

## МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 504.4.054 (470.3)

### **АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ВОДЫ НА ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ Г. ТВЕРИ**

**А.Ф. Мейсурова**

Тверской государственной университет, Тверь

С помощью метода АЭС-ИСП в пробах воды, взятых на основных гидрологических объектах г. Твери (рр. Волга, Тьмака и Тверца), определено содержание 14 металлов (Al, B, Ba, Bi, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sb). Концентрации большинства металлов (B, Bi, Ba, Ca, Fe, K, Li, Na, Sb) не превышают значения ПДК<sub>кб</sub>. Однако по трем металлам (Al, Fe, Pb) выявлено превышение нормы. Повышенный уровень загрязнения металлами характерен для р. Волга. Загрязнение воды металлами связано, прежде всего, с производственными стоками промышленных предприятий города.

**Ключевые слова:** метод АЭС-ИСП, металлы, загрязнение, Волга, Тьмака, Тверца, Тверь.

**Введение.** Административным, культурным и промышленным центром Верхневолжья является г. Тверь, который имеет развитую гидрографическую сеть. Она представлена р. Волгой и ее право- и левобережными притоками – рр. Тверцой и Тьмакой (Генеральный план..., 2012). Водотоки относятся к водным объектам хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, входят в Волжскую систему водоснабжения г. Москвы. Волга относится к водоёмам высшей рыбохозяйственной категории, р. Тверца – к первой, а р. Тьмака – ко второй рыбохозяйственной категории.

По своему химическому составу и величине минерализации вода р. Волги и ее притоков обладает хорошими питьевыми качествами. Однако в настоящее время гидрологические объекты в пределах города загрязнены промышленными и бытовыми стоками. В них осуществляется сброс хозяйственно-бытовых, производственных и дождевых сточных вод, которые относятся к категории недостаточно очищенных. В результате в р. Волга и ее притоках отмечается повышенное содержание нефтепродуктов, органических и биогенных веществ, ионов тяжёлых металлов. Согласно данным Тверского ЦГМС по значению удельного комбинаторного индекса загрязнения воды (УКИЗВ) р. Волга относится к категории «загрязненная», а ее притоки

реки Тверца и Тьмака варьируют между категориями «загрязненная» и «очень грязная» (Государственный доклад..., 2013). В этой связи актуально проведение исследований по оценке содержания загрязняющих компонентов, в первую очередь металлов в р. Волга и ее притоках в пределах г. Твери.

Цель настоящей работы – обнаружение и определение концентраций металлов в р. Волга и ее притоках (рр. Тверца и Тьмака) в черте г. Твери. В задачи работы входили: а) анализ промышленной инфраструктуры города для определения сети пунктов отбора (ПО) проб воды на исследуемых гидрологических объектах; б) отбор проб воды и их анализ на содержание металлов с помощью атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП).

**Методика.** Исследования проводили в начале летнего периода 2014 г. При выборе пунктов отбора (ПО) проб воды на гидрологических объектах руководствовались данными о хозяйственной инфраструктуре города и основных источниках загрязнения (Паспорт города..., 2014). Всего в городе выбрали 16 ПО проб воды: на р. Волга – 7, на р. Тьмака – 6, на р. Тверца – 3 (рис. 1, табл. 1) (Васильева, Мейсурова, 2015). Все ПО (1–16) проб воды охватывали основные места сброса и выброса загрязняющих компонентов промышленными и хозяйственными службами.

Пробы воды отбирали в соответствии с ГОСТ Р 51592 2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» (Вода ..., 2000). В лабораторных условиях Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» проводили АЭС-ИСП отобранных проб воды. Метод АЭС-ИСП основан на измерении интенсивности излучения (эмиссии) возбужденных в аргоновой плазме атомов и ионов определяемого элемента. Согласно стандартной методике, количественный анализ содержания элементов включал три этапа – приготовление калибровочных растворов, пробоподготовку и непосредственное проведение анализа пробы.

Процедуру приготовления калибровочных растворов составили:

- выбор спектральных линий исследуемых элементов;
- приготовление 100 мл холостого раствора путем разбавления конц.  $\text{HNO}_3$  дистиллированной водой соотношением 1:1;
- приготовление рабочих растворов элементов с помощью одноэлементных стандартных образцов производства Inorganic Ventures (USA) путем их 4-кратного разбавления дистиллированной водой;
- осуществление калибровки спектрометра по приготовленным растворам разных концентраций.

## Характеристика ПО проб воды на гидрологических объектах города

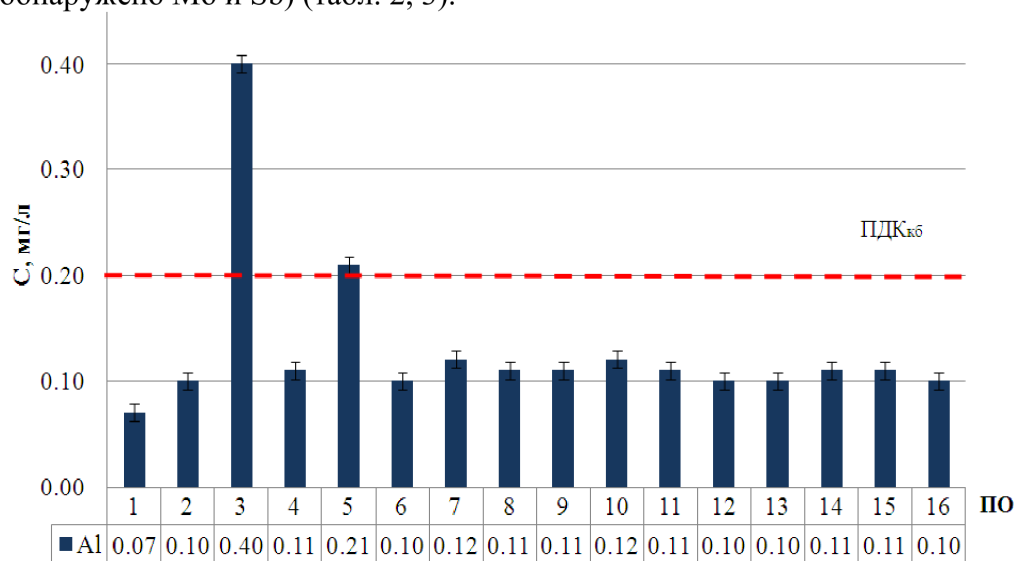
ГО*	ПО	Расположение	Потенциальные источники загрязнения
р. Волга	1	около Мигаловского моста (участок трассы М-10)	стоки ливневые с автодорог, хозяйственно-бытовые
	2	около родильного дома №5 (ул. Петербургское ш., 7 б)	стоки производственные от ОАО «Тверской вагоностроительный завод», ливневые
	3	около Староволжского моста (ул. площадь Мира)	стоки ливневые и хозяйственно-бытовые, производственные от ОАО «Тверской вагоностроительный завод»
	4	около ул.Пржевальского	стоки производственные от ЗАО «Тверской комбинат строительных материалов №2», ливневые с автодорог и АЗС
	5	около Московского шоссе, ниже промзоны ТЭЦ-4 (ул. Индустриальная, 1).	сброс технической воды с промзоны ТЭЦ-4, стоки ливневые, производственные от ООО «Искож-Тверь», ОАО «Сибур-ПЭТФ», ОАО «Тверской Полиэфир»
	6	около ул. Малые Перемерки, ниже промзоны Лазурная (промзона Лазурная, 35)	стоки ливневые, производственные с промзоны Лазурная, от ОАО «Сибур-ПЭТФ», ОАО «Тверской Полиэфир»
	7	около ул. Московского ш. 157	стоки ливневые, производственные от предприятий химической отрасли – ФГУП «ВНИИСВ», ОАО «Сибур-ПЭТФ», ОАО «Тверской Полиэфир» и т.д.
р. Тьмака	8	около автомобильного моста (ул. Строителей)	стоки хозяйственно-бытовые из с. Никольское (территория частной застройки в районе пос. Первомайский), ливневые от промзоны «Борихино поле»
	9	около промзоны ТЭЦ-1 (Двор Пролетарки, 1)	сброс технической воды с промзоны ТЭЦ-1
	10	около автомобильного моста (ул. Спартака)	стоки производственные от промзоны «Двор Пролетарки», сброс технической воды с промзоны ТЭЦ-1
	11	устье р.Тьмаки (ул. Спартака 47)	стоки производственные от ЗАО «Рождественской мануфактуры», хозяйственно-бытовые, ливневые
	12	около автомобильного моста (ул. наб. р.Тьмаки)	стоки ливневые с автодорог
	13	место впадение реки Тьмаки в реку Волгу (у Обелиска Победы).	стоки ливневые, хозяйственно-бытовые
р. Тверца	14	около ул. Тверидиводицкой	ливневые стоки с автодорог
	15	около ул. Вольнская	сброс технической воды с промзоны ТЭЦ-3
	16	место впадения р. Тверца в р. Волга (у Речного Вокзала)	стоки ливневые с автодорог

Примечание. \* – название гидрологического объекта.

Пробы воды консервировали, добавляя на 0,1 дм<sup>3</sup> воды 2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты.

Определение содержания тяжелых металлов проводили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientifia, USA). Осуществлялась 7-кратная повторность измерений каждой пробы. Обработку данных для получения средних величин осуществляли с помощью компьютерной программы Microsoft Excell 2003, а также использовали специальную литературу (Светозаров, 2005; Игнатенко, Сдельникова, 2010). Полученные значения концентраций металлов в лишайниках сравнивали со значениями ПДК для культурно-бытового водопользования (ПДК<sub>кб</sub>) (Гигиенические..., 2003).

**Результаты и обсуждение.** С помощью метода АЭС-ИСП в пробах из гидрологических объектов (ПО 1–16) г. Твери было обнаружено 14 металлов – алюминий (Al), бор (В), барий (Ba), кальций (Ca), медь (Cu), железо (Fe), калий (K), литий (Li), магний (Mg), марганец (Mn), молибден (Mo), натрий (Na), свинец (Pb) и сурьма (Sb) (табл. 2, 3). В пробах из р. Волга отмечено 14 металлов (Al, В, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Sn), в пробах из р. Тьмака – 13 металлов (не обнаружено Mo), в пробах из р. Тверца – 12 металлов (не обнаружено Mo и Sb) (табл. 2, 3).



Р и с . 2 . Концентрация алюминия в пробах из рр. Волга (ПО 1–7), Тьмака (ПО 8–13) и Тверца (ПО 14–16), мг/л

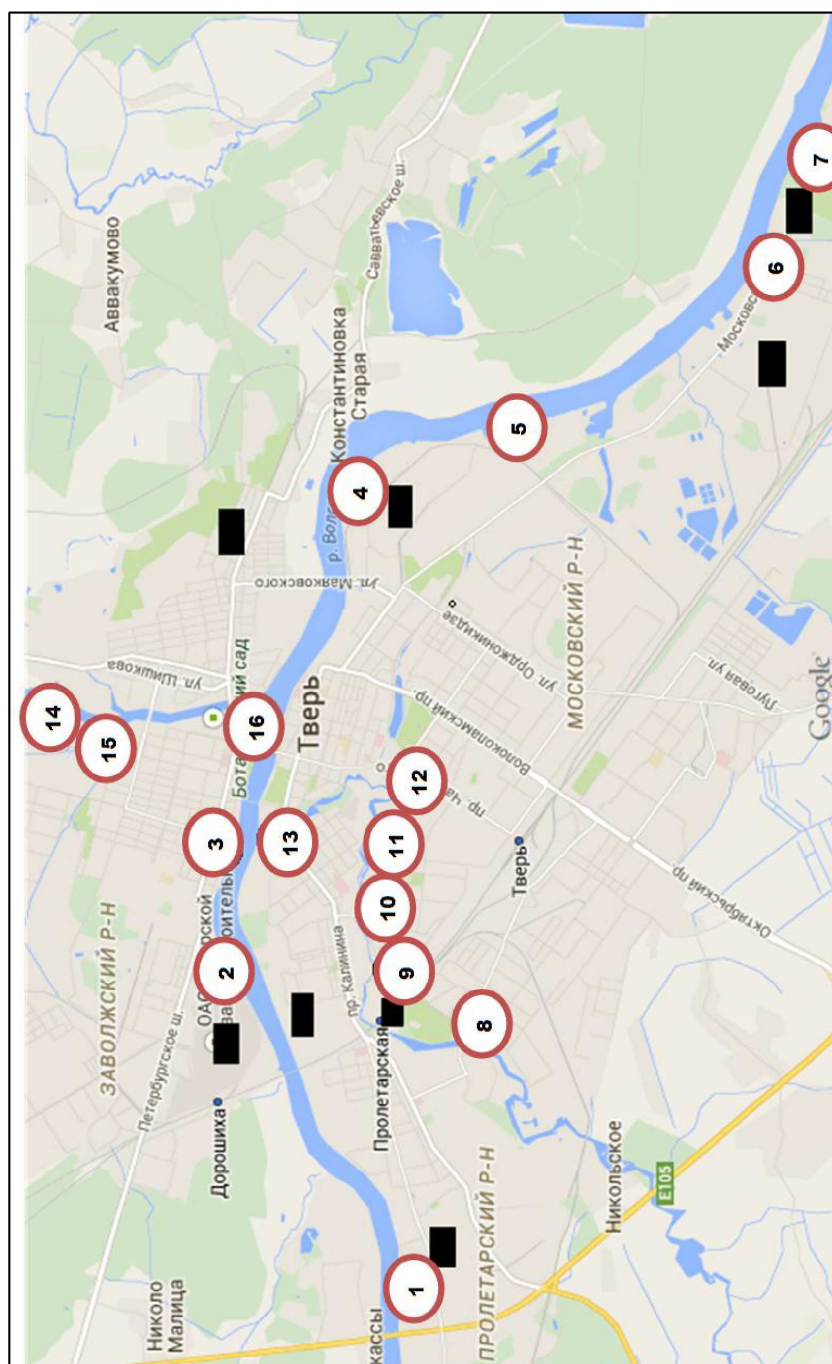


Рис. 1. Схема расположения ПО проб воды на гидрологических объектах г. Твери: р. Волга – ПО 1–7; р. Тьмака – ПО 8–13; р. Тверца – ПО 14–16; ■ – потенциальные источники загрязнения

Количественный анализ проб воды показал разный уровень содержания металлов в изученных гидрологических объектах г. Твери (табл. 2, 3). По трем металлам (Al, Fe и Pb) выявлено превышение норматива (ПДК<sub>кб</sub>) в пробах одного из гидрологических объектов – р. Волга. Содержание этих металлов не превышает норму в пробах из других гидрологических объектов – рр. Тьмака и Тверца.

Концентрация алюминия в пробах воды из р. Волга и ее притоках варьирует от 0,007 до 0,40 мг/л (рис. 2). Максимальная концентрация алюминия, превышающая норматив (ПДК алюминия для водоемов культурно-бытового водопользования составляет 0,2 мг/л), отмечена пробе из р. Волга (ПО 3) – 0,40 мг/л (2ПДК<sub>кб</sub>). На уровне нормативного значения содержание алюминия в другой пробе из р. Волга (ПО 5) – 0,21 мг/л. В остальных пробах из р. Волга содержание алюминия ниже уровня нормативного значения (0,007–0,12 мг/л). В отличие от р. Волга, концентрация алюминия в пробах из рр. Тьмака и Тверца (ПО 8–16) стабильная (0,10–0,12 мг/л) и не превышает ПДК.

Содержание железа в пробах воды из р. Волга и ее притоках колеблется от 0,03 до 0,6 мг/л (рис. 3). Концентрация железа в пробах из р. Волга на порядок выше (0,1–0,6 мг/л), чем в пробах из рр. Тьмака и Тверца (0,03–0,08 мг/л). Как и в случае алюминия, превышение норматива по железу отмечено в пробе ПО 3 из р. Волга и составляет 0,6 мг/л или 2 ПДК (ПДК железа для водоемов культурно-бытового водопользования составляет 0,3 мг/л). Содержание железа в других пробах из р. Волга, а также ее притоков ниже уровня нормативного значения.

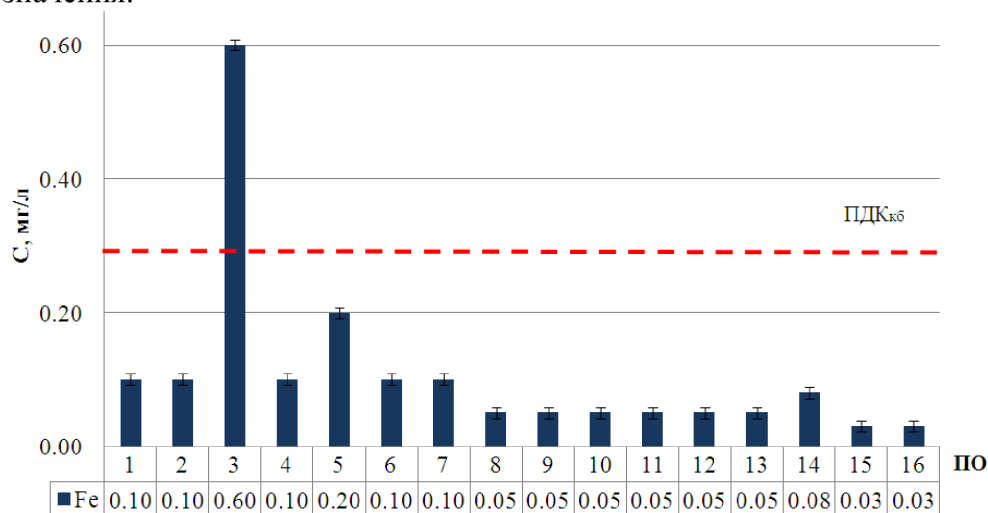


Рис. 3. Концентрация железа в пробах из рр. Волга (ПО 1–7), Тьмака (ПО 8–13) и Тверца (ПО 14–16), мг/л

Таблица 2

Значения концентраций элементов в р. Волга (ПО 1–7) в пределах г. Твери  
и нормативные показатели этих элементов, мг/л

№ ПО Элемент	1	2	3	4	5	6	7	ПДК <sub>квб</sub>
Al	0,07±0,0025	0,10±0,0008	0,40±0,02	0,11±0,004	0,21±0,01	0,10±0,002	0,12±0,001	0,2
B	0,02±0,0009	0,03±0,0009	0,03±0,0009	0,06±0,0009	0,06±0,0009	0,06±0,0009	0,06±0,0009	0,5
Ba	0,02±0,0003	0,02±0,0002	0,02±0,0007	0,04±0,0002	0,02±0,0003	0,02±0,0002	0,02±0,0001	0,7
Ca	61,6±0,2	64±0,2	64,3±0,2	71,1±0,1	64,2±0,1	64,6±0,1	64,3±0,2	—
Cu	0,01±0,0004	0,004±0,0002	0,05±0,0005	0,003±0,0001	0,002±0,0002	0,002±0,0002	0,002±0,0003	1,0
Fe	0,1±0,01	0,1±0,01	0,6±0,03	0,1±0,01	0,2±0,01	0,1±0,01	0,1±0,04	0,3
K	1,2±0,002	1,2±0,002	2,7±0,01	2,6±0,01	1,2±0,002	1,4±0,0008	1,3±0,002	—
Li	0,003±0,0007	0,002±0,001	0,004±0,0009	0,002±0,0008	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,0008	0,03
Mg	22±0,1	21,3±0,04	20,4±0,06	23,6±0,06	22,7±0,02	23,4±0,06	23±0,06	50
Mn	0,03±0,003	0,05±0,003	0,07±0,002	0,03±0,003	0,04±0,002	0,06±0,007	0,04±0,004	0,1
Mo	0,001±0,0001	0,001±0,0001	0,001±0,0001	0,003±0,0002	0,001±0,0002	0,001±0,0002	0,001±0,0001	0,25
Na	3,7±0,03	3,5±0,03	6,3±0,03	7,9±0,1	4,1±0,03	5,2±0,03	4,6±0,04	200
Pb	0,01±0,001	0,01±0,001	0,01±0,0008	0,02±0,0004	0,01±0,0009	0,01±0,0009	0,01±0,001	0,01
Sn	0,02±0,002	0,01±0,002	0,01±0,002	0,02±0,005	0,005±0,001	0,006±0,001	0,01±0,002	—

Таблица 3  
 Значения концентраций элементов в рр. Тьмака (ПО 8–13) и Тверца (ПО 14–16) в пределах г. Твери  
 и нормативные показатели этих элементов, мг/л

№ ПО Элемент	8	9	10	11	12	13	14	15	16	ПДК <sub>кв</sub>
Al	0,11 ± 0,0002	0,11 ± 0,002	0,12 ± 0,0008	0,11 ± 0,002	0,10 ± 0,002	0,10 ± 0,002	0,11 ± 0,0006	0,11 ± 0,0005	0,10 ± 0,001	0,2
B	0,03 ± 0,0006	0,01 ± 0,0007	0,007 ± 0,001	0,007 ± 0,0004	0,03 ± 0,0005	0,03 ± 0,001	0,004 ± 0,001	0,007 ± 0,0006	0,003 ± 0,0001	0,5
Ba	0,07 ± 0,0007	0,04 ± 0,0003	0,03 ± 0,0004	0,03 ± 0,0004	0,04 ± 0,0005	0,02 ± 0,0004	0,04 ± 0,0003	0,04 ± 0,0006	0,04 ± 0,0004	0,7
Ca	101,9± 0,61	71,0± 0,42	70,0± 0,3	67,0± 0,3	82,6± 0,4	65,6± 0,22	77,26± 0,3	77,9± 0,31	76,3± 0,25	—
Cu	0,005 ± 0,0005	0,018 ± 0,0004	0,009 ± 0,00008	0,007 ± 0,0003	0,005 ± 0,0002	0,004 ± 0,0002	0,002 ± 0,0002	0,005 ± 0,0004	0,003 ± 0,0003	1
Fe	0,05± 0,003	0,05± 0,003	0,05± 0,003	0,05± 0,003	0,05± 0,003	0,05± 0,003	0,08± 0,006	0,03± 0,003	0,03± 0,008	0,3
K	2,10± 0,01	1,24± 0,002	1,62± 0,011	1,60± 0,006	2,90± 0,006	1,40± 0,004	1,30± 0,002	1,41± 0,004	1,32± 0,003	—
Li	0,005 ± 0,001	0,003 ± 0,0008	0,003 ± 0,0007	0,004 ± 0,001	0,004 ± 0,001	0,002 ± 0,0004	0,003 ± 0,0004	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,03
Mg	39,15± 0,33	22,11± 0,3	23,90± 0,1	24,70± 0,08	29,31± 0,1	21,42± 0,1	27,60± 0,044	29,00± 0,07	27,70± 0,06	50
Mn	0,008 ± 0,0003	0,013 ± 0,002	0,023 ± 0,005	0,012 ± 0,002	0,007 ± 0,001	0,007 ± 0,001	0,02 ± 0,003	0,012 ± 0,001	0,033 ± 0,003	0,1
Na	13,64± 0,14	6,70± 0,08	7,41± 0,05	8,62± 0,07	10,51± 0,1	4,50± 0,04	5,01± 0,034	5,50± 0,015	5,20± 0,045	200
Pb	0,005 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,005 ± 0,001	0,01 ± 0,0004	0,01 ± 0,001	0,01 ± 0,001	0,008 ± 0,002	0,009 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,01
Sn	0,010 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,013 ± 0,0009	—	—	—	—



Содержание свинца в пробах изученных гидрологических объектов варьирует от 0,005 до 0,02 мг/л (рис. 4). Концентрация свинца во всех пробах из р. Волга стабильно высокая. Максимальная концентрация свинца в пробе ПО 4 превышает ПДК в два раза (ПДК свинца для водоемов культурно-бытового водопользования составляет 0,01 мг/л). Концентрация свинца в остальных пробах из р. Волга (ПО 1–3, 5–7) на уровне нормативного значения.

По сравнению с р. Волгой, содержание свинца во всех пробах из р. Тьмака не превышает ПДК. Однако, половина исследованных проб (ПО 8–10) содержит свинец ниже нормативного значения (0,005–0,006 мг/л), а в остальных пробах (ПО 11–13) концентрация свинца держится на уровне нормативного значения (0,010 мг/л). Во всех пробах из р. Тверца (ПО 14–16) содержание свинца в пределах нормы.

Согласно данным количественного анализа, содержание других металлов (В, Ва, Са, Си, К, Li, Mg, Mn, Мо, Na, Sn) в пробах изученных гидрологических объектов (ПО 1–16) не превышает нормативных значений (ПДК<sub>кб</sub>) (табл. 2, 3). Сравнение значений концентраций этих металлов позволило выделить на каждом гидрологическом объекте ПО, где большинство металлов имеют максимальные значения концентраций. Например, на р. Волга максимальные значения концентрации имеют большинство металлов в пробах ПО 3–4; р. Тверца – ПО 8, 11–13; на р. Тьмака – ПО 15.

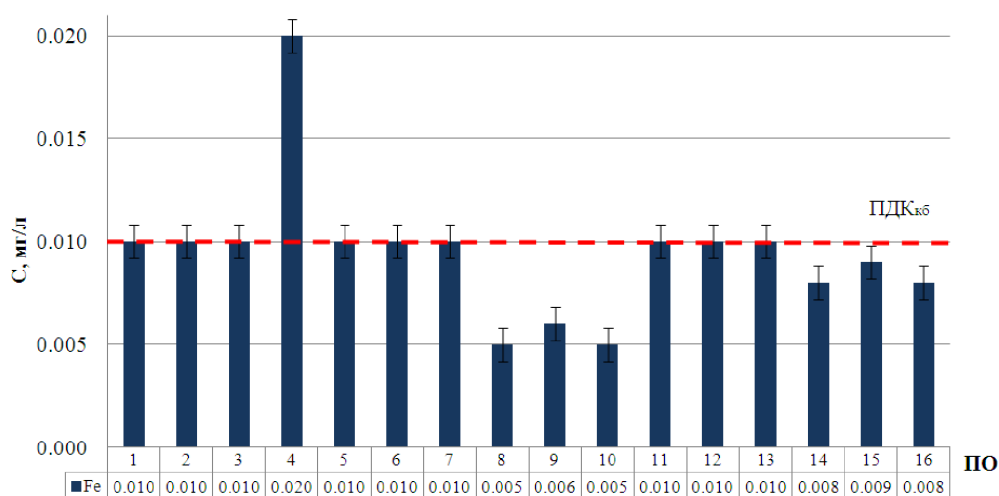


Рис. 4. Концентрация свинца в пробах из рек Волга (ПО 1–7), Тьмака (ПО 8–13) и Тверца (ПО 14–16), мг/л

Отметим, что в пробах ПО 3–5 из р. Волга большинство выявленных металлов имеют максимальные значения концентраций (В, Ва, Са, Mg, Мо, Na, Sn), в том числе с превышением нормативных значений (Al, Fe и Pb). Повышенный уровень содержания металлов (в первую очередь Al, Fe и Pb) на р. Волга в районе ПО 3–5 вызывают

производственные стоки предприятий, а также смыв загрязнителей с их территорий. Источником загрязнения в ПО 3 выступает ОАО «Тверской вагоностроительный завод»; ПО 4 – ЗАО «Тверской комбинат строительных материалов №2»; ПО 5 – предприятия в восточной части города по правому берегу р. Волга в зоне влияния ТЭЦ-4, ООО «Искож-Тверь», ОАО «Сибур-ПЭТФ», ОАО «Тверской Полиэфир» и т. д. Дополнительными источниками загрязнения металлов р. Волга в городе могут быть стоки от АЗС и мест парковок, недостаточно очищенные коммунальные стоки или аварийные сбросы.

Анализируя количественные данные о содержании металлов в пробах из рр. Тьмака и Тверца следует отметить влияние со стороны предприятий теплоэнергетики. Повышенный уровень загрязнения рек металлами (в первую очередь, по свинцу) отмечен в районах ПО, где осуществляются сбросы технической воды с промзон ТЭЦ-1 и ТЭЦ-3. Кроме того, дополнительным источником загрязнения металлами и их соединениями на р. Тверца могут быть сбросы предприятий легкой промышленности.

В целом, результаты количественного анализа показали разный уровень загрязнения металлами на изученных гидрологических объектах г. Твери – рр. Волга, Тверца и Тьмака. Загрязнение воды вызывают, прежде всего, предприятия машиностроения, теплоэнергетики, химической и легкой промышленности, а также предприятия по производству строительных материалов. В этой связи, для улучшения экологического состояния водотоков г. Твери следует усилить производственный контроль соблюдения нормативов, ужесточить системы штрафов и ответственности за их нарушение. Целесообразно продолжение регулярных мониторинговых наблюдений в гидрологических объектах города.

**Заключение.** С помощью метода АЭС-ИСП в р. Волга и ее притоках (рр. Тверца и Тьмака) в пределах г. Твери было обнаружено 14 металлов. Содержание большинства металлов в водотоках не превышает нормативные значения. По трем металлам (Al, Fe и Pb) выявлено превышение значений ПДК<sub>кб</sub>. В р. Волга отмечен повышенный уровень загрязнения металлами. Основными источниками загрязнения водотоков являются предприятия машиностроения, теплоэнергетики, химической и легкой промышленности и производства строительных материалов.

### **Список литературы**

*Васильева К.С., Мейсурова А.Ф.* Оценка загрязнения тяжёлыми металлами р. Волга и её притоков в г. Твери // Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности и экологии: Материалы I Междунар. науч-практ. конф. Тверь, март 2015 г.). Тверь: Твер. гос. технол. ун-т, 2015. С. 141-144.

- Генеральный план* города Твери // Материалы по обоснованию проекта. Т. II. 2012. 159 с.
- Гигиенические нормативы* ГН2.1.5.1315–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользовании». Утв. 27.04.2003 г.», введены в действие 15.06. 2003 г.
- ГОСТ Р 51592-2000* Вода. Общие требования к отбору проб. М.: ИПК Издательство стандартов. 57с.
- Государственный доклад* о состоянии и об охране окружающей среды в Тверской области в 2012 году. 2013. М.: Министерство природных ресурсов и экологии. 199 с.
- Игнатенко Г.К., Сдельникова Г.К.* 2010. Статистическая оценка данных экологического мониторинга с применением EXCEL. М.: МИФИ. 124 с.
- Паспорт города Твери.* 2014. М.: Администрация города Твери. 34 с.
- ПНДФ 14.1:2:4.135-98* «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой». М. 1998.

## **THE ANALYSIS OF THE CONTENT OF METALS IN WATER TESTS FROM HYDROLOGICAL OBJECTS OF TVER**

**A.F. Meysurova**

Tver State University, Tver

Concentration of 14 metals (Al, B, Ba, Bi, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sb) in the hydrological objects of Tver (Volga River, Tmaka River, Tvertsa River) by means of ICP-AES is defined. Concentration of the most metals (B, Bi, Ba, Ca, Fe, K, Li, Na, Sb) doesn't exceed the maximum allowed concentration (MAC). However, concentration of three metals (Al, Mg, Mn, Pb) is higher than normal. The increased level of heavy metal pollution is characteristic for the Volga River. Heavy-metal water pollution is caused by the industrial enterprises, located in the city.

**Keywords:** *ICP-AES, metals, Volga River, Tmak River, Tvertsa River, pollution, Tver.*

*Об авторе*

МЕЙСУРОВА Александра Федоровна – доктор биологических наук, профессор кафедры ботаники, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100, Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: alexandrauraz@mail.ru.

Мейсурова А.Ф. Анализ содержания металлов в пробах воды на гидрологических объектах г. Твери / А.Ф. Мейсурова // Вестн. ТвГУ. Сер.: Биология и экология. 2015. № 3. С. 182-192.