

Министерство образования и науки Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Инженерно-строительный институт

Работа допущена к защите
Заведующий кафедрой ГСиПЭ
_____ А.Н. Чусов
«_____» _____ 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРА

**ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И
СТОЧНЫХ ВОДАХ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА МЕТОДОМ
СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИИ**

по направлению 08.04.01 Строительство
по образовательной программе
08.04.01_17 Городское строительство и хозяйство

Выполнил

студент гр. 23141/4

А.С. Михайлова

Научный руководитель

доцент кафедры ГСиПЭ ИСИ, к.т.н.

М.Ю. Андрианова

Научный консультант:

ассистент кафедры ГСиПЭ ИСИ

Е.А. Бондаренко

Санкт-Петербург

2019

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	6
1.1. Мониторинг водных объектов Санкт-Петербурга и Ленинградской области	6
1.2. Сточные воды Санкт-Петербурга и их влияние на водотоки города	9
1.3. Флуориметрические и фотометрические характеристики для мониторинга загрязнения речных вод.....	14
1.4. Река Охта и Оккервиль	18
1.5. Выводы по первой главе.....	19
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	20
2.1 Объекты исследования и пробоотбор.....	20
2.2 Методы исследования.....	23
Глава 3. Результаты и обсуждение	26
3.1 Оптические показатели речной воды.....	26
3.2 Оптические показатели сточных вод	29
3.3 Химические показатели вод.....	30
3.4. Коэффициенты корреляции между химическими и оптическими показателями.....	39
3.5. Выводы по третьей главе.....	41
Заключение	43
Список использованных источников	44

Введение

Одной из причин загрязнения поверхностных вод в городах России является сброс сточных вод в водные объекты. В Санкт-Петербурге около 98 % городских сточных вод поступает в канализацию и направляется на очистку. Продолжает развиваться канализационная система: ведется строительство новых коллекторов, что позволит канализовать стоки со всей территории города, тем самым ликвидировать прямые выпуски стоков в водные объекты и, следовательно, улучшить экологическую ситуацию в Неве и ее притоках [1–3]. Однако полностью устранить риск загрязнения городских водотоков невозможно. Присутствует риск аварий на очистных сооружениях и несанкционированные сбросы от предприятий [2]. Также не исключены ошибочные или намеренные подключения бытовой канализации новостроек к ливневой канализации или дренажным трубам [4, 5], имеющих прямые выпуски в реки.

Качество воды в водотоках города контролируется в нескольких створах, отборы проб проводятся несколько раз в год, обычно не чаще одного раза в месяц согласно РД 52.24.309–2016. Очевидно, что для своевременного выявления загрязнений и принятия управленческих решений такая периодичность контроля недостаточна. В настоящее время предлагается повысить оперативность мониторинга водных объектов, в том числе за счет совершенствования лабораторно-аналитической базы, внедрения автоматизированных средств контроля, более широкого использования мобильных гидрохимических лабораторий [6]. В такой ситуации будут востребованы методы экспресс-анализа.

Цель данной работы состояла в характеристике сточных и речных вод по оптическим и химическим параметрам и их сопоставлении. Результаты работы могут использоваться в организации экспресс-мониторинга качества воды.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены и решены следующие **задачи исследования:**

1. Проанализировать литературные данные о химических и оптических характеристиках вод городских рек Санкт-Петербурга и городских сточных вод.

2. Провести химический анализ проб воды из рек Охты и Оккервиля, а также сточных вод по следующим показателям: общий органический углерод, общий азот, общий неорганический углерод, концентрации катионов и анионов, и др.

3. Получить спектры флуоресценции и спектры оптической плотности проб воды из Охты и Оккервиля, а также сточных вод.

4. Выявить пространственную и временную вариабельность полученных оптических параметров и химических показателей, выявить взаимосвязь между ними, дать рекомендации для их использования в мониторинге вод.

Объектами исследования является вода рек Охты и Оккервиля, сточные воды из канализационных колодцев Политехнического университета.

Методика исследований включает в себя методы количественного анализа:

1) химический анализ проб воды (определение общего органического углерода, неорганического углерода, общего азота, концентраций катионов и анионов).

2) оптический анализ проб воды методами спектрофлуориметрии, спектрофотометрии.

Практическая значимость работы заключается в том, что ее результаты могут быть использованы в онлайн-мониторинге воды.

Научная новизна работы состоит в том, что для изученных водных объектов впервые получены и проанализированы спектры оптической плотности и спектры флуоресценции.

По теме магистерской диссертации были **опубликованы следующие работы:** «Оптические характеристики сточных вод Политехнического университета» /М.Ю. Андрианова, Е.А. Бондаренко, А.С. Михайлова, Н.И. Немчинова, Е.Н. Романова // Вестник Пермского национального

исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. - 2018.- №2.- С.110-123.

«Photometric and fluorimetric data for pollution monitoring in river waters» / E.Bondarenko, A. Mikhailova, J. Lednova, M. Andrianova // 2018 IEEE 4th International Forum on Research and Technologies for Society and Industry (IEEE RTSI -2018), September 10-13, 2018, Palermo, Italy.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Мониторинг водных объектов Санкт-Петербурга и Ленинградской области

Интегральная оценка экологического состояния водных объектов на территории Санкт-Петербурга и Ленинградской области проводится при помощи режимных наблюдений, которые организованы в систему государственного мониторинга водных объектов (ГМВО), осуществляемого Северо-Западным межрегиональным территориальным управлением по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Северо-Западное УГМС), Невско-Ладожским бассейновым водным управлением (НЛБВУ), Роспотребнадзором и территориальным органом Федерального агентства водных ресурсов (Росводресурсы)[7].

В центрах мониторинга загрязнения природной среды (ЦМС) производят аналитическую обработку проб, а также в лабораториях Псковского, Новгородского, Калининградского и Карельского ЦГМС - подразделениях Северо-Западного УГМС. Ежегодный объем работ определяется государственным заданием на выполнение государственных услуг по основным видам деятельности[7].

Мониторинг поверхностных вод суши осуществляется на 90 реках и 12 водоемах (122 пункта). В пунктах третьей категории отбор проводится один раз в месяц, четвертой категории – один раз в квартал. В зависимости от программы работ в каждом пункте определяются от 15 до 49 показателей [7]. По полученным результатам обработки проб поверхностных вод ежегодно выпускаются обзоры.

Отбор проб и анализ химического состава вод проводится в соответствии с требованиями нормативных документов Росгидромета. Методики, по которым выполняется химический анализ, входят в РД 52.18.595-96 («Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения

окружающей природной среды» с учетом дополнений и изменений), утвержденный Росгидрометом и Госстандартом России [7].

В качестве норматива для оценки загрязненности природной воды в Росгидромете используются предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ, наиболее жесткие (минимальные) значения из совмещенных списков [7].

Химический анализ поверхностных вод проводится по стандартным программам, принятым на сети стационарных пунктов наблюдений. Пробы воды на водных объектах в зависимости от установленной программы отбираются в створах либо ежемесячно, либо один раз в квартал. Отбор проб привязывается к основным фазам гидрологического режима (зимняя и летняя межень, весеннее половодье, осенний паводок и т.д.). В соответствии с программой в пробе воды определяются физические свойства, газовый состав, главные ионы, органические вещества, в том числе загрязняющие, биогенные компоненты и загрязняющие вещества неорганического происхождения (15-49 показателей) [7].

В пунктах ГСН при проведении плановых гидрохимических съемок в 2018 году в Санкт-Петербурге и Ленинградской области было зафиксировано 9 значений концентраций, квалифицируемых как экстремально высокое загрязнение (ЭВЗ) и 20 – как высокое загрязнение (ВЗ) (см. табл. 1.2).

В соответствии с Методическими Указаниями «Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям» проводится ежегодная оценка состояния загрязненности поверхностных вод [8].

Случаи высоких и экстремально высоких загрязнений [9]

Водный объект	Пункт	Створ, вертикаль	Дата отбора	Показатели – концентрации в ПДК
СЛУЧАИ ЭВЗ				
Санкт-Петербург				
р. Каменка	Санкт-Петербург	5 км выше устья	12.02	Марганец – 58 ПДК
			06.03	Марганец – 65 ПДК
			03.04	Марганец – 77 ПДК
р. Охта	Санкт-Петербург	0,05 км выше устья	05.03	Марганец – 62 ПДК
			02.04	Марганец – 67 ПДК
		1,5 км выше устья	05.03	Марганец – 60 ПДК
			02.04	Марганец – 67 ПДК
31.07	Марганец – 51 ПДК			
р. Славянка	Санкт-Петербург	0,04 км выше устья	13.09	Кислород растворенный- 1,80 мг/дм ³
СЛУЧАИ ВЗ				
Санкт-Петербург				
р. Каменка	Санкт-Петербург	5 км выше устья	1.01	Марганец – 45 ПДК
			07.05	Марганец – 31 ПДК
			05.06	Марганец – 42 ПДК
			14.11	Марганец – 34 ПДК
			05.12	Марганец – 39 ПДК
р. Нева	Санкт-Петербург	0,5 км ниже впадения р. Охта	14.11	Марганец – 31 ПДК
р. Охта	Санкт-Петербург	0,05 км выше устья	10.01	Марганец – 31 ПДК
			13.02	Марганец – 42 ПДК
			05.06	Марганец – 35 ПДК
		1,5 км выше устья	10.01	Марганец – 35 ПДК
			13.02	Марганец – 42 ПДК
			05.06	Марганец – 47 ПДК
			05.06	Растворенный кислород - 2,1 мг/дм ³
			14.11	Марганец – 31 ПДК
			05.12	Марганец – 49,8 ПДК
		0,9 км выше впадения руч. Капралье	02.04	Марганец – 31 ПДК
			05.06	Марганец – 36 ПДК
			31.07	Растворенный кислород - 2,90 мг/дм ³
Протока № 840	Санкт-Петербург	0,2 км выше устья	02.04	Марганец – 32 ПДК

Несмотря на довольно большой объем наблюдений, проводимых организациями различных ведомств, система ГМВО в существующем виде не может соответствовать перечисленным выше требованиям к мониторингу водных объектов по следующим причинам [10]:

- недостаточное количество гидрометрических и гидрохимических пунктов наблюдений;
- неравномерное распределение сети по территории, не в полной мере отражающее условия формирования и использования речного стока в бассейне;
- несовершенство применяемых приборов и технических средств;
- отсутствие гидробиологического мониторинга;
- несогласованность и фактическое отсутствие единого координатора действий организаций, осуществляющих наблюдения, что является наиболее серьезным недостатком существующей системы мониторинга в бассейне р. Нева;
- отсутствие действенного контроля за данными наблюдений. Это, прежде всего, касается данных по водопотреблению и водоотведению. Достоверность сведений по объемам водозаборов и сбросам, а также по качеству сбрасываемых вод практически полностью зависит от «доброй воли» и добросовестности самих водопользователей, которые, во многих случаях, не проводя физических измерений качественных и количественных характеристик забираемой и сбрасываемой воды, представляют в отчетных материалах плановые характеристики водопользования или данные по заявкам хозяйств;
- отсутствие единой интегрированной Базы данных о водных объектах и их использовании.

1.2. Сточные воды Санкт-Петербурга и их влияние на водотоки города

На сегодняшний день в Петербурге проходят очистку 98,6% всех стоков. На очистных сооружениях очистка проходит в полном соответствии с рекомендациями Хельсинкской комиссии по защите Балтики. Строительство Главного канализационного коллектора северной части города является одним из крупнейших экологических проектов, направленных на прекращение сброса неочищенных сточных вод в водоемы города. Оно завершилось в октябре 2013 года. Благодаря Главному коллектору в систему коммунальной канализации

переключено 76 прямых выпусков неочищенных хозяйственно-бытовых, общесплавных сточных вод расходом 334 тыс. м³/сут.

Инвестиционная программа предприятия и План снижения сбросов, согласованный Департаментом Росприроднадзора по СЗФО и Комитетом по природопользованию охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности, предусматривают постепенное закрытие оставшихся прямых выпусков. Оставшиеся 1,4% сточных вод сбрасываются через прямые выпуски в центральных районах Петербурга с плотной городской застройкой. Несмотря на их небольшой расход, их закрытие требует реализации технически сложных и финансово затратных проектов.

Для прекращения сброса неочищенных сточных вод в р. Карповка в данный момент проводятся работы по переключению прямых выпусков в Петроградском районе по набережной р. Карповка. Сточные воды будут направлены на очистку на Северную станцию аэрации. Срок выполнения работ – до конца декабря 2019 г. Для остановки сброса неочищенных сточных вод в р. Славянка строятся наружные канализационные сети по Северному проезду для переключения общесплавного выпуска «ОбщМет» на сети коммунальной канализации.

Главное мероприятие по прекращению сброса неочищенных сточных вод – строительство Охтинского тоннельного канализационного коллектора в Красногвардейском районе. В следствие этого будет ликвидирован сброс сточных вод в реку Охту общим объемом около 11 млн. м³ сточных вод в год, а также появится возможность развития территорий. По проекту строительства Охтинского коллектора будут переключены 43 выпуска (в том числе 18 выпусков промышленных предприятий), отводящих сточные воды в бассейн реки Охта общим расходом около 30 тыс. м³ в сутки. Также планируется переключить 15 общесплавных и хозяйственно-бытовых выпусков и 7 дождевых выпусков в реку Карповку с общим расходом 2 тыс. м³ в сутки. Полностью строительство коллектора завершится в 2020 году.

Все бытовые сточные воды ГУП Водоканал планирует переключить на очистные сооружения к 2022 году. Вопрос отведения и очистки поверхностного стока планируется решить после 2030 года.

Примерно две трети территории Санкт-Петербурга (преимущественно в старых районах – Центральном, Петроградском, Адмиралтейском, Приморском, Московском) занимает общесплавная сеть водоотведения, в других районах имеется как раздельная (полураздельная), так и общесплавная канализация. На территории Васильевского острова Полное реализовано раздельное водоотведение, полураздельная (в виде хозяйственно-бытовых и дождевых сетей) – в других районах города: севернее Муринского ручья, на правом берегу Невы, в Купчино, на Юго-Западе [11]. Система канализования поделена на бассейны канализования. Стоки каждого бассейна направляются на определенные канализационные очистные сооружения.

За последние годы, ситуация по очистке сточных вод изменилась в положительном ключе: [12]

- на юго-западных очистных сооружениях установлены приборы онлайн контроля на аэротенках, которые позволяют оперативно производить корректировку технологического процесса;
- на канализационных очистных сооружениях г. Сестрорецка приобретены мешалки и переходные зоны аэротенков и оптимизированы процессы преферментации сырого осадка, работы илоуплотнителей, а также разработан технологический регламент отбора уплотненного ила;
- на канализационных очистных сооружениях п. Репино оптимизирована схема ввода реагента Ферикс в технологический процесс, оптимизирована работа стабилизатора, а также разработан технологический регламент отбора уплотненного ила;
- на канализационных очистных сооружениях г. Колпино был проведен ремонт аэрационной системы 3-х секций 1 очереди аэротенков по технологии Креал; на юго-западных очистных сооружениях внедряется биосенсорная

информационная система определения качества очистки сточных вод. Данная система основана на природной чувствительности организма речных раков к токсичным веществам. Сердечный ритм раков мгновенно меняется в зависимости от малейших изменений окружающей среды, что позволяет провести моментальную и точную диагностику загрязнения воды высокотоксичными веществами [12].

В 2010 году по каждому промышленному предприятию был составлен паспорт, в котором прописаны сведения о предприятии, информация о выпусках сточных вод без очистки, сведения о проведенном обследовании, данные о мероприятиях по прекращению сточных вод без очистки, схема и возможные сроки подключения к системе коммунальной канализации.

Большое внимание уделяется реконструкции и ремонту сетей системы канализования. В 2010 году были проведены работы по реконструкции, капитальному ремонту и строительству канализационных сетей протяженностью 42,4 км [12].

В состав бытовых сточных вод входят минеральные соединения и органические вещества. Первые представлены солями аммония, фосфатами, хлоридами, гидрокарбонатами и другими соединениями. Такие воды обычно имеют слабощелочную реакцию среды ($\text{pH} = 7,2 \dots 7,8$). Органические вещества, содержащиеся в бытовых сточных водах, можно разделить на две группы: безазотистые и азотосодержащие вещества. Безазотистые органические вещества представлены углеводами и жирами. Основная часть азотосодержащих органических соединений представлена белками и продуктами их гидролиза. Также особую форму примеси бытовых сточных вод представляют микроорганизмы, среди которых зачастую присутствуют болезнетворные формы бактерий и вирусов. Взвешенные вещества в городских сточных водах содержатся в концентрации 100-500 мг/л. Из них доля оседающих веществ (выпадающих в осадок в течение 2-х часов) составляет 50-75% [13], причем значительную их часть составляют органические примеси.

В табл.1.2 представлены показатели качества неочищенных сточных вод Санкт-Петербурга для бассейнов канализования Центральной станции аэрации (ЦСА) и Северной станции аэрации (ССА) [11]. Также в ней содержатся данные по тем же показателям для вод реки Невы на входе в город (в створе устья реки Славянки). Следует отметить, что разные значения показателей для сточных вод станций аэрации объясняется неодинаковостью условий формирования стока и соотношения бытовых и производственных сточных вод. В таблице данные пересчитаны по отношению к соответствующим значениям ПДК для водных объектов хозяйственно питьевого и культурно-бытового водопользования [14-16].

Существует ряд параметров для экспрессной оценки качества воды, изменение которых свидетельствует о загрязнении городскими сточными водами. Так, увеличение удельной электропроводности во многих случаях служит признаком загрязнения, поскольку содержание главных ионов (натрия, калия, кальция, магния, хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов) в сточных водах часто выше, чем в речных [17, 18]. Повышенные концентрации ионов аммония указывают на недавнее фекальное загрязнение, нитратов – на давнее [19, 20]. Кроме соединений азота, бытовые стоки содержат органические примеси, которые могут регистрироваться на проточных анализаторах общего органического углерода, датчиках цветности и мутности воды. Следует отметить, что на взвешенные примеси (которые увеличивают мутность воды) в бытовых стоках приходится около половины всего органического вещества [19, 2]. Присутствие главным образом растворенных органических примесей может оцениваться не только по цветности воды, но и по ее оптической плотности при 254 нм [22]. Флуориметрические показатели также дают возможность выявить органические примеси воды, позволяя отличить вещества техногенного характера от растворенного органического вещества природных вод [23–25].

Состав сточных вод Санкт-Петербурга и реки Невы [19]

Наименование загрязнителя	Концентрация, мг/л			ПДК	Отношение к ПДК		
	ЦСА	ССА	Нева		ЦСА	ССА	Нева
Взвешенные вещества	180	170	12	0,25	14,69	13,87	0,97
БПК ₅	150	150	1,56	2	75,00	75,00	0,78
ХПК	320	300	20,3	15	21,33	20,00	1,35
Азот общий	27	29	1,02	1(-)	27,00	29,00	1,02
Азот аммонийный	20	22	0,11	2 (1,5)	10,00	11,0	0,055
Азот нитратный	0,08	0,093	0,7	45	0,0018	0,002	0,015
Азот нитритный	0,33	0,38	0,04	3,3	0,10	0,11	0,012
Фосфор общий	4,5	4,5	0,15	2 (-)	2,25	2,25	0,075
Фосфор минер.	3,8	3,8	0,09	3,5	1,08	1,08	0,025
Нефтепродукты	1,36	1,62	0,04	0,1	13,60	16,20	0,40
СПАВ	0,85	0,8	0,02	0,5	1,70	1,60	0,04
Железо	2,29	6,5	0,09	0,3	7,63	21,56	0,30
Медь	0,034	0,044	0,004	1	0,034	0,044	0,004
Цинк	0,3	0,38	0	1	0,30	0,38	0,00
Никель	0,024	0,026	0	0,1 (0,02)	0,24	0,26	0,00
Cr(III)	0,0	0,027	0,0	0,5	0,028	0,05	0,004
Свинец	0,035	0,019	0,0	0,03 (0,01)	1,16	0,63	0,16
Кадмий	0,0015	0,0046	0,0006	0,001	1,50	4,60	0,60
Алюминий	0,77	2,258	0,014	0,5	1,54	4,51	0,028
Марганец	0,16	0,4	0	0,1	1,60	4,00	0,00
Ртуть	0,0005	0,0004	0	0,0005	1,60	0,80	0,00

где ССА-северная станция аэрации, ЦСА-центральная станция аэрации.

1.3. Флуориметрические и фотометрические характеристики для мониторинга загрязнения речных вод

Оптические параметры воды, такие как интенсивность флуоресценции и оптическая плотность, может применяться в различных случаях, когда требуется быстрое или онлайн определение параметров воды. На оптическую плотность воды (D) влияет концентрация органических и неорганических примесей. В контроле качества природных, питьевых и сточных вод значения D определяются при нескольких длинах волн. На водопроводной станции снижение D является признаком эффективной очистки воды. Фотометрические методы используется для измерения таких контролируемых параметров, как цветность и мутность. Цветность определяется по данным нескольких длин

волн выбранным из диапазона от 360 до 700 нм [26]. Измерение мутности проводится на одной длине волны от 800 до 880 нм [27]. D при 254 нм (D_{254}) традиционно используется для оценки концентрации растворенного органического вещества [28, 29]. Тем не менее, коэффициент пропорциональности между D_{254} и концентрацией органических веществ сильно различается. Например, $SUVA_{254}$ рассчитывается как результат деления D_{254} на концентрацию общего содержания органического углерода (ТОС) в мг / л в природных водах от 1 до 6 ($\text{mgTOC} \cdot \text{m}^{-1}$) [29].

Спектры D могут предоставить информацию о веществах, поглощающих и рассеивающих свет. Спектрофотометрия исходного образца воды широко применялась в качестве аналитического инструмента для грубой оценки количества органического вещества и его качественной характеристики [29-31]. В последние десятилетия спектрофотометрия была реализована в онлайн контроле качества воды. Измерение спектра воды от 200 до 735 нм может быть сделано за 20-60 секунд [32].

Однако спектры поверхностных и сточных вод имеют много общего (см. рис. 1.3), особенно когда речные воды богаты природными органическими веществами, возникающими из почв или торфа. Обычно спектр D представляет собой линию, монотонно убывающую с ростом длины волны; по нему можно определить некоторые пики [30]. В некоторых случаях спектры различных вод выглядят одинаково и не дают достаточно информации для отличия воды загрязненной от незагрязненной части реки.

Спектры интенсивности флуоресценции (I) обеспечивают более достоверную информацию. Они могут быть использованы при мониторинге поверхностных вод [33, 34], при управлении процессом на водопроводных сооружениях [34, 35] или сточных водах на очистных сооружениях [36, 37].

Флуориметрический анализ относится к группе люминесцентных методов анализа, которые основаны на измерении интенсивности люминесцентного излучения, которое испускает проба. Для возбуждения фотолюминесцентного

сигнала используется излучение в диапазоне ультрафиолетовой и видимой области электромагнитного спектра[38].

Органическое вещество природных вод флуоресцирует в диапазоне от 250 до 700 нм длин волн под действием возбуждающего излучения в диапазоне от 190 до 600 нм. Типичный спектр, полученный на флуориметре, имеет следующие полосы. Первая серия полос наблюдается при одинаковой длине волны возбуждающего и испускаемого излучения: $\lambda_{p \max} = \lambda_{в}$. Их появление обусловлено релеевским рассеянием света на взвешенных примесях воды, а также отражением возбуждающего излучения от стенок кюветы. Вторая серия полос (меньшей интенсивности) наблюдается рядом с полосами релеевского рассеяния (в более длинноволновой области, т.е. справа). Это полосы комбинационного (рамановского) рассеяния света на молекулах воды. На удвоенной и утроенной длинах волн возбуждения и рядом с ними в спектрах люминесценции также наблюдаются полосы релеевского и комбинационного рассеяния света. Их появление связано с особенностями работы дифракционной решетки монохроматора возбуждения, которая помимо заданной длины волны также дает свет с длиной волны, кратной заданной. [39, 40].

Поверхностные воды имеют два основных типа пиков в спектрах флуоресценции (см. пример на рис. 1.1). Пики белкового типа наблюдаются при длине волны возбуждения 210– 300 нм и длина волны излучения 300 нм (тирозиноподобный пик) и 350 нм (триптофаноподобный пик). Пик гуминового типа шире и имеет максимальную эмиссию между 400 и 500 нм. В незагрязненных речных водах преобладает гуминовый пик. Спектры органических загрязнителей, такие как легкие масла, сточные воды, выщелачивание на свалках, имеют заметные протеиноподобные пики, которые могут быть даже выше, чем гуминоподобный пик [33, 35, 41, 42].

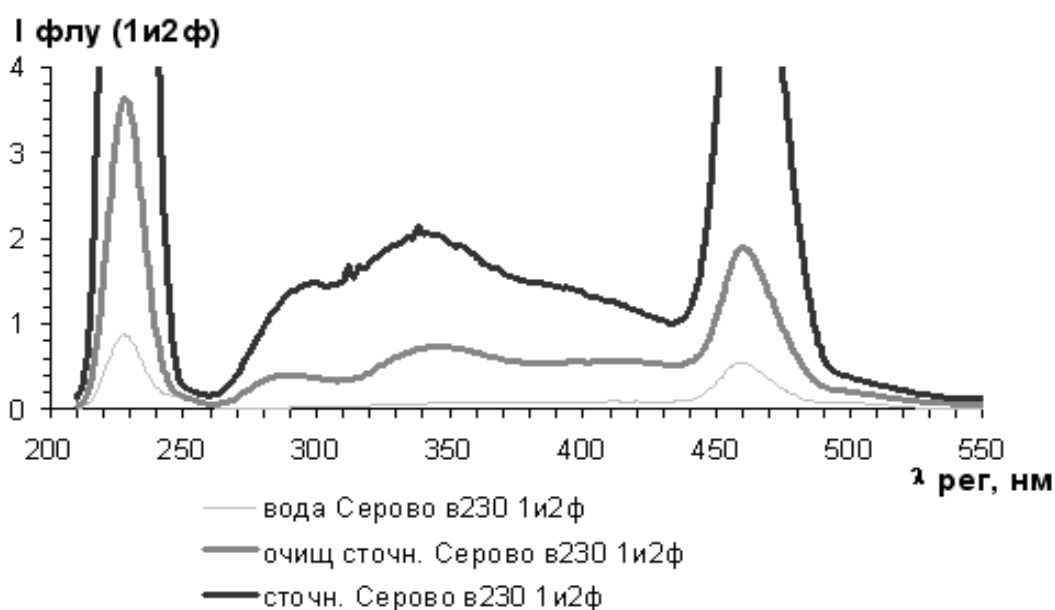


Рисунок 1.1. Примеры спектров флуоресценции подземной воды и сточной вод поселка Серово[49]

Корреляции между интенсивностью флуоресценции (I_{ex} , e_m) при определенных длинах волн возбуждения (e_x) и излучения (e_m) и химическими параметрами органического вещества в природных и загрязненных водах были изучены (обзор в [35]). Сильный или умеренный положительные корреляции были обнаружены между биохимическим потреблением кислорода (БПК) и высотой триптофано-подобного пика, БПК и высотой пика гуминового типа, общий органический углерод (ТОС) и гуминоподобный пик или триптофаноподобный пик. Сильные корреляции также были показаны между параметрами флуоресценции и концентрациями неорганических (не флуоресцирующих) соединений, типичные для сточных вод загрязнение (фосфаты, нитраты, общий азот, аммоний) [35]. Однако в некоторых исследованиях корреляция между ТОС или Интенсивность ХПК и пиков была слабой или не наблюдалась [35, 42, 43]. Эти результаты показывают, что состав и свойства реальных вод должны быть приняты во внимание перед применением флуоресцентные методы для мониторинга загрязнения.

1.4. Река Охта и Оккервиль

Река Охта является крупнейшим правым притоком реки Невы в черте города Санкт-Петербурга. Ее левый приток - река Оккервиль, впадающая в 1,8 км выше устья.

Исток Охты находится в районе Лемболовских высот на Карельском перешейке, длина реки составляет около 90 километров, причем 9 из них принадлежат территории города. Водосборная площадь Охты составляет 768 км². Охта питается озерами, расположенными в верховье реки. Сток реки на территории Санкт-Петербурга регулируется плотиной Охтинского водохранилища, поэтому уровень воды зависит от сбросов воды из водохранилища и, в нижнем течении, зависит от изменения уровня воды в Неве. В конце марта начинается весеннее половодье, в этот период и в период осенне-зимних паводков наблюдается максимальный расход воды. На протяжении реки есть набережные, а также ее пересекают пешеходные, автомобильные и железнодорожные мосты.

Река Оккервиль вытекает из болот к юго-западу от Колтушских высот. Протекает по Всеволожскому району Ленинградской области, Невскому и Красногвардейскому районам Санкт-Петербурга. В истоках носит название река Чёрная и имеет приток Хумалаев ручей.

На химический состав вод реки влияют сточные воды и площадные стоки. На основании сведений, полученных Северо-Западным УГМС, на одном из пунктов мониторинга поверхностных вод (р. Охта-створ моста Шаумяна) в 2010 г. река Охта была признана самой загрязненной рекой Балтийского гидрографического района. По показателям БПК₅, ХПК и комплексу загрязняющих веществ ее воды охарактеризованы как “очень грязные”, а основными загрязняющими веществами названы медь, железо, цинк, марганец и нитритный азот [40].

Исходя из важности влияния, которое река Охта оказывает на общее состояние гидрохимического состава поверхностных вод города Санкт-

Петербурга, а также принимая во внимание высокий уровень ее загрязненности, эта река и ее приток были выбраны в качестве предмета исследования.

1.5. Выводы по первой главе

Для достижения поставленных целей необходимо улучшить государственный мониторинг и развивать систему ГМВО, что приведет к стабильному своевременному выявлению нарушений в экологических системах, приводящих к негативным процессам и ухудшению качества воды в водных объектах. Усовершенствованная система ГМВО позволит разрабатывать и реализовывать мероприятия по предотвращению или сокращению последствий этих процессов, а также оценивать результативность принятых мер.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования и пробоотбор

Пробы речной воды объемом 0,5-1 литр собирали в пластиковые и стеклянные бутылки, которые были предварительно тщательно вымыты и ополоснуты водопроводной и дистиллированной водой. В точках отбора (обозначены на карте – см. рис. 2.1, 2.2) бутылку несколько раз ополаскивали водой из реки, а затем набирали в нее пробу. Во время пробоотбора отмечали некоторые органолептические характеристики воды (неприятный запах, высокая температура).

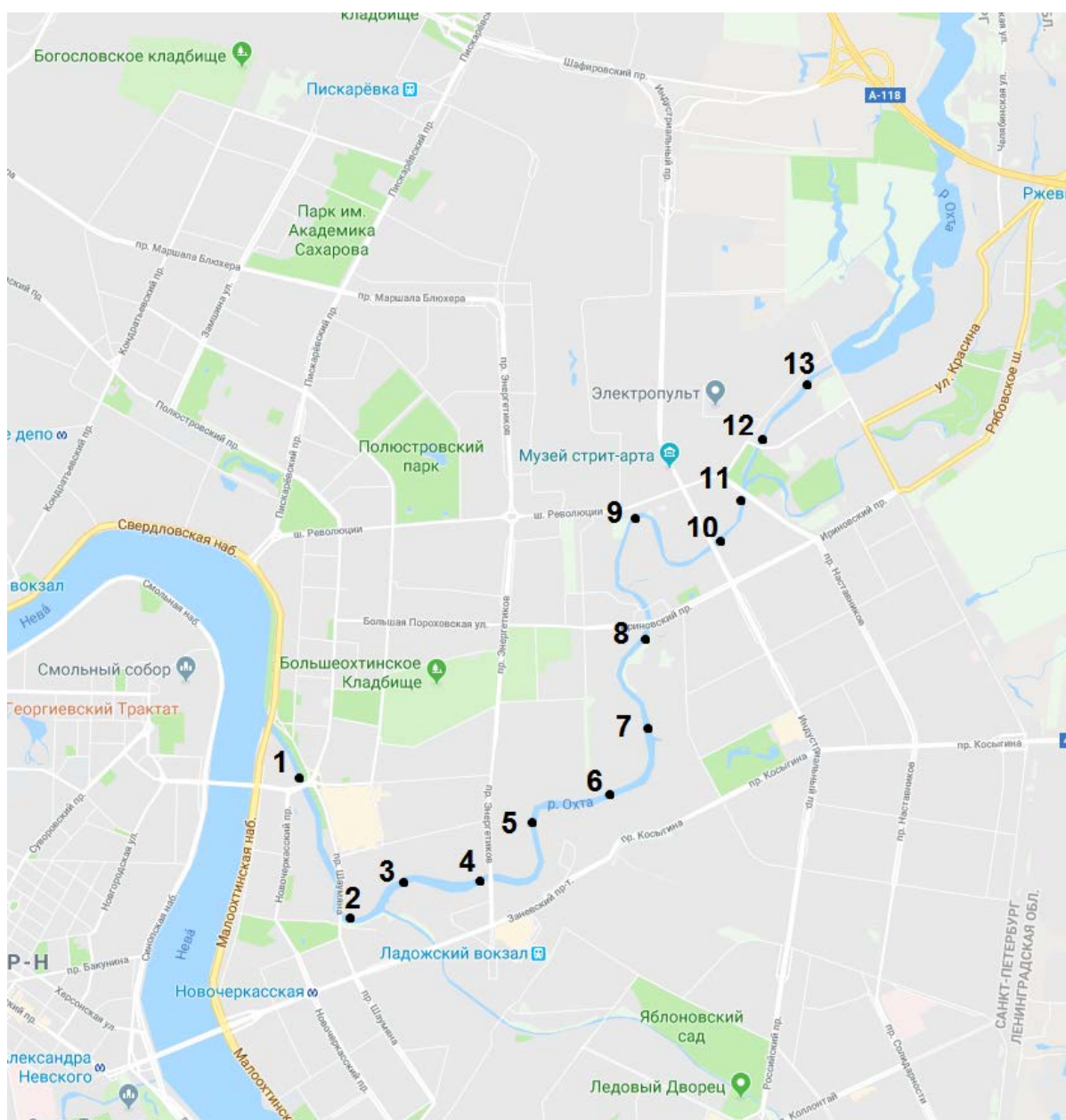


Рисунок 2.1. Карта реки Охты с обозначением мест отбора серий 1 и 3

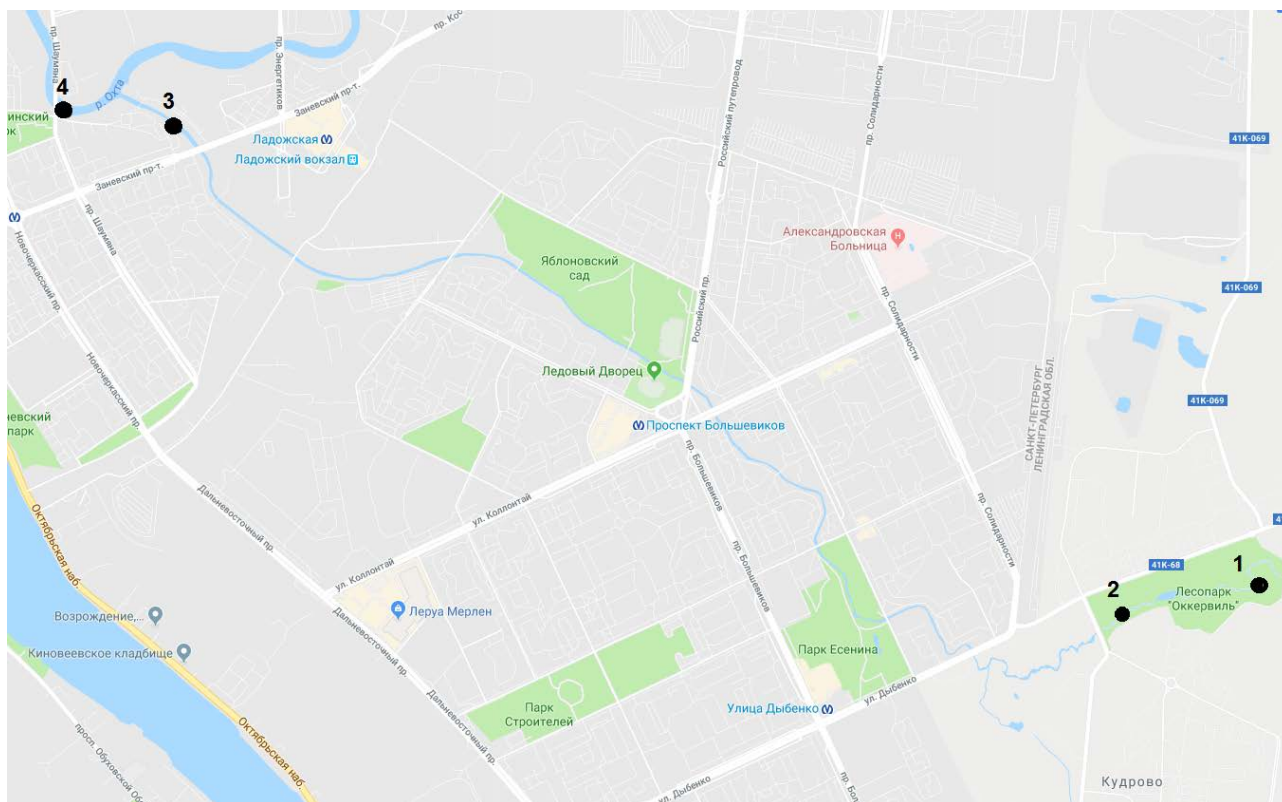


Рисунок 2.2. Карта рек Охты и Оккервиля с обозначением мест отбора серии 2

В этот же день пробы были доставлены в лабораторию. Бутыли хранились в холодильнике при температуре $+4...+6^{\circ}\text{C}$ для осаждения взвешенных примесей. Анализировали надосадочную жидкость.

Всего было произведено три серии отборов поверхностных вод и одна серия отбора сточных вод.

Отбор 1, 4-5 июля 2017

Проба О1 – из реки Охты, вытекающей прямо из-под автомобильного моста (Комаровский мост).

Проба О2 – из реки Охты, перед автомобильным мостом (ул. Шаумяна). Рядом (выше по течению, чем место отбора, в воду возможно выходит подводная канализационная труба. По берегу и в воде много крупного мусора, вода прозрачнее по сравнению с местом отбора 1 пробы, но запах тины присутствует.

Пробы О3 – О10 – из реки Охты (см. рис. 2.1),

Проба Ок1, Ок3, Ок5 - из реки Оккервиль (см. рис. 2.1).

Отбор 2, 14 октября 2017

Время отбора с 12-00 до 16-00. Погода облачная, почти безветренно, температура воздуха 6-8 °С. Места отбора проб указаны на рис. 2.2.

Проба Ок1 – из реки Оккервиль, до начала жилого массива. Парковая зона. Глубина до 0,5 вода прозрачная с рыжеватым цветом, неприятного запаха нет. Много деревьев. Несколько уток.

Проба Ок2 –из реки Оккервиль, после жилого массива. В парковой зоне. Глубина и цвет как в первом отборе. Много камышей. Стаи уток возле берега и в воде (это связано с небольшим пешеходным мостиком: большой поток людей подкармливает уток).

Проба Ок3 – из реки Оккервиль, за мостом, перед впадением в реку Охту. Вода возле берега прозрачная, неприятного запаха нет. Много деревьев и травы, на дне много опавших листьев. В месте отбора уровень воды стал значительно больше, чем при предыдущих отборах.

Проба О4 - из реки Охты, перед автомобильным мостом (ул. Шаумяна). Вода возле берега прозрачная, неприятного запаха нет. В воде замечен мусор (пластиковые бутылки, пакеты) и утки.

Отбор 3, 4-11 июля 2018

Время отбора с 13-00 до 18-00. Погода пасмурная, ветренная, температура воздуха 15-18 °С. Пробы взяты из тех же мест, что и при отборе 1 (см. рис 2.1)

Отборы сточных вод

Пробы сточных вод были отобраны в апреле и октябре 2017 года из внутренних канализационных колодцев территории Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого (СПбПУ). Сточные воды поступали от жилых и учебных корпусов и технических объектов. Пробы № 1-3 были отобраны в апреле 2017 года, пробы № 4-9 в октябре 2017.

Проба 1(П1) – гараж.

Проба 2(П2) – ИМОП.

Проба 3(П3) - уч. городок (столовая 4 корпус) внутренний колодец.

Проба 4(П4) - 102й колодец общесплавной выпуск (проба 1 окт.).

Проба 5(П5) - от спорткомплекса колледжа (Свет-лановский пр., 1) (проба 2 окт.).

Проба 6(П6) - химкорпус общесплавной затопленный колодец (проба 3 окт.). Колодец был затоплен водой (грунтовой и дождевой) и бытовых сточных вод на момент отбора не содержал.

Проба 7(П7) - 74й колодец ТВН (проба 4 окт.).

Проба 8(П8) - бытовая канализация ТВН (ул. Гжатская, 27) (проба 6 окт.).

Проба 9(П9) - автомойка 72й колодец (ул. Гидротехников, 6) (проба б/н окт.).

2.2 Методы исследования

Концентрации общего углерода (ТС), неорганического углерода (IC), и общего азота (TN), были измерены при помощи анализатора “TOC-L vpr” (Shimadzu, Japan) без разбавления пробы. Измерения были сделаны с погрешностью 10%. Концентрацию общего органического углерода (TOC) определяли путем вычитания IC из ТС.



Рисунок 2.3. Анализатор TOC-L vpr” (Shimadzu, Japan)

Удельную электропроводность воды (κ) измеряли кондуктометром “HI 8733” (HANNA Instruments, Austria).

Концентрации ионов определяли на системе капиллярного электрофореза Капель103Р (Люмэкс, Россия).



Рисунок 2.4. Анализатор Капель130Р

Спектры оптической плотности получены на приборе СФ-56 (ОКБ-Спектр, СПб) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1см. Предварительно получали спектры дистиллированной воды и их вычитали из спектров проб.



Рисунок 2.5. Прибор СФ-56 (ОКБ-Спектр, СПб)

Спектры флуоресценции были получены на анализаторе “RF 5301 PC” (Shimadzu, Japan) при длине волны возбуждения 230 нм и 267 нм, длинах волн регистрации 200...650 нм. Пробу воды помещали в кварцевую кювету

квадратного сечения со стороной 1 см. Интенсивность флуоресценции регистрировали под прямым углом к источнику света.



Рисунок 2.6. Анализатор “RF 5301 PC” (Shimadzu, Japan)

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1 Оптические показатели речной воды

Спектры флуоресценции были получены на двух длинах волн возбуждения: 230 и 270 нм. Такой выбор обоснован тем, что эти длины волн наиболее близки к максимумам спектров возбуждения для гуминовых веществ и белков. Интенсивность флуоресценции I приводится без коррекции на светопоглощение в пробе. Для того, чтобы избежать мешающего влияния светопоглощения, спектры флуоресценции были получены для проб, разведенных водой в 10 раз. Данные для первой серии проб представлены в табл. 3.1 и на рис.3.1.

Таблица 3.1.

Диапазоны оптических данных для речной воды первой серии отбора

отбор 4-5.07.2017	$I_{\text{в}230}$ (пробы разведены в 10раз)				$I_{\text{в}270}$ (p10)			D_{254}
	p300	p320	p350	p420	p320	p350	p420	
Охта	4,69- -10,40	9,97- -15,20	25,10- -31,33	53,60- -65,50	2,29- -5,77	6,11- -8,96	26,30- -33,82	0,49- -1,52
Оккервиль	6,36- -6,78	13,05- -14,61	26,50- -44,31	34,46- -108,00	2,95 3,47	5,37- -11,28	15,76- -55,68	0,43- -0,50

Из рис. 3.1 видно, что в реке Охте D_{254} постепенно снижается по мере приближения к устью. Так, в пробе О1 (устье) оно составляет 0,48, в предпоследней пробе О2: 0,51, то есть уменьшается на 34% по сравнению с первой пробой (проба ЧМ: 0,89). Для Оккервиля значения увеличиваются на 12,5% в месте соединения с Охтой (в первой пробе Ок5: 0,40, в месте впадения в Охту в пробе Ок1: 0,45).

Интенсивность флуоресценции I по всему течению Охты представлена близкими значениями. Наблюдается ее увеличение по мере приближения к месту впадения Охты в Неву. Так, в пробе О1 $I_{230, 320} = 15,2$, в предпоследней пробе О2 она составляет 9,97, следовательно значение увеличивается на 34%.

В реке Оккервиль I постепенно снижается по мере приближения к устью. В первой пробе Ок5 $I_{230, 350}$ значения флуоресценции: 44,31 и 108,00 при длинах волны регистрации 350 нм и 420 нм (длина волны возбуждения 230 нм), а в последней пробе Ок1: 26,50 и 34,46 соответственно, следовательно значение

интенсивности флуоресценции в среднем уменьшается на 55% по сравнению с первой пробой.

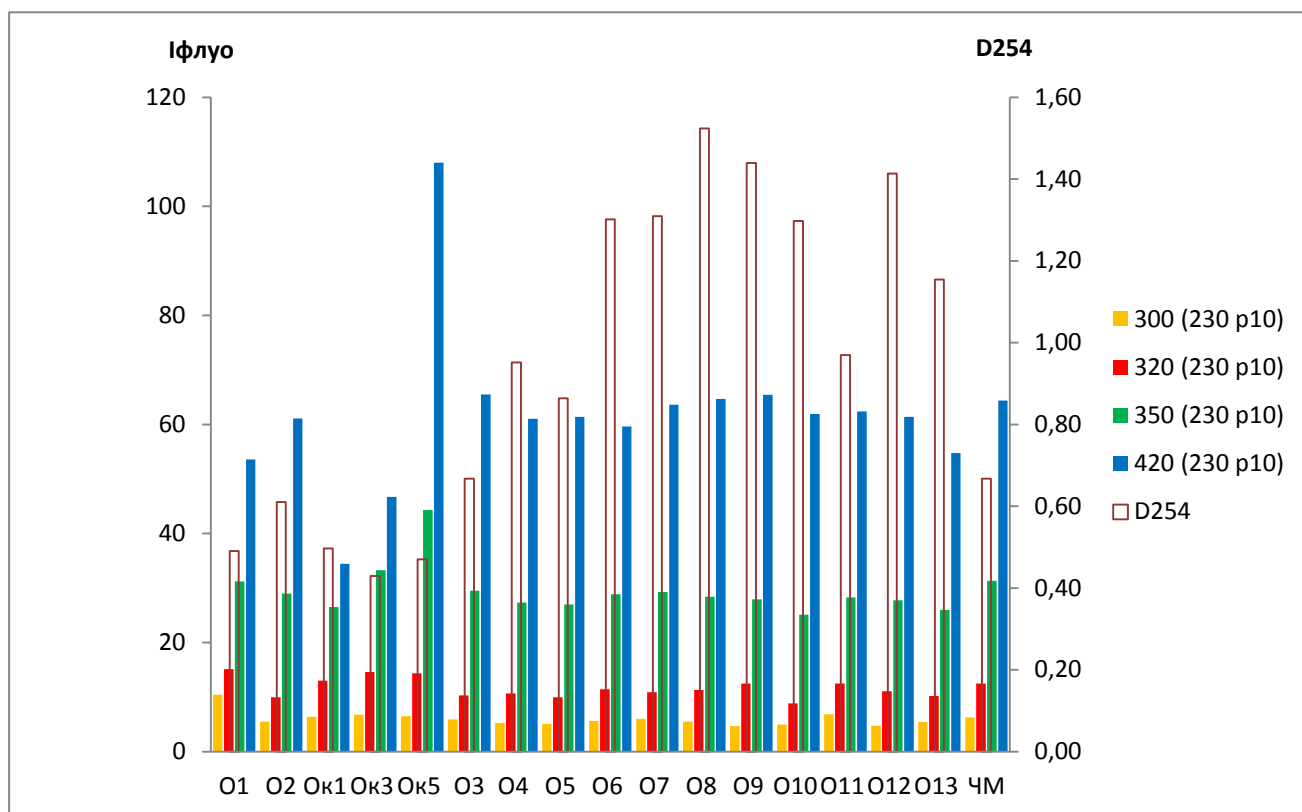


Рисунок 3.1. Значения D_{254} и интенсивности флуоресценции при возбуждении на 230нм для первой серии проб речной воды.

Данные для второй серии проб представлены в табл. 3.2 и рис.3.2.

Таблица 3.2.

Диапазоны оптических данных для второй серии отбора

отбор 14.10.2017	$I_{\text{в}230}$ (пробы разведены в 10 раз)				$I_{\text{в}270}$ (p10)			D_{254}
	p300	p320	p350	p420	p320	p350	p420	
Охта	6,74	12,16	31,37	68,19	2,14	6,90	34,91	1,38
Оккервиль	5,91- -11,25	13,32- -18,93	39,91- -47,66	82,79- -102,7	0,97- -7,51	7,22- -14,67	42,38- -55,96	0,98 1,05

Из данных по второй серии отборов видно (см. рис 3.2), что для Оккервиля значения D_{254} постепенно уменьшаются, но близки для всех проб (в первой пробе К1 : 1,04, в месте впадения в Охту в пробе К3 : 0,98).

Интенсивность флуоресценции гуминового типа в Оккервиле возросла после жилого массива. Так, в пробе К1 $I_{230, 420} = 95,36$, в пробе К2 она составила

102,70, в месте впадения К3: значение было 82,79, что ниже на 19% чем в точке К2.

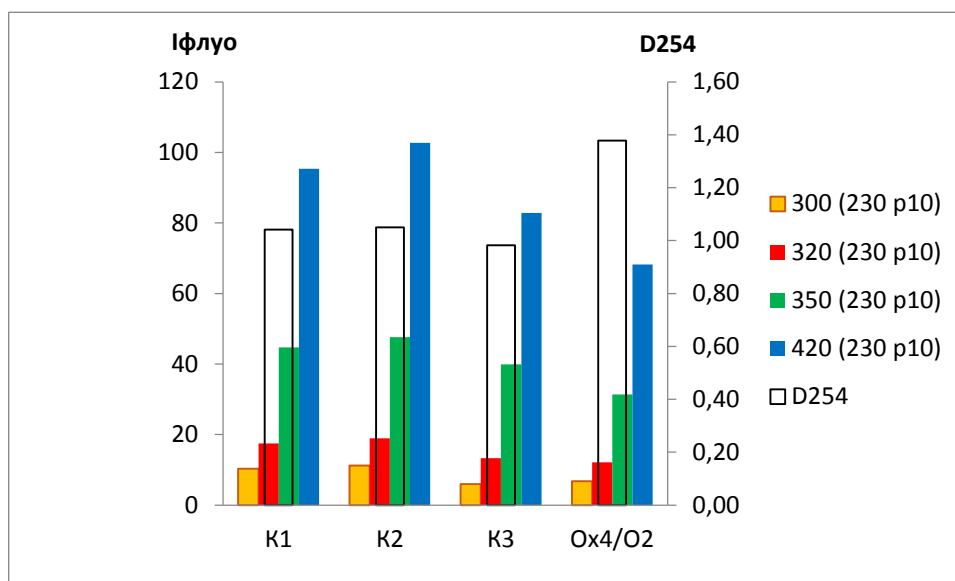


Рисунок 3.2. Значения D_{254} и интенсивности флуоресценции при возбуждении на 230нм для второй серии проб речной воды

Данные для третьей серии проб представлены в табл. 3.3 и рис.3.3.

Таблица 3.3.

Диапазоны оптических данных для третьей серии проб

отбор 4-11.07 2018	$I_{\text{в}230}$ (пробы разведены в 10)				$I_{\text{в}270}$ (p10)			D_{254}
	p300	p320	p350	p420	p320	p350	p420	
Охта	6,26- -9,99	10,50- -12,70	27,37- -35,22	50,30- -62,60	1,78- -2,41	5,29- -7,09	23,61- -29,80	0,29- -0,39
Оккервиль	6,22- -10,93	10,70- -15,40	28,20- -43,21	39,60- -83,19	1,62- -3,57	4,66- -9,33	16,30- -41,34	0,21- -0,38

Из данных по третьей серии отборов видно (см. рис 3.3), что в реке Охте D_{254} постепенно снижается по мере приближения к устью. Значения составляют в пробе О1 – 0,29, в предпоследней пробе О2 – 0,32, следовательно значение D_{254} уменьшается на 27% по сравнению с первой пробой (проба ЧМ – 0,39). Для Оккервиля значения уменьшаются на 45% в месте соединения с Охтой (в первой пробе Ок5 – 0,38, в месте впадения в Охту в пробе Ок1 – 0,21).

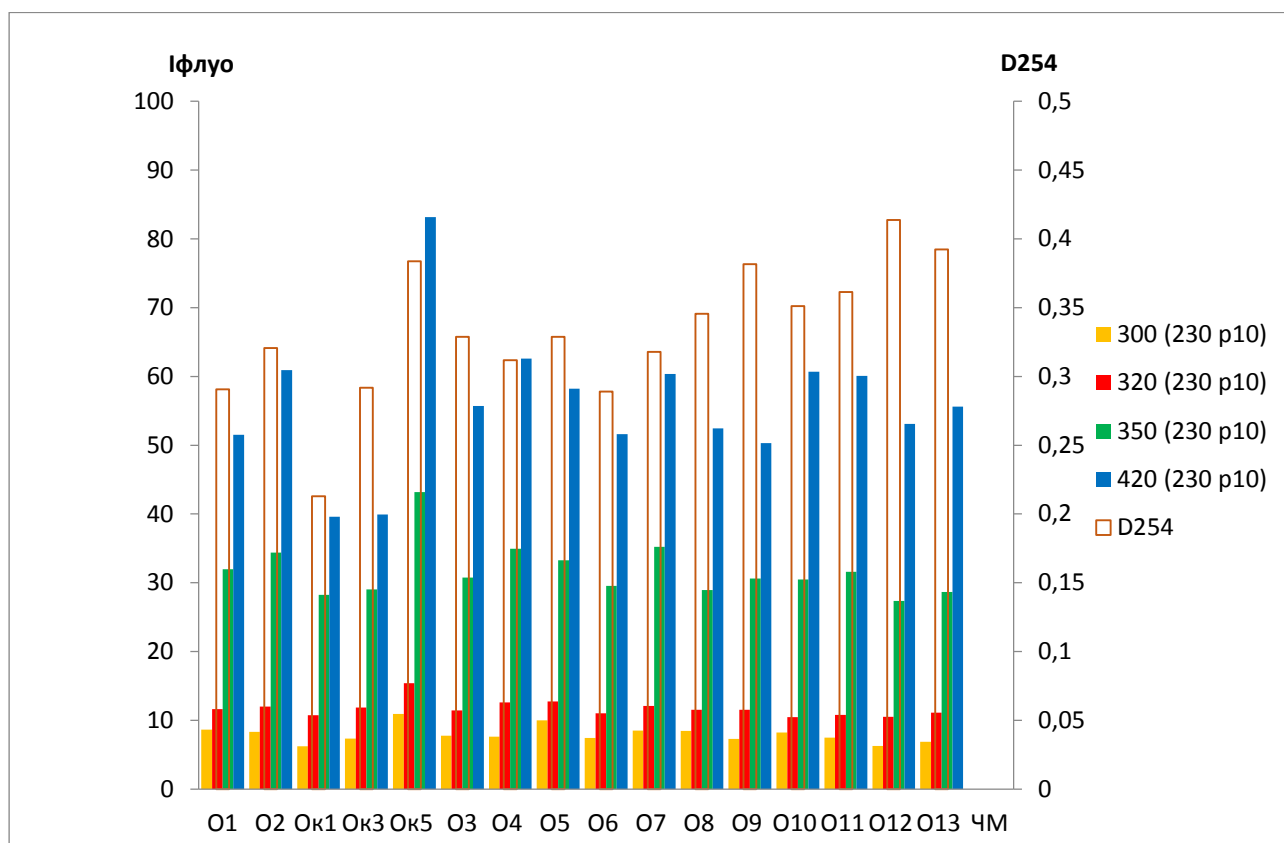


Рисунок 3.3. Значения D_{254} и интенсивности флуоресценции при возбуждении на 230нм для третьей серии проб речной воды

Интенсивность флуоресценции по всему течению Охты для всех длин волн регистрации имеет близкие значения. В реке Оккервиль интенсивность флуоресценции постепенно снижается по мере приближения к устью. В первой пробе Ok5 значения $I_{230, 350} = 43,21$ и $I_{230, 420} = 83,19$ при длинах волны регистрации, а в последней пробе Ok1: 28,2 и 39,60, соответственно. Следовательно, значение интенсивности флуоресценции в среднем уменьшается на 43,5% по сравнению с первой пробой.

Таким образом, в водах рек Охты и Оккервиля преобладает флуоресценция гуминового типа.

3.2 Оптические показатели сточных вод

Данные сточных вод с территории СПбПУ представлены в табл. 3.4 и рис. 3.4. В пробе от столовой (П3) наблюдается самое высокое значение $D_{254} = 2,6$. В трех других пробах от учебных и рабочих корпусов (П2, П4, П7) значения находятся в интервале от 0,969 до 0,665, в остальных пробах (П1, П6,

П8, П9) наблюдаются наиболее низкие значения D_{254} – в неразбавленных пробах от 0,14 до 0,23. Аналогичное распределение между пробами наблюдаем для значений интенсивности флуоресценции. В воде из канализационных колодцев (кроме пробы П6, где предполагаются грунтовые воды) преобладает флуоресценция белкового типа.

Таблица 3.4.

Диапазоны оптических данных для сточных вод

отбор апр.-окт. 2017	$I_{\text{в}230}$ (пробы разведены в 10 раз)				$I_{\text{в}270}$ (p10)			D_{254}
	p300	p320	p350	p420	p320	p350	p420	
Политех	17,37- -231,43	17,27- -250,35	35,51- -257,89	33,29- -88,73	7,89- -106,65	10,23- -117,40	13,45- -44,73	0,14- -2,60

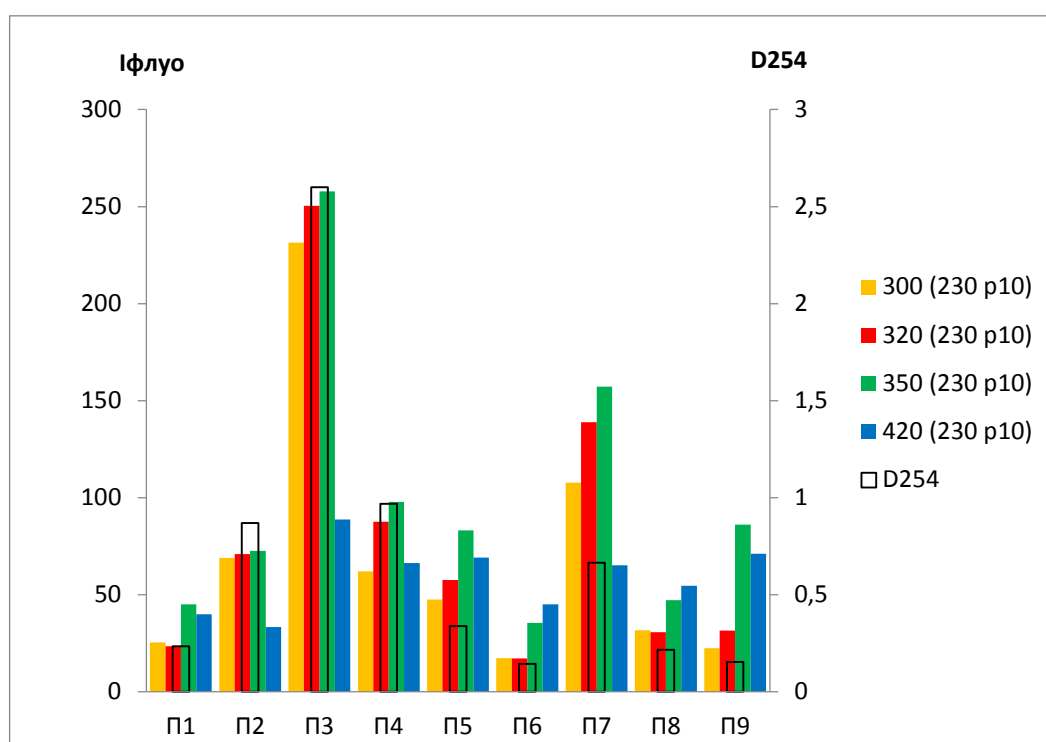


Рисунок 3.4. Значения D_{254} и интенсивности флуоресценции при возбуждении на 230 нм для проб сточных вод

3.3 Химические показатели вод

3.3.1. Химические показатели речной воды

Результаты измерения БПК₅, ХПК, ТОС и ТН для первой серии отбора приведены в табл. 3.5. и на рис 3.5. Значения ТОС для данной серии проб не

измерялись на ТОС-анализаторе, они получены расчетным путем из ХПК по формуле $ТОС = ХПК * 0,375$.

Таблица 3.5.

Диапазоны данных БПК₅, ХПК, ТОС, TN для первой серии отбора

	БПК ₅	ХПК	ТОС	TN
Охта	2,6-6,2	23-62	8,6- 23,3	1,8-2,2
Оккервиль	1,0-5,2	35-49	13,13-18,4	1,1-2,3

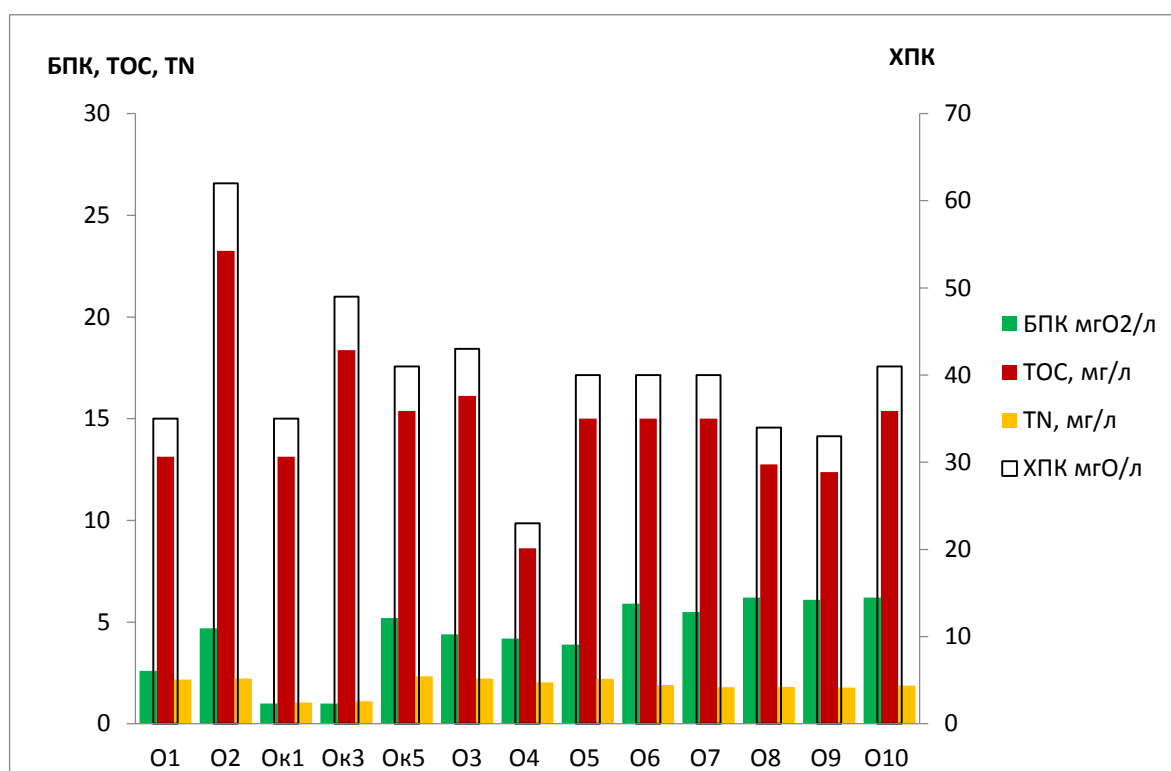


Рисунок 3.5. Химические показатели речных вод первой серии отбора

БПК₅ является несомненным критерием загрязненности вод, он указывает на наличие органических примесей техногенного характера, которые активно потребляют растворенный в природной воде кислород. БПК₅ для Охты изменялся от 6,2 мгО₂/л (O10) до 2,6 мгО₂/л (проба O1); в Оккервиле: от 5,2 мгО₂/л (Ok5) до 1 мгО₂/л (Ok1). Таким образом, в водах Охты БПК₅ несколько выше, чем в Оккервиле. Так же наблюдаем повышенное значение в точке Ok5 (5,2 мгО₂/л). ПДК для водоемов 1 категории водопользования согласно СанПиН 2.1.5.980-00 (2 мгО₂/л) превышено во всех пробах первой серии из

Охты, и в одной пробе из Оккервиля.

ХПК Охты изменялся от 41 мгО/л (О10) до 35 мгО/л (О1), и мы наблюдали пик 62 мгО/л в пробе О2; в Оккервиле: от 49 мгО/л (Ок3) до 35 мгО/л (Ок1). Согласно [11] ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования (1 категории) составляет 15 мгОл (для водоемов рекреационного назначения и в черте населенных мест – 30 мгО/л). Таким образом, в работе зарегистрировано максимальное превышение ХПК в Охте после впадения Оккервиля в 2 раза. Кроме этого значительной разницы между показателем ХПК в водах Охты и Оккервиля не наблюдается.

Значения ТОС по течениям Охты и Оккервиля значительно не изменялись и довольно таки близки. ТОС Охты изменялся от 15,38 мг/л (О10) до 13,13 мг/л (О1); в Оккервиле: от 18,38 мг/л (Ок3) до 13,13 мг/л (Ок1). В результате впадения Оккервиля (проба О2= 23,25 мг/л) содержание ТОС в воде возрастает на 30,6 %.

Изменение содержания общего азота так же почти не выражено. Значения TN Охты изменялись от 1,88 мг/л (О10) до 2,17 мг/л (О1); в Оккервиле: от 2,33 (Ок5) до 1,05 мг/л (Ок1). Наблюдаем, что в водах Охты TN выше, чем в Оккервиле приблизительно в 2 раза. Так же наблюдаем значительное увеличение в точке Ок5- 2,33 мг/л, что составляет 52%.

Изменение ионного состава воды может указывать на загрязнения сточными водами. Суммарное содержание ионов влияет на значение удельной электропроводности (УЭП) воды. Так, увеличение удельной электропроводности во многих случаях служит признаком загрязнения, поскольку содержание главных ионов (натрия, калия, кальция, магния, хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов) в сточных водах часто выше, чем в речных [7, 8]. Повышенные концентрации ионов аммония указывают на недавнее фекальное загрязнение, нитратов – на давнее [4, 9].

Результаты измерения для первой серии отбора приведены в табл. 3.6. и на рис 3.6.

Таблица 3.6.

Диапазоны химических данных по УЭП и содержанию ионов для первой серии отбора

	УЭП, мкСм/см	NH_4^+ , мг/л	жесткость, мг-экв/л	Cl, мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	NO_3^- , мг/л	PO_4^{3-} , мг/л
<i>Охта</i>	229-267	0,8-1,3	1,4-1,6	18-32	12-24	2,5-4,6	0,38-0,68
<i>Оккервиль</i>	188-469	0,1-0,9	1,3-3,4	19-39	23-33	1,7-5,3	0,02-0,18

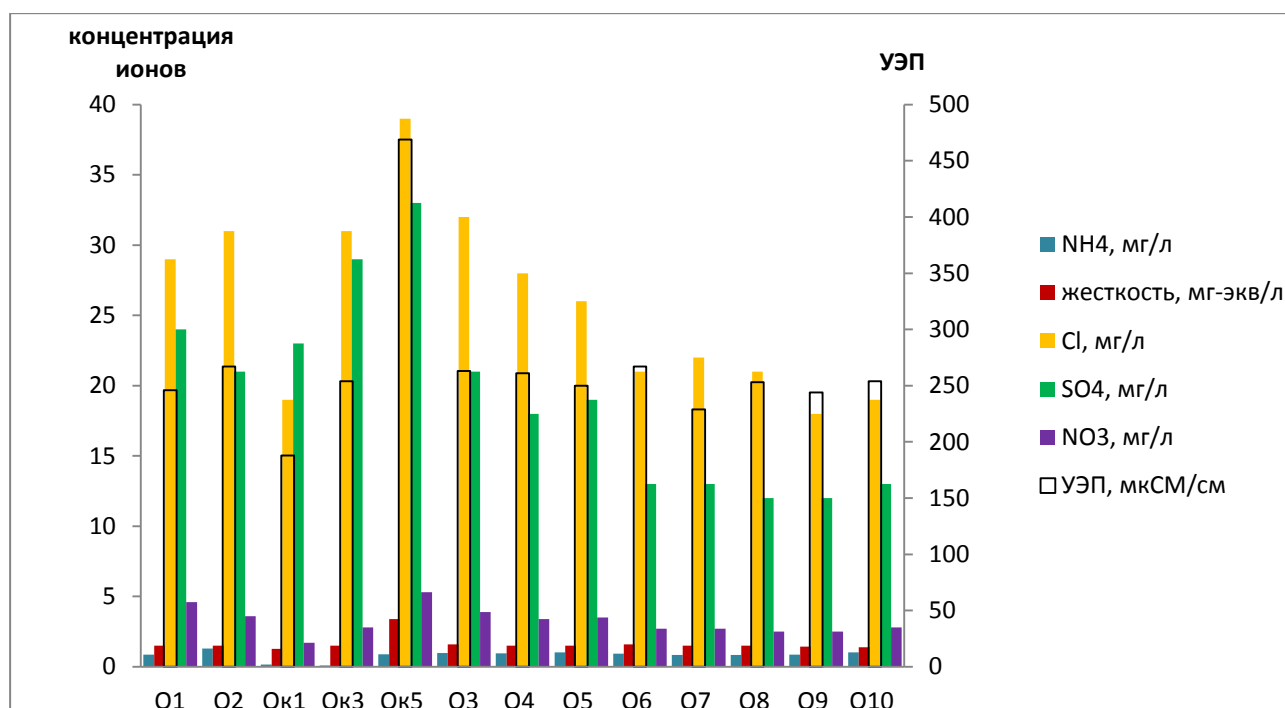


Рисунок 3.6. Диапазоны химических данных по УЭП и содержанию ионов для первой серии отбора

Удельная электропроводность для станций реки Охты изменялась от 229 до 267 мкСм/см, постепенно увеличиваясь от пробы O10 (254) к месту соединения с Невой (пробы O2: 267 и O1: 246- понижение значения в последней пробе можно объяснить частичным разбавлением невской водой); для Оккервиля: по течению реки понизилась от 469 (Ок5) до 188 мкСм/см (в устьевой зоне, Ок1).

По всему течению Охты концентрации анионов (NH_4 , Mn , Ca) и катионов (Cl , SO_4 , NO_3 , HPO_4) менялись незначительно. В Оккервиле наблюдается скачок в точке O5 по всем показателям, особенно по содержанию ионов

аммония (увеличился на 88%), марганца (увеличился на 83%), кальция (увеличился на 56%) и нитратов (увеличился на 47%).

Результаты измерения ТОС и TN для второй серии отбора приведены в табл. 3.7. и на рис 3.7.

Таблица 3.7.

Диапазоны химических данных (ТОС, TN) для второй серии отбора

	ТОС	TN
<i>Охта</i>	27,63	4,04
<i>Оккервиль</i>	25,20 - 27,47	2,29 - 3,08

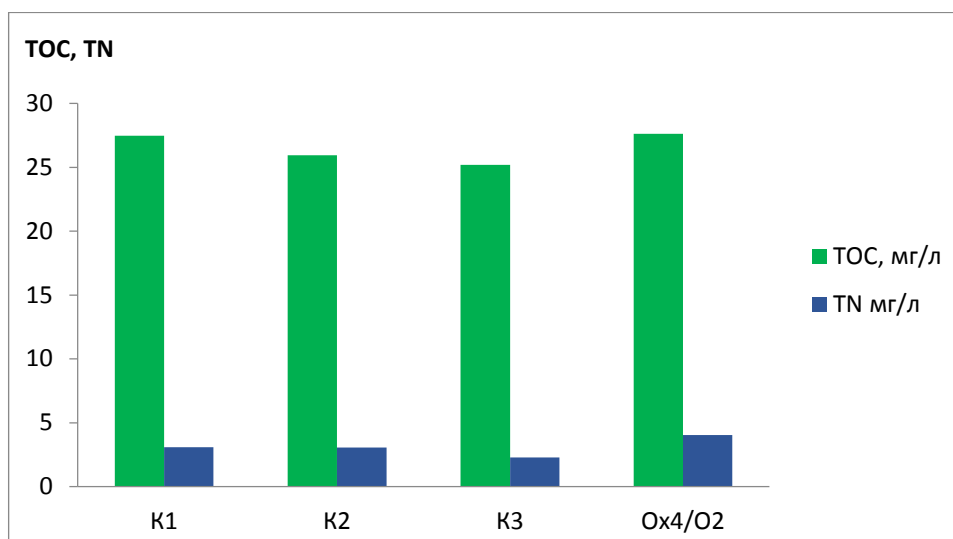


Рисунок 3.7. Результаты измерения ТОС и TN для второй серии проб речной воды

Значения ТОС по течению Оккервиля понижались и довольно таки близки со значением в Охте (Ох4/О2). ТОС Оккервиля изменялся незачетельно.

Изменение содержания общего азота более выражено. Значения TN Оккервиля изменялись от 3,08 мг/л (K1) до 2,29 мг/л (K3), что показывает понижение на 25,6%. Наблюдаем, что в водах Охты после впадения Оккервиля TN выше на 43,4 %.

Результаты измерения ионного состава для второй серии отбора приведены в табл. 3.8 и на рис 3.8.

Таблица 3.8.

Диапазоны химических данных для второй серии отбора

	УЭП, мкСм/см	K ⁺ , мг/л	Na ⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л
Охта	239	3	8	3,5	17	19	26	5,9	0,00	119
Оккер- виль	391- 676	5,5- 6,4	12- 37	6,6- 9,1	25- 36	28- 106	45-50	7,8- 10,4	0,61- 1,06	185- 234

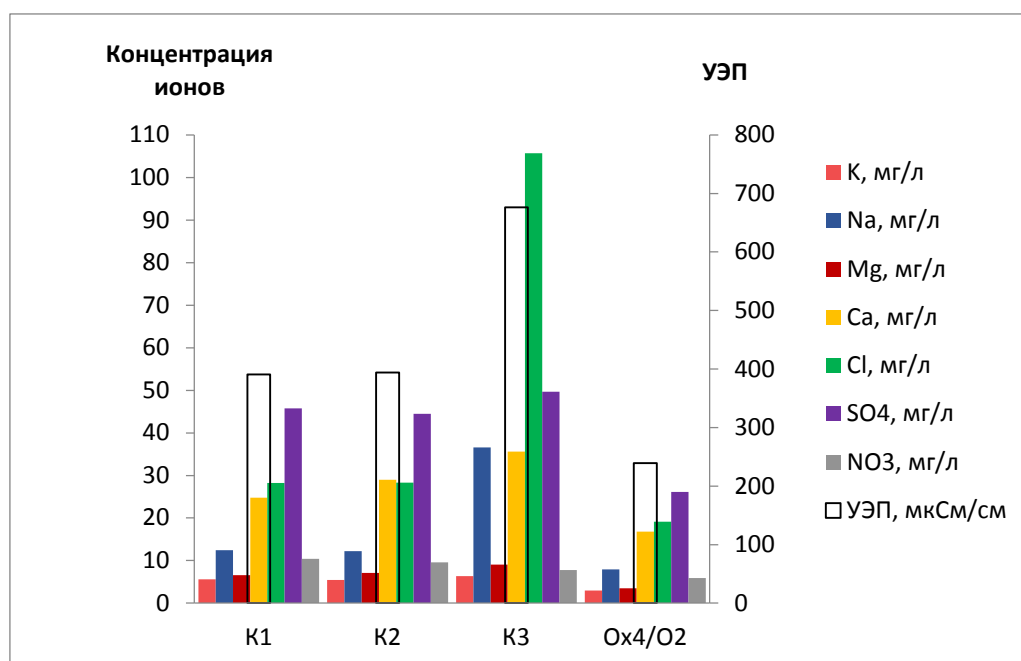


Рисунок 3.8. Результаты измерения УЭП и концентраций ионов для второй серии проб речной воды

Удельная электропроводность для станций Оккервиля: по течению реки повысились от 391 мкСм/см (K1) до 676 мкСм/см (в устьевой зоне, K3), скачок в точке K33 составил 41,7%. В Охте после впадения Оккервиля (Oх4/O2) значение ниже на 64,6 %.

По всему течению Оккервиля так же наблюдается увеличение концентраций анионов (K, Na, Mg, Ca) и катионов (Cl, SO₄, NO₃, HPO₄). Особенно по содержанию ионов натрия (увеличился на 66,7%) и хлорид-ионов (увеличился на 73,2%) к устьевой зоне (K3). Хлориды – это не что иное, как

соль, употребляемая человеком и в последствии попадающая в реки через выбросы сточных вод.

Результаты измерения БПК₅, ТОС и TN для третьей серии отбора приведены в табл. 3.9. и на рис 3.9.

Таблица 3.9.

Диапазоны химических данных (ТОС, TN) для второй серии отбора

	БПК ₅	ТОС	TN
<i>Охта</i>	2,4-6,0	39,11-49,90	29,00-55,29
<i>Оккервиль</i>	0,9-2,9	3,50-4,61	1,42-2,87

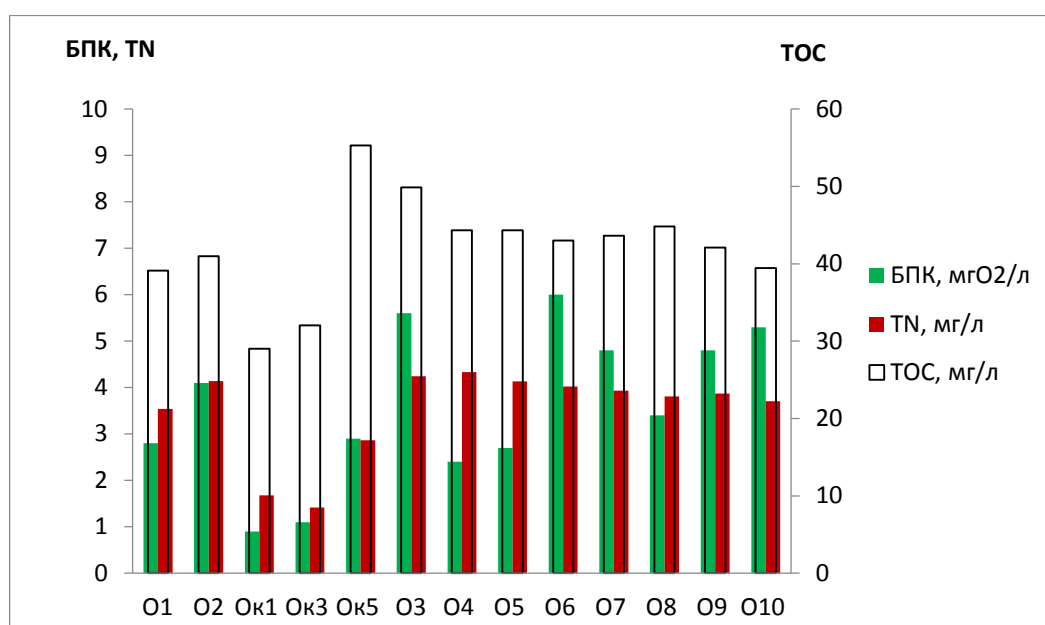


Рисунок 3.9. Результаты измерения БПК₅, ТОС и TN для второй серии проб речной воды

БПК₅ для Охты изменялся от 5,3 (O10) до 2,4 мгО₂/л (проба O4); в Оккервиле: от 2,9 (Ok5) до 0,9 мгО₂/л (Ok1). Наблюдаем, что в водах Охты БПК₅ выше, чем в Оккервиле.

Значения ТОС по течениям Охты и Оккервиля значительно не изменялись и довольно таки близки. В Оккервиле значения ТОС изменялись от 55,29 (Ok5) до 29 мг/л (Ok1), что составляет понижение на 47,5 %. Ниже впадения Оккервиля (проба O2= 40,97 мг/л) содержание ТОС в воде

понижилось на 18 %.

Изменение содержания общего азота так же почти не выражено. Значения TN Охты возрастали до впадения Оккервиля от 3,71 (О10) до 4,25 мг/л (О3), после впадения стали уменьшаться: от 4,14 (О2) до 3,5 мг/л (О1). Наблюдаем значительное увеличение в точке Ок5 - 2,87 мг/л, что составляет 50,5% по сравнению с другими точками Оккервиля. Так же наблюдаем, что в водах Охты TN выше, чем в Оккервиле приблизительно в 2 раза.

Результаты измерения ионного состава для третьей серии отбора приведены в табл. 3.10. и на рис 3.10.

Удельная электропроводность для станций реки Охты изменялась от 314 до 358; для Оккервиля: по течению реки понижалась от 475 (Ок5) до 242 мкСм/см (в устьевой зоне, Ок1).

По всему течению Охты наблюдается незначительное увеличение значений анионов (К, Na, Mg, Ca) и катионов (Cl, SO₄, NO₃, HPO₄). В Оккервиле наблюдается скачок в точке Ок5 по всем показателям, особенно по содержанию ионов натрия (увеличился на 53,5%), кальция (увеличился на 58,4%), хлора (увеличился на 58,4%) и нитратов (увеличился на 54,8%).

Таблица 3.10.

Диапазоны УЭП и содержания ионов для третьей серии отбора

	УЭП, мкСм/см	K ⁺ , мг/л	Na ⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л
<i>Охта</i>	314- 336	2,9- 4,4	18- 28	3,5- 4,9	12- 38	32- 48	28- 38	12- 22	0,07- 0,20	53-68
<i>Оккер виль</i>	217- 475	2,8- 8,2	11- 23	3,8- 8,8	13- 303	19,5- 47	32- 71	0,00- 7,2	0,09- 0,13	48-75

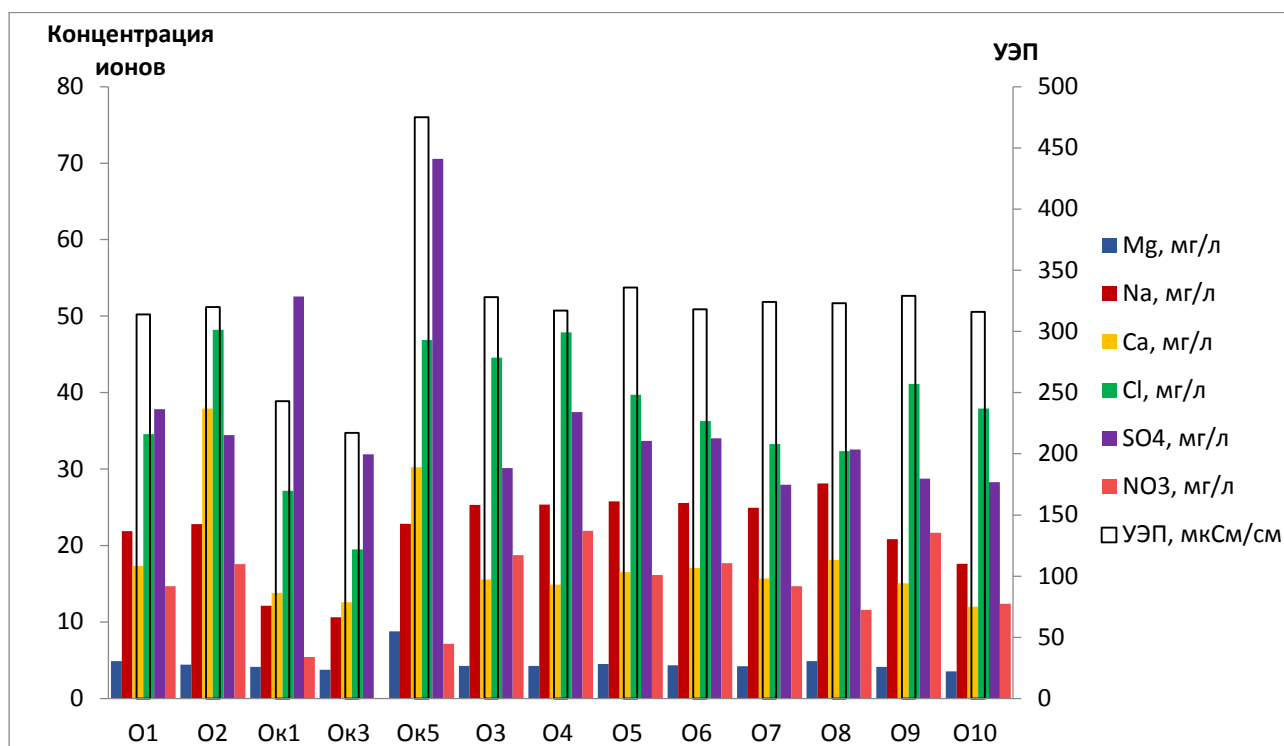


Рисунок 3.10. Результаты измерения УЭП и содержания ионов для третьей серии проб речной воды

3.3.2. Химические показатели сточных вод

Результаты измерения БПК₅, ХПК, ТОС и ТН для четвертой серии отбора приведены в табл. 3.11. и на рис 3.11.

Таблица 3.11.

Диапазоны химических данных (БПК₅, ХПК, ТОС, ТН) для сточных вод

	БПК ₅	ХПК	ТОС	ТН
Политех	1,9-99,0	14-334	1-121	1,8-124

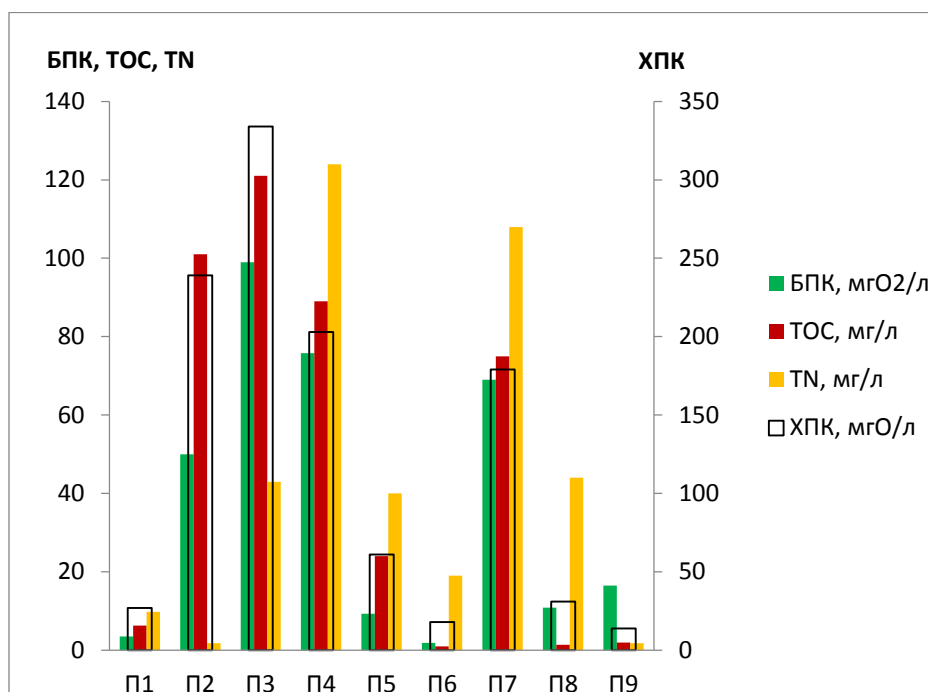


Рисунок 3.11. Результаты измерения БПК₅, ТОС и ТN для проб сточной воды

Из данных табл. 3.11 можно заключить, что среди отобранных сточных вод есть как пробы с низким содержанием растворенных органических примесей (ТОС от 1 до 6,3 мг/л, БПК₅ от 1,86 до 16,5 мгО₂/л, ХПК от 14 до 31 мгО/л), так и с высоким содержанием (ТОС от 24 до 121 мг/л, БПК₅ от 9,3 до 99 мгО₂/л, ХПК от 61 до 334 мгО/л). Эти группы проб отличаются и по оптическим характеристикам (см. табл. 3.4).

3.4. Коэффициенты корреляции между химическими и оптическими показателями

Коэффициенты корреляции были определены между химическими и оптическими показателями для Охты и Оккервиля. Они представлены в табл. 3.12 - 3.14. Жирным шрифтом отмечены коэффициенты корреляции, достоверные при $p < 0,05$ (для 95% уровня значимости). Химические показатели были выбраны исходя из следующих критериев. ТN и УЭП рассматриваются как маркеры антропогенного загрязнения, поскольку бытовые сточные воды обладают повышенным содержанием соединений азота и солей (в первую очередь ионов натрия и хлора). ТОС выбран для того, чтобы изучить связь между оптическими характеристиками и содержанием органических

примесей, которые их обуславливают.

Из данных видно, что оптическая плотность при 254 нм снижается при увеличении всех трех выбранных химических показателей для Охты (коэффициенты корреляции от -0,76 до -0,82). Это можно объяснить тем, что сточные воды имеют меньшую D_{254} по сравнению с природным фоном речной воды в Охте. Для Оккервиля такая тенденция есть только для ТОС.

Флуоресцентные параметры для Охты имеют умеренную корреляцию с TN только для $I_{230,300}$ и $I_{230,350}$ (коэффициенты корреляции 0,59 и 0,55), для остальных флуориметрических параметров коэффициенты корреляции отрицательные. Для Оккервиля D_{254} и все флуориметрические параметры имеют умеренную положительную корреляцию с TN.

Таким образом, применение интенсивности флуоресценции белкового типа как параметра для мониторинга загрязнений сточными водами оправдано для Охты и только для длины волны возбуждения 230 нм. Другие флуоресцентные параметры показали отрицательную корреляцию с химическими показателями Охты.

Коэффициенты корреляции между оптическими и химическими показателями для Оккервиля имеют иной характер, чем для Охты. Однако вывод насчет информативности интенсивности $I_{230,300}$ и $I_{230,350}$ для выявления загрязнений, сделанный для Охты, также может быть применен и к Оккервилю.

Таблица 3.12.

Коэффициенты корреляции химических и оптических данных (для Охты)

	TN	ТОС	УЭП
D_{254}	-0,76	-0,82	-0,81
$I_{230,300}$ (p10)	0,59	0,63	0,56
$I_{230,320}$ (p10)	0,07	0,04	-0,01
$I_{230,350}$ (p10)	0,55	0,57	0,41
$I_{230,420}$ (p10)	-0,44	-0,52	-0,60
$I_{270,320}$ (p10)	-0,73	-0,71	-0,60
$I_{270,350}$ (p10)	-0,64	-0,64	-0,58
$I_{270,420}$ (p10)	-0,63	-0,70	-0,74

Таблица 3.13.

Коэффициенты корреляции химических и оптических данных (для Оккервиля)

	TN	ТОС	УЭП
D_{254}	0,64	-0,15	0,56
$I_{230,300} (p10)$	0,77	0,58	0,15
$I_{230,320} (p10)$	0,74	0,09	0,31
$I_{230,350} (p10)$	0,91	0,24	0,71
$I_{230,420} (p10)$	0,88	0,12	0,74
$I_{270,320} (p10)$	0,64	-0,02	0,01
$I_{270,350} (p10)$	0,83	0,05	0,39
$I_{270,420} (p10)$	0,88	0,08	0,71

Таблица 3.14.

Коэффициенты корреляции химических и оптических данных
(по трем сериям отбора речной воды)

	TN	ТОС	УЭП
D_{254}	-0,46	-0,70	-0,18
$I_{230,300} (p10)$	0,43	0,56	0,35
$I_{230,320} (p10)$	-0,07	0,01	0,40
$I_{230,350} (p10)$	0,18	0,25	0,71
$I_{230,420} (p10)$	0,05	-0,10	0,61
$I_{270,320} (p10)$	-0,33	-0,44	-0,07
$I_{270,350} (p10)$	-0,16	-0,26	0,32
$I_{270,420} (p10)$	-0,03	-0,20	0,55

3.5. Выводы по третьей главе

Таким образом, проанализировав данные по речной и сточной воде можем сделать вывод, что сброс сточных вод в реки может приводить к увеличению, уменьшению, или сохранению на приблизительно том же уровне параметра D_{254} , так что нельзя в общем случае однозначно сказать о наличии загрязнения речной воды по изменению этого параметра (что не мешает при наличии данных по D_{254} речной воды делать предварительные оценки). Полученные результаты согласуются с данными работ [45, 46], где было показано, что для Охты в черте города и в районе новостроек загрязнение сточными водами от жилой застройки приводит к снижению D_{254} . Возможно,

что аналогичная ситуация будет наблюдаться не только в реках, но и в озерах Северо-запада и Карелии, воды которых богаты природными органическими примесями [47,48].

Сравнивая абсолютные значения флуоресценции, можно сказать следующее. Превышение I сточных вод над I речных вод наблюдается в области флуоресценции белкового типа (заметное превышение более чем на 20%) для части проб сточных вод с высоким содержанием ТОС. Менее значительное превышения характерно для проб сточных вод с низким содержанием ТОС. В области гуминового типа флуоресценция речной воды имеет I равную или большую, чем у изученных сточных вод.

Таким образом, увеличение интенсивности флуоресценции белкового типа в большинстве случаев является маркером загрязнения. Однако корреляция между параметрами воды, связанными с загрязнениями воды (ТОС, TN, УЭП) различается для рек Охта и Оккервиль. Наиболее информативными для выявления загрязнений являются $I_{230, 300}$ и $I_{230, 350}$.

Заключение

Проведен химически и оптический анализ проб воды из рек Охты и Оккервиля, а также сточных вод СПбПУ.

1. Обнаружены признаки техногенного загрязнения в р. Оккервиль. В точке ОК5 первой и третьей серии проб обнаружено повышение УЭП, TN и ТОС. В точке К3 второй серии повышено УЭП и концентрация ионов Na^+ , в точке К²⁻ ионов Cl^- .

2. Концентрации ТОС по течению Охты в рамках одной серии отбора проб примерно постоянны. В разные годы они меняются от 8,6 до 55,3 мг/л. Концентрации TN варьируют от 1,4 до 4,6 мг/л. ХПК в пробах воды из Охты превышают значения ПДК из СанПиН 2.1.5.980-00 благодаря высокому природному фону.

3. В пробах Охты обнаружена негативная корреляция между оптической плотностью при 254 нм и ТОС, TN, УЭП (коэффициенты корреляции от от -0,76 до -0,82. Это можно объяснить тем, что сточные воды имеют меньшую D_{254} по сравнению с природным фоном речной воды в Охте.

4. В пробах Охты флуоресцентные параметры имеют умеренную положительную корреляцию с TN только для $I_{230, 300}$ и $I_{230, 350}$ (коэффициенты корреляции 0,59 и 0,55). Они могут быть рекомендованы для выявления загрязнений реки сточными водами.

Список использованных источников

1. В Петербурге принята Схема водоснабжения и водоотведения города // Офиц. сайт Администрации Санкт-Петербурга. – URL: <http://gov.spb.ru/gov/otrasl/ingen/news/42235/> (дата обращения: 20.05.2018)
2. Голубев Д.А., Сорокин Н.Д. Глава 2. Качество вод водотоков Санкт-Петербурга // Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2011 году. – СПб., 2012. – С. 27.
3. Водоканал Санкт-Петербурга. Перспективные проекты. Прекращение сброса неочищенных сточных вод [Электронный ресурс]. – URL: http://www.vodokanal.spb.ru/kanalizovanie/perspektivnye_proekty/ (дата обращения 01.10.2018).
4. Отведение и очистка сточных вод Санкт-Петербурга / Ф.В. Кармазинов [и др.]. – СПб.: Новый журнал, 2002. – 674 с.
5. Областной комитет по ЖКХ: Новодевятикино подключат к Петербургскому Водоканалу // Фонтанка.ру: интернет-газета. – URL: <http://www.fontanka.ru/2014/11/17/169/> (дата обращения: 02.11.2018).
6. Схема комплексного использования и охраны водных объектов бассейна реки Нева. Кн. 6. Перечень мероприятий по достижению целевого состояния речного бассейна [Электронный ресурс]. –2015. – 72 с. – URL:http://www.nordwestwater.ru/upload/information_system_18/3/2/8/item_32845/information_items_property_7379.pdf (дата обращения: 10.12.2018).
7. К.Ю. Фридман, Н.В. Боровков, Е.Ю. Боровицкая, Н.Д.Сорокин, Т.В. Передня. Водоснабжение и водоотведение в Санкт-Петербурге / Коллектив авторов. С.-Петербург: Издательство «Новый журнал», 2008г. Под общей редакцией Ф.В.Кармазинова. Глава 1, Развитие системы водоснабжения, раздел 1.2 с52.

8. ГН 2.1.5.2280-07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03»

9. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дата введения: 15 июня 2003 года.

10. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, 2000 год.

11. Отведение и очистка сточных вод Санкт-Петербурга /колл.авторов. под ред. Ф.В. Кармазинова. СПб, Стройиздат, 1999. - 424с.

12. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2010 году/Под редакцией Д.А.Голубева, Н.Д.Сорокина. СПб, 2011, 434 с

13. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. «Водоотведение и очистка сточных вод/учебник для вузов: - М.: АСВ, 2002- 704с

14. СанПиН 2.1.5.980-00 "2.1.5. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Дата введения: 1 января 2001 г.

15. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дата введения: 15 июня 2003 года.

16. ГН 2.1.5.2280-07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03»

17. Effects of Urban Sewage on Dissolved Oxygen, Dissolved Organic Inorganic and Organic Carbon, and Electrical Conductivity of Small Streams Along Graduate of Urbanization in the Piracicaba River basin /M. Daniel, A. Monteneblo,

M. Bernardes, J. Ometto, P. DeCamargo, A. Krusche, M. Ballester, R. Victoria, L. Martinelli // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2002. – P. 189–206.

18. Sousa D.N.R. de et al. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater // *Science of the Total Environment*, 2014. – Vol. 484, № 1. –P. 19–26.

19. Ф.В. Кармазинов [и др.]. Отведение и очистка сточных вод Санкт-Петербурга /– СПб.: Новый журнал, 2002. – 674 с.

20. *Wastewater engineering: treatment and reuse* / G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel –Metcalf and Eddy Inc., 2003. – 1819 p.

21. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. Соросовский образовательный журнал, №2, 1997, с.56-63

22. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. / Weishaar J.L. [et al.] // *Environmental Science and Technology*. –2003. – Vol. 37, № 20. – P. 4702–4708.

23. Hudson N., Baker A., Reynolds D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review // *River Research and Applications*. – 2007 – Vol. 23 (6). – P. 631–649.

24. Photoluminescent characteristics of urban stream in Saint-Petersburg / M.Ju. Andrianova, E.A. Bondarenko, A.N. Chusov, N.M. Gavrilova // *Proceedings of XVI International Symposium on Luminescence Spectrometry – Rhodes, Greece, 2014*.

25. М.Ю. Андрианова, Е.А. Бондаренко, В.А. Старков, А.Н. Чусов. Обнаружение загрязнений Муринского ручья сточными водами методом флуориметрии // *Строительство уникальных зданий и сооружений*. – 2014. – №9(24). – С. 26-38.

26. E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri, editors. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22th edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation NW Washington (2012), 1496p.

27. A. F. Omar, M. Z. M. Jafri. *Optical System in Measurement of Water Turbidity: Design and Analytical Approach*. Penerbit Universiti Sains Malaysia, 2013
28. Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. An overview of the methods used in the characterization of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 2011, Vol. 83, pp.1431–1442.
29. Hansen A.M. et al. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation./ *Limnol. Oceanogr.* 2016. Vol. 61, No 3, pp. 1015–1032.
30. O.Thomas, C. Burgess (Eds.). *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Elsevier. 2007, 360 p.
31. N. D. Lourenço, J. A. Lopes, C. F. Almeida, M. C. Sarraguça, H. M. Pinheiro. Bioreactor monitoring with spectroscopy and chemometrics: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 2012, Vol. 404, pp.1211–1237.
32. J. van den Broeke, G. Langergraber, A. Weingartner. On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. *SpectroscopyEurope*, 2006. Vol. 18, No. 4, pp 1-4.
33. N.J. Hudson, A. Baker and D. Reynolds, “Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review,” *River Res. Appl.*, Vol. 23(6), pp. 631–649, 2007.
34. S.D.W. Comber., M.J. Gardner and A.M. Gunn, “Measurement of absorbance and fluorescence as potential alternatives to BOD,” *Environmental Technology*, Vol. 17, pp. 771–776, 1996.
35. P. G. Coble, J. Lead, A. Baker, D. M. Reynolds, and R. G. M. Spencer. *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press. 2014, 375p.
36. J. Guo, F. Sheng, J. Guo, X. Yang, M. Ma and Y. Peng, “Characterization of the dissolved organic matter in sewage effluent of sequence batch reactor: the impact of carbon source,” *Front. Environ. Sci. Engin.* Vol. 6(2), pp.280–287, 2012.

37. P. Westerhoff, W. Chen., M. Esparza, "Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater," J. Environ. Qual. Vol. 30(6), pp. 2037-2046, 2001.

38. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М., Мир, 2003, 683 с.

39. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М., Данилов В.М. Спектрофлуориметрический анализ природных и питьевых вод // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2007. Т. 49(1). С. 141-148.

40. Пермяков Е.А. Метод собственной люминесценции белка. М., Наука, 2003, 189с.

41. L.M. Molodkina, M.Ju. Andrianova, A.N. Chusov, "Spectrofluorimetry in study of bioorganic wastes degradation dynamics" Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU, Vol. 142, pp. 243-250, 2012 (rus).

42. R.K. Henderson, A. Baker, K.R. Murphy, A. Hambly, R.M. Stuetz and S.J. Khan, Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. Water Res., Vol. 43, pp. 863 – 881, 2009.

43. Andrianova M.J., Bondarenko E.A., Krotova E.O., Chusov A.N. Comparison of chemical and optical parameters in monitoring of urban river Okhta. EESMS 2014 - 2014 IEEE Workshop on Environmental, Energy and Structural Monitoring Systems, Proceedings 6, 2014, p. 198-202.

44. Отведение и очистка сточных вод Санкт-Петербурга / Коллектив авторов. С.-Петербург: Издательство «Новый журнал», 2002 г. Под общей редакцией Ф.В.Кармазинова. Глава 5, Сброс сточных вод в водоёмы, раздел 5.4 Н.Н.Лапшев с328, с330, с333, раздел 5.5. Б.Г. Мишуков, В.Т. Шаповалов, Б.В. Васильев, Г.П. Медведев с337.

45. Х.В. Ильина, Е.Д. Макшанова, Е.А. Бондаренко. Изменение оптической плотности и электропроводности в водах реки Охты. Сборник материалов XXII Международного Биос-форума и Молодежной Биос-олимпиады. СПб.: СПбНЦ РАН, ВВМ; СПб.: Любавич, 2017, с. 134-138.

46. E. A. Bondarenko, K.V. Il'ina, N.M. Gavrilova, M.Ju. Andrianova, A.N.

Chusov. Study of polluted suburban stream waters using express-techniques. Vol. 8, 2017 (accepted for publication)

47. Ватин Н.И., Чечевичкин В.Н., Чечевичкин А.В. Особенности очистки воды из р. Вуокса в летний период // Инженерно-строительный журнал, 2010. № 2. С. 23-26.

48. Ресурсы поверхностных вод СССР. Том 2. Карелия и Северо-запад. часть 1. : Л.: Гидрометеиздат, 1972. 527 с.

49. Андрианова М.Ю. Контроль биоорганических примесей в поверхностном водоисточнике и системе питьевого водоснабжения на основе спектрофлуориметрии: дисертация на соискание степени канд. технич. наук: 05.23.04/Андрианова Мария Юрьевна. – С-Пб., 2008. - 183 с.