологическое состояние и режим гидрохимического стока рек. Концентрация веществ в реках является

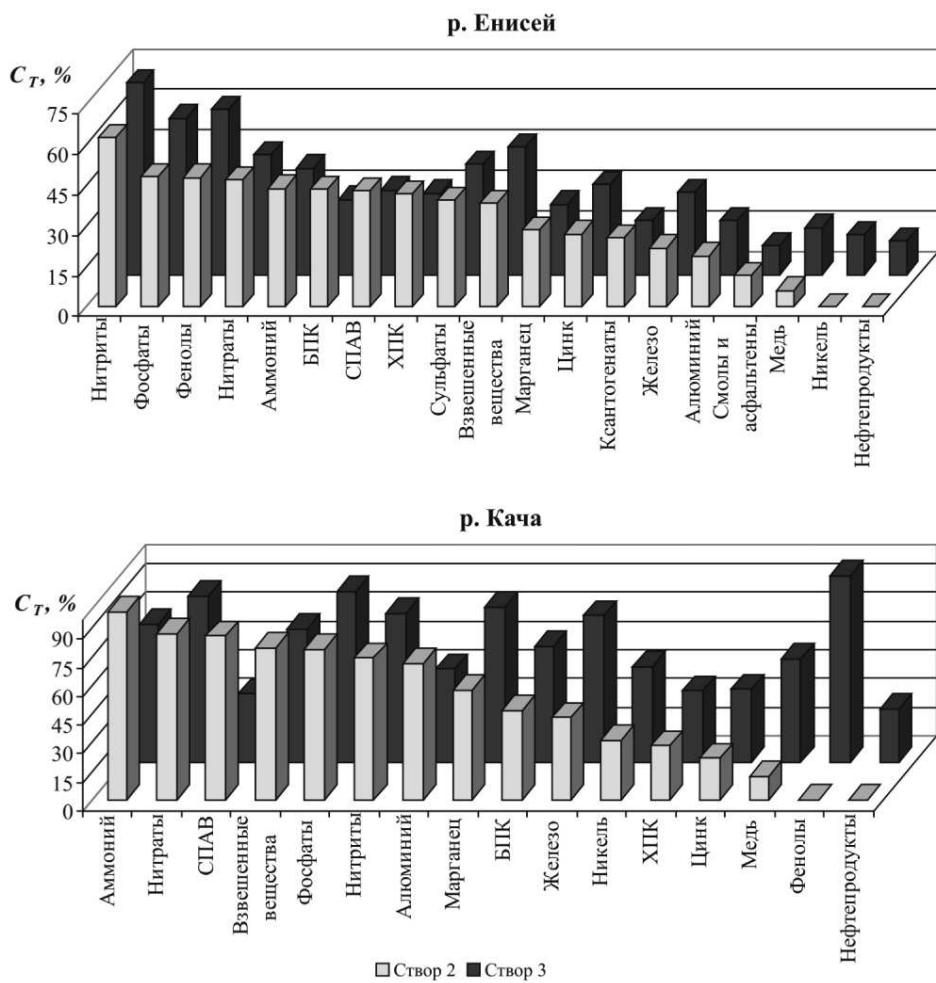


Рис. 2. Доля техногенной составляющей Красноярского промышленного региона в общем загрязнении рек Енисея и Качи.

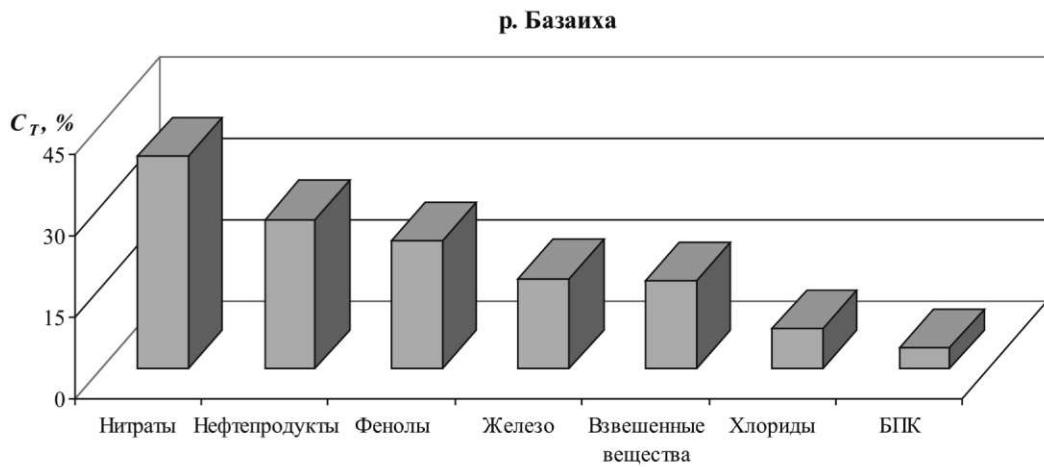


Рис. 3. Доля техногенной составляющей Красноярского промышленного региона в общем загрязнении реки Базаихи.

интегральной характеристикой совокупности природных и хозяйственных воздействий на водосбор и все компоненты его ландшафтных комплексов, включая рельеф, почвенный и растительный покров, подземные и поверхностные воды притоков.

Должна существовать научно обоснованная мера возможного вторжения в естественную природную среду, соотнесенная с региональными особенностями водных систем. Разработанная авторами система для оценки техногенной нагрузки стала решающим фактором в деле изучения природного и антропогенного вклада в загрязнение водотоков.

Список литературы

- [1] ЕЛПАТЬЕВСКИЙ П.В. Роль техногенного фактора в формировании ионного стока // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток, 1976. С. 17–27.
- [2] ХИЛЬЧЕВСКИЙ В.К., ГОРОХОВСКАЯ М.С. Экологические аспекты выноса с речным стоком химических веществ в водные объекты бассейна Днепра // Водные ресурсы. 1999. № 4. С. 506–511.
- [3] БИКБУЛАТОВ Э.С., БИКБУЛАТОВА Е.М., ЕРШОВ Ю.В., СТЕПАНОВА И.Э. Антропогенная и естественная составляющие углеводородов в воде оз. Неро Ярославской обл. // Водные ресурсы. 2004. № 1. С. 78–84.
- [4] ФАЩУК Д.Я. Оценка антропогенной нагрузки на водосборы Черного и Азовского морей (географо-экологический подход) // Водные ресурсы. 1998. № 6. С. 694–711.
- [5] ПРОВЕДЕНИЕ расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков: Метод. указания. РД 52.24.622-2001. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. 61 с.

Поступила в редакцию 9 ноября 2006 г.