

И. В. Бульская, А. П. Колбас, А. А. Волчек

Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, г. Брест, Республика Беларусь

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СТОКА С УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ НЕКОТОРЫМИ ИОНАМИ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

В статье представлены оригинальные результаты исследования вклада стока с поверхности городских крыш, дорожного полотна и компонентов песчано-солевых противогололедных смесей в загрязнение поверхностного стока с урбанизированных территорий хлорид-, фосфат-, нитрат-ионами и ионами аммония, а также нефтепродуктами на примере г. Бреста.

➤ **Ключевые слова:** *поверхностный сток, урбанизация, загрязнение, нутриенты, нефтепродукты.*

Введение

Возрастающие темпы урбанизации по всему миру считают изучение экологического состояния урбанизированной среды одним из наиболее актуальных вопросов. Известно, что реки являются системообразующим элементом любой экосистемы, в которую они входят. Начиная с 1980-х годов, активно изучается загрязнение поверхностного стока с урбанизированных территорий (ПСУТ). Большой процент непроницаемых для влаги поверхностей – дороги, тротуары и крыши – приводит к существенному смещению естественного баланса в сторону образования ПСУТ. Доказано, что ПСУТ вносит весомый вклад в загрязнение рек наряду с коммунальными и промышленными стоками [1, 2, 3, 4]. В Республике Беларусь качество ПСУТ изучено недостаточно, еще меньше внимания уделялось изучению источников попадания загрязнителей в ПСУТ.

В мировой научной литературе вопрос загрязнения ПСУТ изучен более подробно. Установлено, что с дорожных покрытий урбанизированных территорий в поверхностный сток попадают нефтепродукты, тяжелые металлы, взвешенные вещества. На состав стока с дорог оказывают влияние такие факторы, как состояние дорожного полотна, интенсивность движения, продолжительность сухих периодов, интенсивность осадков, способы и интенсивность хозяйствования [3, 4]. Сток с поверхности крыш, представляющих значительный процент городских непроницаемых поверхностей, изучен значительно хуже, чем сток с дорог. На качество стока с поверхности крыш оказывают влияние как состав атмосферных осадков, так и тип крыши (кровельный материал, размер, уклон) и расположение здания, вещества, накопленные на поверхности крыши – пылевые частицы, растительные остатки, и продукты жизнедеятельности птиц и грызунов. В поверхностном стоке с крыш обнаруживают также продукты сжигания ископаемого топлива, вещества, применяемые в сельском хозяйстве, тяжелые металлы, ионы, а также опасные микроорганизмы [5, 6]. Следует отметить, что существенное влияние на состав стока оказывают региональные особенности исследуемых территорий, например, традиционные материалы для покрытия дорог и крыш, способы хозяйствования и процент непроницаемых для влаги площадей. Кроме того, в странах с холодным климатом состав ПСУТ существенно отличается в период выпадения дождей (летний период) и период снеготаяния (зимний период), т.к. механизм и динамика формирования ПСУТ при выпадении жидких атмосферных осадков и таянии снега различны.

Целью данной работы является исследование вклада стоков с дорожного полотна и крыш, а также песчано-солевых смесей, в загрязнение ПСУТ с территории г. Бреста некоторыми ионами и нефтепродуктами.

Объекты и методы исследования

Исходными данными исследования послужили пробы воды, отобранные в период с июля 2013 по август 2014. В частности, использовались пробы: 1) поверхностного стока с территории г. Бреста, отобранные в месте выхода ливневых коллекторов к реке Мухавец, 2) стока с крыш, отобранные в конце водосточных труб зданий на тех же улицах, что обслуживаются задействованными в исследовании коллекторами, 3) стока с поверхности дорожного полотна, 4) песчано-солевой смеси, применяемой для предотвращения оледенения на территории города.

Жидкие пробы отбирались в пластиковую посуду объемом 1 л и анализировались в течение 24 часов с момента отбора. Пробы песчано-солевой смеси отбирались в пластиковые пакеты, транспор-

тировались в лабораторию и высушивались при 105 °С. Исследуемые компоненты определялись в водной вытяжке. Анализ на содержание хлорид-ионов проводился методом титриметрии (аргентометрии). Анализ на содержание фосфат- и нитрат-ионов, а также ионов аммония проводился методом фотометрии на спектрофотометре PROSCAN Special Instruments (2010). Анализы выполнены в лаборатории кафедры химии УО «Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина». Анализ на содержание нефтепродуктов проводился флуориметрическим методом на Флюорат – 02.3 M Lumex liquid analyzer (2005) в ГУ «Республиканский центр аналитического контроля» [7].

Пределы погрешностей измерений составили для pH – 0,2; для фосфат-ионов – 7,85%; для нитрат-ионов – 9,74%; для ионов аммония – 8,73%; для хлорид-ионов – 5%; для нефтепродуктов – 5%.

Результаты и обсуждение

Согласно полученным данным, различия в содержании ионов между стоком с крыш в летний и зимний период являются незначительными и не являются статистически значимыми, что согласуется с результатами других исследований для территории со схожим климатом [8].

Анализ коэффициентов корреляции показал сильную связь между концентрациями ионов аммония и нитрат-ионов, а также концентрациями ионов аммония и фосфат-ионов (коэффициенты корреляции $r = 0,65$ и $r = 0,82$ соответственно) вне зависимости от периода отбора проб. Это с большой долей вероятности указывает на то, что данные ионы попадают в сток с крыш из одного источника.

Средняя концентрация фосфат-, нитрат-ионов и ионов аммония в стоке с крыш значительно превышает среднюю концентрацию соответствующих ионов в ПСУТ (на 45,37%, 79,92% и 17,20% соответственно), отобранном во время тех же гидрологических событий. Аналогичные тенденции отмечены для этих контаминантов в ряде европейских стран [3]. Средняя концентрация нефтепродуктов в стоке с крыш существенно ниже (на 87,15%) средней концентрации соответствующих ионов в ПСУТ (рис. 1). Разница в содержании нитрат-ионов является статистически достоверной ($t = 1,33 < t_{\text{критич.}} = 1,81$; $t = 2,65 > t_{\text{критич.}} = 1,86$; $t = 0,58 < t_{\text{критич.}} = 1,90$ для фосфат-, нитрат-ионов и ионов аммония соответственно).

Сравнение содержания некоторых ионов в стоке с крыш разного типа, характерных для г. Бреста, представлено на рис. 2. Как показал анализ, среднее содержание ионов аммония и фосфат-ионов в стоке со скатных крыш меньше, чем в стоке с плоских крыш, вне зависимости от кровельного материала. В тоже время среднее содержание нитрат-ионов меньше в стоке с крыш, покрытых металлочерепицей, чем в стоке с шиферных и битумных крыш, наиболее высокие концентрации нитрат-ионов обнаружены в стоке с крыш с шиферным покрытием, однако данное различие с другими типами крыш статистически не достоверно ($t = 1,70 < t_{\text{критич.}} = 1,81$; $t = 0,85 < t_{\text{критич.}} = 2,01$ для металлочерепичных и битумных крыш соответственно).

Среднее содержание нитрат-ионов и нефтепродуктов выше в стоке с дорожного полотна, чем в ПСУТ, отобранном во время тех же гидрологических событий (на 27, 87% и 58,93% соответственно, рис. 3а, д). Высокое значение коэффициента корреляции ($r = 0,81$) между содержанием нитрат-ионов и нефтепродуктов в стоке с дорожного полотна указывает на общее происхождение этих загрязнителей. Очевидна роль передвижных источников загрязнения (автотранспорта). Среднее содержание ионов аммония и хлорид-ионов в стоке с дорожного полотна ниже, чем в поверхностном стоке с территории г. Бреста (на 57,34% и 72,3% соответственно, рис. 3в, г). Содержание фосфат-ионов в стоке с дорожного полотна и ПСУТ практически не различается (рис. 3б). Различия являются статистически достоверными для нитрат-ионов и хлорид-ионов ($t = 95,06 > t_{\text{критич.}} = 2,01$; $t = 16,66 > t_{\text{критич.}} = 2,02$ соответственно) и не достоверными для нефтепродуктов, ионов аммония и фосфат-ионов ($t = 1,25 < t_{\text{критич.}} = 2,02$; $t = 1,21 < t_{\text{критич.}} = 6,31$; $t = 0,18 < t_{\text{критич.}} = 1,94$ соответственно).

Согласно нормативным документам, в ПСУТ в Беларуси из проанализированных в данном исследовании показателей регулируются только содержание нефтепродуктов. Среднее содержание нефтепродуктов превышает установленные допустимые концентрации в стоке с дорожного полотна и ПСУТ (на 220% и 31,67% соответственно). Содержание нефтепродуктов в стоке с крыш незначительно.

Для оценки степени загрязненности исследованных стоков по остальным показателям использовались предельно допустимые концентрации для рыбо-хозяйственных водоемов. Среднее содержание фосфат-ионов в десятки раз превысило норматив в пробах стока с крыш, с дорожного полотна и ПСУТ, среднее содержание хлорид-ионов превысило норматив только в ПСУТ в зимний период (в 7 раз), однако следует учесть, что сток с дорожного полотна для данного исследования отбирался только в летний период, когда влияние песчано-солевой смеси на состав стока с дорожного полотна может быть только косвенным. Среднее содержание ионов аммония превысило норматив во всех типах проанализированных проб (в 3,9; 1,4; 2 и 3,2 раза соответственно в стоке с крыш, с дорожного полотна, ПСУТ летнего и зимнего периода).

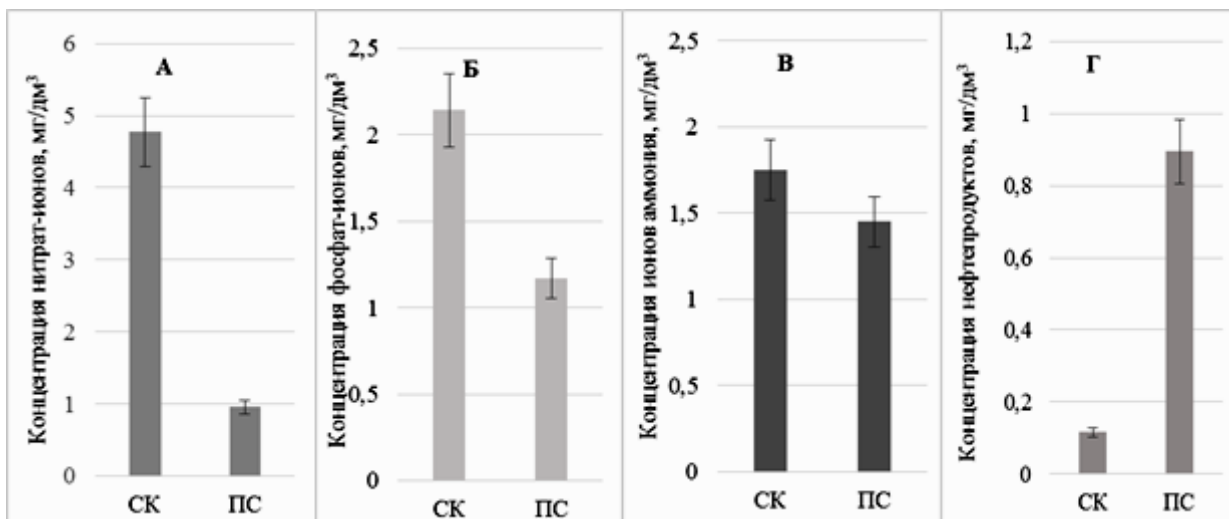


Рисунок 1 – Содержание ионов и нефтепродуктов в стоке с крыши (СК) и поверхностном стоке (ПС) с территории г. Бреста за весь период исследований

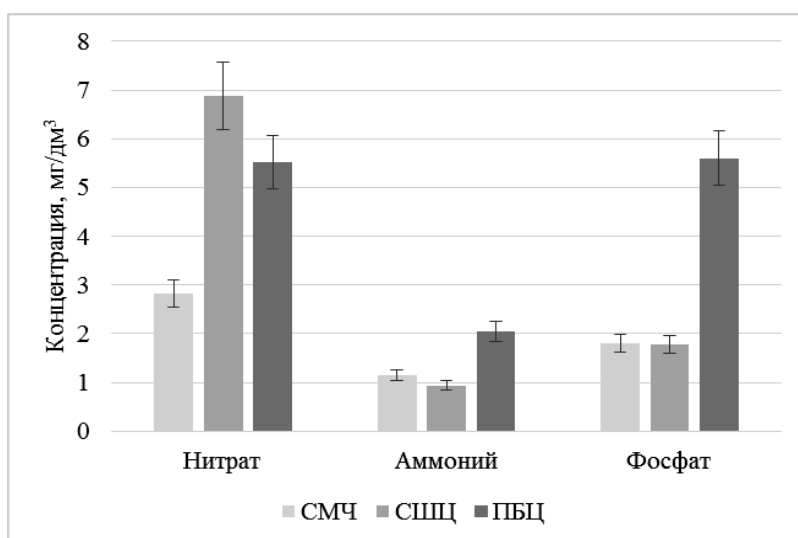


Рисунок 2 – Содержание ионов в стоке с крыши разного типа: * СМЧ – сток со скатных крыш, покрытых металлочерепицей с окрашенными водостоками; ** СШЦ – сток со скатных крыш, покрытых шифером с оцинкованными водостоками; *** ПБЦ – сток с плоских крыш, покрытых битумом с оцинкованными водостоками

Результаты анализа песчано-солевой смеси представлены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что песчано-солевая смесь является источником не только хлорид-ионов, но и фосфат-ионов и ионов аммония. Содержание нитрат-ионов незначительно.

Таблица 1
Содержание ионов в песчано-солевой противогололедной смеси, мг/кг сухой смеси

№ пробы	Нитрат	Аммоний	Фосфат	Хлорид
1	0,00	1,33	1,45	435,16
2	0,04	1,38	9,75	412,16
3	0,00	0,98	8,60	359,44
4	0,00	1,03	12,05	115,02
5	0,00	0,64	14,35	194,10
Среднее:	0,008	1,07	9,24	303,18

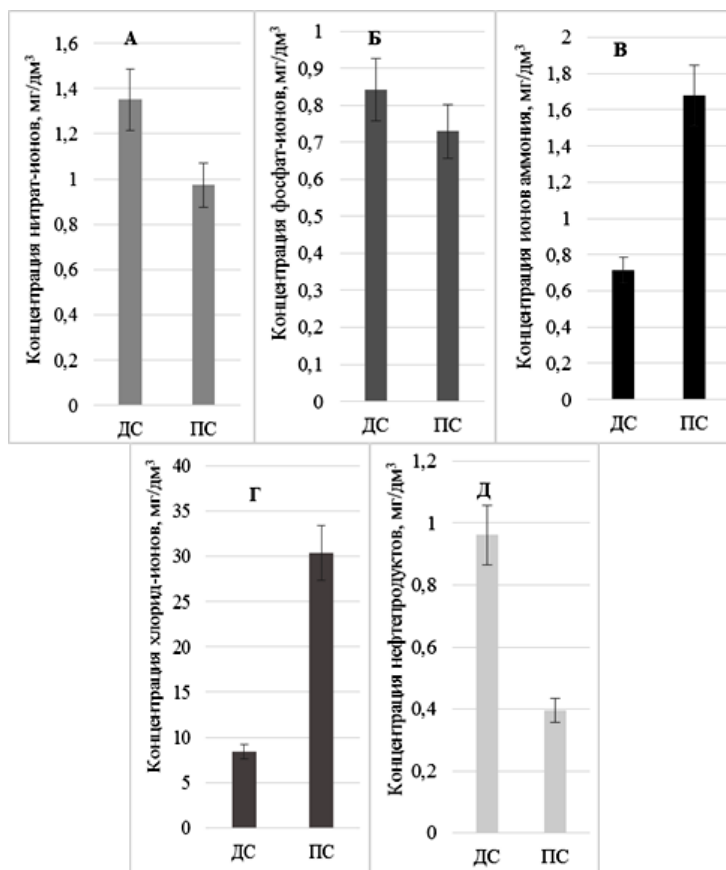


Рисунок 3 – Содержание ионов и нефтепродуктов в стоке с дорожного полотна (ДС) и поверхностном стоке (ПС) с территории г. Бреста

По результатам данного исследования можно заключить, что сток с крыш является существенным источником поступления в ПСУТ нитрат- и фосфат-ионов в течение года. Полученные данные указывают на то, что нитрат-, фосфат-ионы и ионы аммония поступают из общего источника, однако более низкая корреляция с нитрат-ионом указывает на то, что сток с крыш не единственный источник нитрат-ионов в ПСУТ. На территориях с низкой промышленной активностью, к которым можно отнести г. Брест (отсутствует крупная металло- и нефтеперерабатывающая промышленность, топливом для ТЭЦ является природный газ), ионы аммония и фосфат-ионы в стоке с крыш имеют биогенное происхождение из накопленных на крышах экскрементов птиц и грызунов, произрастающих мхов, лишайников и листового опада. Ионы аммония, накапливающиеся на крышах из атмосферы в периоды без осадков, играют важную роль в повышении pH стока, что может способствовать повышению содержания фосфат-ионов в стоке с крыш [3, 5]. Схожая динамика среднего содержания фосфат-ионов и ионов аммония в зависимости от типа крыш подтверждает гипотезу их общего происхождения. Содержание ионов аммония и фосфат-ионов в стоке со скатных крыш меньше, чем в стоке с плоских крыш, вне зависимости от кровельного материала, т.к. на плоских крышах более благоприятные условия для накопления растительных остатков и экскрементов, для закрепления мхов, лишайников и листового опада, которые являются основным источником этих ионов в стоке с крыш. Среднее содержание нитрат-ионов меньше в стоке с крыш, покрытых металлочерепицей, чем в стоке с шиферных и битумных крыш. Содержание загрязнителей в стоке с крыш зависит в первую очередь от сорбционных способностей кровельного материала. Содержание основных ионов, как правило, ниже в стоке с крыш с металлическим покрытием [8], так как адсорбционная способность у таких покрытий меньше, чем у шиферных или битумных, а значит, металлические крыши накапливают меньшее количество ионов. Кроме того, шиферные и битумные покрытия содержат некоторое количество нитратов как следы технологических процессов их изготовления.

Более высокие концентрации ряда загрязнителей в стоке с крыш чем в ПСУТ можно объяснить тем, что процесс естественного осаждения и накопления загрязнителей из атмосферы в период без осадков на поверхности крыш протекает без вмешательства таких факторов, как движение транспорта и пешеходов, а также тем, что кровельные материалы, как правило, являются полностью непрони-

чаемыми, в то время как покрытия дорог обладают некоторой проницаемостью и способны впитывать часть контаминантов в растворенном виде, главным образом первые порции ПСУТ, образующиеся в начале дождя. Поэтому, например, содержание нитратов в стоке с крыш значительно выше, чем в ПСУТ [2].

В литературе имеются данные о том, что длительное воздействие стоков с крыш может оказывать негативное воздействие на биологические системы, вследствие токсического действия на живые организмы компонентов стока [6, 9].

Высокая концентрация нитрат-ионов в стоке с дорожного полотна объясняется тем, что соединения азота являются типичным продуктом сжигания углеводородного топлива, в том числе и в двигателях внутреннего сгорания автотранспорта [5, 10]. Происхождение нитрат-ионов от выхлопов автотранспорта подтверждается высоким коэффициентом корреляции с содержанием нефтепродуктов, указывающим на общее происхождение этих загрязнителей. Это означает, что сток с дорожного полотна вносит вклад в загрязнение ПСУТ нитрат-ионами наряду со стоком с крыш.

Среднее содержание нефтепродуктов в стоке с дорожного полотна значительно выше, чем в ПСУТ, поэтому сток с дорожного полотна следует считать основным источником нефтепродуктов в ПСУТ, что согласуется с данными ряда исследований [3, 4].

Статистически значимые различия между средним содержанием фосфат-ионов в стоке с дорожного полотна и ПСУТ отсутствуют ($t = 0,18 < t_{\text{критич.}} = 1,94$).

Среднее содержание хлорид-ионов в стоке с дорожного полотна ниже, чем в ПСУТ с территории города. Это можно объяснить тем, что хлорид-ионы в составе противогололедных смесей могут накапливаться в течение зимнего периода на городских поверхностях (тротуары, клумбы, газоны, обочины дорог) и вымываться впоследствии стоком с этих поверхностей, особенно интенсивно в весенний сезон, повышая, таким образом, содержание хлорид-ионов в ПСУТ.

Высокое содержание хлорид-ионов в образцах песчано-солевой смеси указывает на то, что песчано-солевая смесь является основным источником хлорид-ионов в ПСУТ зимнего периода. Концентрация фосфат-ионов и ионов аммония в зимнем ПСУТ выше, чем в летнем [12], т.к. песчано-солевая смесь является дополнительным источником этих компонентов в ПСУТ в зимний и весенний периоды. Вещества песчано-солевой смеси накапливаются в снежном покрове и попадают в ПСУТ во время промежуточных зимних оттепелей и итогового весеннего снеготаяния.

Во многих странах с холодным климатом применение солей в составе противогололедных смесей является основной причиной вторичного засоления водотоков и водоемов [4].

Данные проведенного исследования также доказывают, что ПСУТ в зимний период является источником соединений азота и фосфора, содержание которых в водах р. Мухавец на протяжении последних лет превышает установленные нормативы. Значительная доля соединений азота и фосфора также поступает в ПСУТ со стоком с крыш и дорожного полотна. Фосфор и азот являются важнейшими биогенными элементами, поступление в водоемы которых приводит к эвтрофикации, т.е. к резкому и не контролируемому развитию растительности в водоёмах («цветению» вод), что в свою очередь приводит к дефициту кислорода, замору рыб и угнетению естественной водной фауны. Помимо регионального уровня данная проблема имеет и глобальное значение, так как река Мухавец относится к бассейну Балтийского моря и своим загрязнением может усиливать и его эвтрофикацию.

Особенности территории играют ключевую роль в формировании ПСУТ. Застройка современного г. Бреста производилась с XIX века, и на сегодняшний момент в городе имеются районы как с более старой малоэтажной, так и более новой многоэтажной застройкой. Для дорог применяется асфальтовое покрытие, для тротуаров – асфальтовое покрытие и бетонная плитка; непроницаемые покрытия чередуются с проницаемыми территориями – зелеными насаждениями. Наиболее традиционными кровельными материалами являются металлические, шиферные и битумные покрытия. Все перечисленные особенности являются типичными характеристиками большинства городов Восточной и Центральной Европы. Следовательно, результаты исследования ПСУТ, полученные на примере г. Бреста, могут быть распространены на другие урбоэкосистемы с умеренно континентальным климатом.

Выводы

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Сток с крыш является источником загрязнения ПСУТ нитрат-ионами и фосфат-ионами, содержание которых выше, чем в ПСУТ на 79,92 и 45,37% соответственно. Нитрат- и фосфат-ионы в стоке с крыш имеют преимущественно биогенное происхождение.

2. Сток с дорожного полотна является источником загрязнения ПСУТ нефтепродуктами и нитрат-ионами, т.к. их содержание выше на 58,93% и 27,87% соответственно, чем в ПСУТ. Источником

этих контаминантов является автомобильный транспорт.

3. Песчано-солевые противогололедные смеси являются источником загрязнения ПСУТ в зимний период не только взвешенными веществами и хлорид-ионами, но и фосфат-ионами и ионами аммония, которые были обнаружены в образцах смеси.

Список литературы

1. Невзорова, А. Б. Мониторинг техногенной нагрузки от поверхностных сточных вод на городскую дождевую канализацию / А. Б. Невзорова, [и др.] // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2011. – № 2. – С. 61–66.

2. Han, J. Distributions and transport of typical contaminants in different urban stormwater runoff under the effect of drainage systems / Desalination and Water Treatment // J. Han, X. Gao, Y. Liu, H. Wang, Y. Chen. – 2014. – No. 52 – P. 1455–1461.

3. Göbel, P. Storm water runoff concentration matrix for urban areas / P. Göbel, C. Dierkers, W. G. Coldewey // Journal of Contaminant Hydrology. – 2007. – № 91. – P. 26–42.

4. Tsihrintzis, V. M. Modeling and management of urban stormwater runoff quality: a review / V. M. Tsihrintzis, R. Hamid // Water Resources Management. – 2001. – № 11. – P. 137–164.

5. Gikas, G. D. Assessment of water quality of first-flush roof runoff and harvested rainwater / G. D. Gikas, V. A. Tsihrintzis // Journal of Hydrology. – 2012. – No. 466–467. – P. 115–126.

6. Polkowska, Z. Quality of roof runoff waters from an urban region (Gdansk, Poland) / Z. Polkowska, T. Gorecki, J. Namiesnik // Chemosphere. – 2002. – No. 49. – P. 1275–1283.

7. Алешка, В. И. Сборник методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь: в 3-х ч. – 2-е изд. – Минск : Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, Белорусский научно-исследовательский центр «Экология», 2005. – 282 с.

8. Tobiszewski, M. Roofing Materials as Pollution Emitters – Concentration Changes during Runoff / M. Tobiszewski, Z. Polkowska, P. Konieczka, J. Namieśnik // Polish Journal of Environ. Studies. – 2010. – Vol. 19, No. 5 – P. 1019–1028.

9. Lye, D. J. Rooftop runoff as a source of contamination: A review / Dennis J. Lye // Science of the Total Environment. – 2009. – No. 407 – P. 5429–5434.

10. Farreny, R. Roof selection for rainwater harvesting: quantity and quality assessments in Spain / R. Farreny et al. // Water Resources. – 2011. – No. 45 – P. 3245–3254.

11. Волчек, А. А. Влияние ливневых сточных вод на загрязнение водоемов Брестской области / А. А. Волчек, И. В. Бульская // Природнае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця: Зборнік навуковых прац / Палескі аграрна-экалагічны інстытут НАН Беларусі, ППВГУП «Издательство "Альтернатива"»; редкол. М. В. Михальчук. – Брест, 2012. – С. 29–31.

12. Bulskaya, I. Pollution of the surface runoff from the territory of Brest, Belarus / I. Bulskaya, A. Volchek // Proceedings of the IWA 6th Eastern European Young Water Professional Conference “East meets West”, Istanbul, Turkey, 28–30 May, 2014. – 2014. – P. 62–69.

I. V. Bulskaya, A. P. Kolbas, A. A. Volchek

POLLUTION SOURCES OF THE SURFACE RUNOFF FROM URBANIZED AREAS WITH SEVERAL IONS AND OIL PRODUCTS

The results of original research of the input of roof and road runoff as well as sand and salt deicing composites in the pollution of surface runoff from urbanized territories with chloride, nitrate, phosphate and ammonia ions, as well as oils are presented in the article.