

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА И ТРАНСФОРМАЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ВОДЕ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

© 2013 г. П. А. Лозовик, Н. Е. Кулакова

*Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН
185030 Петрозаводск, просп. А. Невского, 50*

E-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 17.11. 2010 г.

Проведено исследование трансформации лигносульфонатов, образующихся при сульфитной варке целлюлозы, в воде Онежского оз. Методом лабораторного моделирования и по натурным данным определены кинетические и термодинамические параметры этого процесса. Оценено загрязнение Кондопожской губы Онежского оз. сточными водами Кондопожского целлюлозно-бумажного комбината с сульфитной варкой целлюлозы.

Ключевые слова: лигносульфонаты, Кондопожская губа, целлюлозно-бумажный комбинат с сульфитной варкой целлюлозы, константа скорости трансформации

DOI: 10.7868/S0321059613010070

Целлюлозно-бумажные комбинаты (ЦБК) относятся к одним из самых водоемких производств, вследствие чего они являются мощными загрязнителями окружающей среды, прежде всего водной. Оценка загрязненности водной среды отходами ЦБК — достаточно сложная задача. Многообразие химических веществ в сточных водах этих предприятий не позволяет оперативно и надежно контролировать состояние среды. В качестве критерия загрязнения природных вод могут быть использованы консервативные химические показатели, присутствующие в сточных водах.

Для сточных вод ЦБК с сульфатной варкой целлюлозы такие показатели — ионы Na^+ , SO_4^{2-} . Действительно, по ним удается надежно установить загрязнение воды. К примеру, Выгозерское водохранилище подвержено воздействию сточных вод Сегежского ЦБК с сульфатной варкой целлюлозы, содержание ионов Na^+ и SO_4^{2-} в воде водохранилища показывает его загрязнение отходами ЦБК [3]. Со сточными водами ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы ситуация сложнее. В связи со спецификой варки, в процессе которой используются Mg-, Na-основания, не представляется возможным выбрать консервативные компоненты из числа неорганических соединений. В то же время в составе сульфитных щелоков 10–14% (по массе) — органическое вещество, из кото-

рого 7–10% — лигносульфонаты (ЛСФ) [12]. Последние доминируют в сточных водах и могут служить приоритетным химическим показателем, но в какой степени эти соединения могут быть маркерами загрязнения водоемов — остается не ясно в связи с возможной их химической и биохимической деградацией. Поэтому цель работы — выяснить степень трансформации ЛСФ в водной среде и возможность их использования в качестве критерия загрязненности водных объектов сточными водами ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценку устойчивости ЛСФ в водной среде проводили методом лабораторного моделирования и натурных наблюдений за изменением их концентрации в Кондопожской губе. Были определены кинетические параметры трансформации ЛСФ в воде. Для этого были проведены опыты с загрязненной ЛСФ водой из Кондопожской губы Онежского оз. и с добавками технических ЛСФ к природной незагрязненной воде. В качестве прекурсора ЛСФ использовались технические ЛСФ Кондопожского ЦБК. Опытные растворы выдерживали в 20-литровых бутылках в течение двух месяцев при температуре 9 и 19°C. Отбор проб воды на анализ осуществлялся еженедельно. В конце опыта определялось содержание ЛСФ во взвеси

для выяснения степени их биохимической и физико-химической трансформации.

Наряду с лабораторным моделированием трансформации ЛСФ были оценены кинетические параметры их разложения непосредственно в Кондопожской губе с использованием кинетической модели трансформации лабильных веществ в озерных системах [13].

Кроме того, были проведены сезонные исследования загрязнения Кондопожской губы Онежского оз. сточными водами Кондопожского ЦБК. Отбор проб воды осуществлялся в летний (июль 2008 г.), осенний (сентябрь 2008 г.) и зимний (март 2009 г.) периоды. Пробы отбирались в трех районах губы (рис. 1), находящихся на различном расстоянии от выпуска сточных вод: в вершине (ст. К1 – 0,8 км от выпуска сточных вод), в центре (ст. К2 – 15 км) и на выходе из губы (ст. К3 – 27 км). Отбор проб на химический анализы осуществлялся на различных горизонтах (0,5, 5,0, 10,0 и далее через 10 м до дна).

В пробах воды определялось содержание кислорода [7], ЛСФ, $P_{\text{общ}}$ [8] и несulfатной серы ($S_{\text{несulf}}$). Анализы проводились в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии Института водных проблем Севера (ИВПС) КарНЦ РАН, имеющей аккредитацию Госстандарта России. ЛСФ анализировались методом дифференциальной УФ-спектроскопии [4]. $S_{\text{несulf}}$ определялась по разности содержания сульфатов [2] до и после окисления воды пероксидом водорода при УФ-облучении. Последнее проводили в течение трех часов в фотолизной камере ФК-12М. По содержанию ЛСФ оценивалась кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК в заливе.

В зависимости от сезона характер загрязнения Кондопожской губы сточными водами ЦБК различен. В подледный период влияние вод р. Суны наиболее существенно сказывается на качестве воды в вершинной части залива [9]. Для зимней межени характерно распространение загрязненных водных масс в виде факела ниже средних, но выше придонных слоев водной толщи, что особенно четко прослеживается в центральной части губы на глубине 20–30 м [11] и подтверждается многими химическими показателями. Вода этого горизонта отличается наибольшим содержанием $P_{\text{общ}}$ и ЛСФ и минимальным насыщением кислородом.

В вершинной части наибольшая концентрация ЛСФ и $P_{\text{общ}}$ отмечена у дна. В центральной части содержание ЛСФ и $P_{\text{общ}}$ на поверхности составляло 1,7 и 17 мкг/л, а в придонном горизонте –

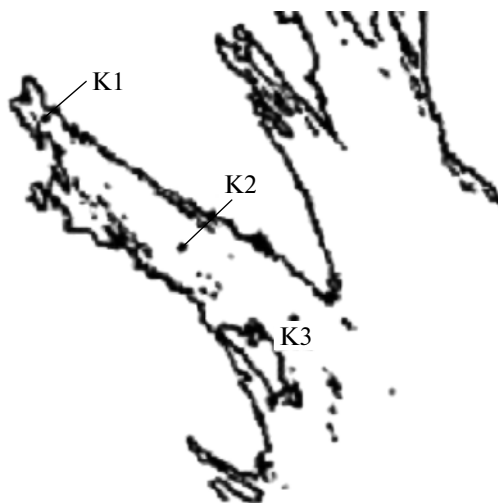


Рис. 1. Карта-хема станций отбора проб в Кондопожской губе Онежского оз.: К1 – 800 м, К2 – 15 км, К3 – 27 км от выпуска сточных вод.

12,6 и 42 мкг/л соответственно. Максимальная концентрация этих компонентов отмечена на 30-метровой изобате: ЛСФ – 18,3 и $P_{\text{общ}}$ – 47 мкг/л. Во внешнем районе губы распределение ЛСФ довольно однородно по вертикали (<1 мг/л), а содержание $P_{\text{общ}}$ постепенно увеличивается ко дну и в придонном горизонте составляет 15 мкг/л (против 9 мкг/л на поверхности). Во внешней части губы концентрация ЛСФ очень низкая (на уровне чувствительности метода определения). Подобная картина подтверждается прямыми измерениями и в других районах Онежского оз. Насыщение воды кислородом на всех трех обследованных станциях уменьшается ко дну, причем минимальное отмечено в центральной части губы (59%). Данные наблюдений 2009 г. согласуются с результатами, полученными в 1997 г. [14], последние были использованы для расчета константы скорости трансформации ЛСФ, поскольку в этот период был одновременно проведен отбор и анализ сточных вод Кондопожского ЦБК.

В период открытого водоема качество воды в губе зависит от гидрометеорологических условий [11]. Течения, возникающие под действием ветра, либо усиливают вынос сточных вод в открытую часть озера, либо “запирают” их. Летом 2008 г. в момент отбора проб наблюдалось северо-западное направление ветра, которое способствовало выносу загрязненных водных масс в открытую часть, и в губе наблюдались сравнительно невысокие концентрации ЛСФ (в вершине они достигали 7,9, в центре – 1,6, во внешнем районе – 0,1 мг/л).

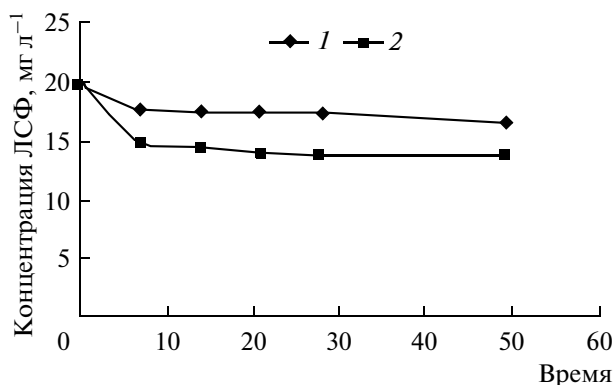


Рис. 2. Изменение содержания ЛСФ во времени (опытный раствор – из вершинной части Кондопожской губы Онежского оз.): 1 – 9°C, 2 – 19°C.

Период осенней гомотермии отличается тем, что распределение всех компонентов химического состава однородно по глубине [11] и качество вод в целом существенно не меняется по сравнению с летним периодом. Содержание ЛСФ, согласно результатам гидрохимической съемки в сентябре 2008 г., в среднем составило: в вершине – 14.2, в центре – 1.9, во внешнем районе – 0.5 мг/л.

Наряду с ЛСФ, летом и осенью 2008 г. было исследовано содержание $S_{\text{несульф}}$ и обнаружено увеличение ее количества в зависимости от степени загрязнения губы ЛСФ. Так, содержание $S_{\text{несульф}}$ во внешнем и центральном районах достигало летом в среднем 11% общего содержания серы, в вершине губы – 30% и сохранилось на том же уровне в осенний период.

Таблица 1. Константы скорости трансформации ЛСФ в опытных растворах

Опытный раствор	C_0 , мг/л	T , °C	
		9°C	19°C
		k , сут ⁻¹	
Из центрального района губы	19.5	0.0021	0.0047
Из вершинного района губы	19.9	0.0020	0.0037
Из внешнего района губы			
с добавкой ЛСФ	74.1	0.0014	0.0057
$k_{\text{ср}}$, сут ⁻¹		0.0018	0.0047
$k_{\text{ср}}$, год ⁻¹		0.66	1.72

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

В результате проведенных лабораторных опытов было обнаружено, что изменение содержания ЛСФ за время наблюдения – не существенное (рис. 2).

Анализ изменения концентрации ЛСФ во времени показал, что трансформация ЛСФ может быть удовлетворительно описана кинетическим уравнением реакции первого порядка: $\ln C_0/C = kt$, где C_0 и C – концентрации ЛСФ исходная и в момент времени t соответственно, k – константа скорости трансформации. С использованием зависимости $\ln C_0/C$ от t для каждого из опытных образцов были рассчитаны константы скорости трансформации ЛСФ (табл. 1), характеризующие их разложение в воде.

Полученные значения констант свидетельствуют о низкой скорости трансформации ЛСФ.

По результатам опытов были рассчитаны средние значения констант для каждого значения температуры: $k = 0.66 \text{ год}^{-1}$ (9°C) и $k = 1.72 \text{ год}^{-1}$ (19°C). Из этих значений установлено, что температурный коэффициент константы скорости равен 2.6, что согласуется с правилом Вант-Гоффа. Период полупревращения ($\tau_{1/2}$) ЛСФ в воде составил 1.1 года при 9°C и 0.4 года при 19°C.

На основании полученных констант трансформации ЛСФ были рассчитаны некоторые термодинамические параметры этого процесса. По уравнению Аррениуса

$$\ln k_2/k_1 = E(T_2 - T_1)/(RT_2 T_1) \quad (1)$$

найлены энергия активации и энтальпия активации

$$\Delta H^\ddagger = E - RT. \quad (2)$$

При использовании уравнения Эйринга [1] рассчитана энтропия активации

$$\Delta S^\ddagger = (4.576 \lg(A/T) - 49.21) \times 4.184, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса: $k = A e^{E/RT}$.

По значениям ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger вычислена свободная энергия активации

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger. \quad (4)$$

В результате расчетов по формулам (1), (2), (3) и (4) были получены следующие средние термодинамические активационные параметры трансформации ЛСФ в природной воде: $E = 65.5 \text{ кДж моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -643.9 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 63.2 \text{ кДж моль}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 248 \text{ кДж моль}^{-1}$, $A = 1.49 \times 10^{-20} \text{ с}^{-1}$ ($T =$

$= 282 \text{ K}$), $A = 1.01 \times 10^{-19} \text{ с}^{-1}$ ($T = 292 \text{ K}$). Отрицательное значение изменения энтропии, низкая энергия активации, а также положительные величины ΔH^\ddagger и ΔG^\ddagger свидетельствуют о преобладании биохимического окисления ЛСФ над химическим. Эти же выводы подтверждаются изменением содержания ЛСФ в воде и их накоплением в осадке, выпавшем на дно. Количество ЛСФ, обнаруженных в осадке, не согласуется с данными, рассчитанными по разности начальной и конечной концентраций. Если содержание ЛСФ в воде изменилось в среднем на 15%, то в осадке обнаружено всего 0.4% количества ЛСФ, трансформированного в воде. Такое несоответствие свидетельствует о преобладании химических и биохимических процессов превращения ЛСФ над их седиментацией и захоронением в донных отложениях (ДО). Низкая седиментация ЛСФ вполне закономерна, поскольку они хорошо растворимы в воде благодаря наличию большого количества полярных сульфогрупп.

Определенный интерес представляет оценка скорости разложения ЛСФ в природной воде по натурным данным. Задача эта достаточно сложная, поскольку для ее решения требуется знать период водообмена губы, учитывающего приток не только речных, но и озерных вод. В гидрологической практике для оценки водообмена отдельных заливов используется метод водно-солевого баланса [6]. Попробуем решить эту задачу для Кондопожской губы. Период водообмена губы определим как отношение объема губы ($V_{\text{губ}}$) к сумме объемов приточных ($V_{\text{прит}}$) и озерных ($V_{\text{оз}}$) вод

$$\tau = \frac{V_{\text{губ}}}{V_{\text{прит}} + V_{\text{оз}}}$$

За объем приточных вод примем сток рек ($V_{\text{рек}}$) в губу, атмосферные осадки ($V_{\text{ос}}$), выпадающие на поверхность губы в течение года, и сточные воды ($V_{\text{ст}}$) Кондопожского промцентра, поступающие непосредственно в губу: $V_{\text{прит}} = V_{\text{рек}} + V_{\text{ос}} + V_{\text{ст}}$. В таком случае доля озерных вод в губе составит

$$\rho_{\text{оз}} = \frac{V_{\text{оз}}}{V_{\text{оз}} + V_{\text{прит}}} \quad (5)$$

Эту долю можно определить и по значениям концентраций химических веществ в воде:

$$\rho_{\text{оз}} = \frac{C_{\text{губ}} - C_{\text{прит}}}{C_{\text{оз}} + C_{\text{прит}}} \quad (6)$$

Из формул (5) и (6) получим формулы для расчета объема озерных вод, поступающих в губу, и периода ее водообмена:

$$V_{\text{оз}} = \frac{V_{\text{прит}}(C_{\text{губ}} - C_{\text{прит}})}{C_{\text{оз}} - C_{\text{губ}}}, \quad (7)$$

$$\tau = \frac{V_{\text{губ}}(C_{\text{оз}} - C_{\text{губ}})}{V_{\text{прит}}(C_{\text{оз}} - C_{\text{прит}})}$$

Зная концентрацию вещества в озере ($C_{\text{оз}}$), губе ($C_{\text{губ}}$) и приточных водах ($C_{\text{прит}}$), можно по формуле (7) рассчитать период водообмена губы по притоку с учетом поступления в губу озерных вод. Для этих целей подходят концентрации консервативных веществ, но для данного объекта их выбрать невозможно. Так, средняя сумма ионов ($\Sigma_{\text{и}}$) в губе $\sim 35 \text{ мг/л}$, она близка к $\Sigma_{\text{и}}$ в озере (36 мг/л). Несмотря на низкую минерализацию речных вод, $\Sigma_{\text{и}}$ в губе и в озере мало различается, что связано с высокой минерализацией сточных вод, которые вносят существенный вклад в $\Sigma_{\text{и}}$ губы. Остается использовать показатели содержания неконсервативных веществ ($P_{\text{общ}}$, Si, Fe_{общ}), но для этого необходимо учитывать их трансформацию в приточных водах в течение года. Ранее было установлено, что их трансформация описывается кинетическим уравнением 1-го порядка [5]: $C_t = C_0 e^{-kt}$. В настоящем исследовании $C_0 = C_{\text{прит}}$, $t = 1 \text{ год}$, тогда уравнение (7) следует записать в следующем виде:

$$\tau = \frac{V_{\text{губ}}(C_{\text{оз}} - C_{\text{губ}})}{V_{\text{прит}}(C_{\text{оз}} - C_{\text{прит}} e^{-k})}$$

Учитывая, что Кондопожская губа – небольшой стратифицированный водоем, в качестве констант примем средние значения для больших и малых озер Карелии, полученные ранее [5] ($k_{\text{Si}} = 0.57$, $k_{\text{Fe}} = 0.78$, $k_{P_{\text{общ}}} = 0.27 \text{ год}^{-1}$). Расчет средней концентрации вещества в губе выполнен по многолетним данным, полученным для трех районов губы: вершинной части (10% объема губы), центральной (60%) и внешней (30%), примыкающей к центральному плесу Онежского оз. Средневзвешенную концентрацию в приточных водах определим по формуле: $C_{\text{прит}} = (C_{\text{реч}} V_{\text{реч}} + C_{\text{ос}} V_{\text{ос}} + C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}) / V_{\text{прит}}$. Исходные данные для расчетов были взяты из [11], и результаты сведены в табл. 2.

В целом расчеты показали очень близкие значения периода водообмена (в среднем ~ 0.97 лет), который в 1.8 раза меньше, чем отношение объема губы к объему приточных вод. То, что τ получилось близким к 1 году, – неудивительно. В губу за год поступает $\sim 2.7 \text{ км}^3$ приточных вод, а осталь-

Таблица 2. Объемы водных масс, исходные и расчетные показатели содержания веществ в различных источниках формирования водного и гидрохимического режима Кондопожской губы и расчетные периоды ее водообмена

Объект	Объем водных масс, км ³	Концентрация			
		Fe _{общ} , мг/л	Si, мг/л	P _{общ} , мкг/л	ЛСФ*, мг/л
Вершинная часть губы	0.48	0.24	1.43	54	1.6
Центральная часть губы	2.92	0.10	0.59	17	1.6
Внешняя часть губы	1.46	0.07	0.34	13	0.1
Речные воды	2.5	0.32	1.64	12	<0.1
Осадки	0.13	0.10	0.10	10	<0.1
Сточные воды	0.05	0.60	3.20	1220	150
Приточные воды	2.68	0.31	1.59	36	<0.1
Кондопожская губа	4.68	0.11	0.60	19.5	1.1
Онежское оз.	291	0.07	0.24	9	<0.1
		Период водообмена, годы			
		0.97	0.95	1.00	

* Данные наблюдений в зимний период 1997 г.

ная часть ее объема заполняется озерными водами, поскольку уровень воды в водоеме сохраняется постоянным по принципу сообщающихся сосудов.

Следующий этап заключается в оценке τ по стоку из губы. Объем стока можно определить как сумму поступления приточных и озерных вод за вычетом испарения воды с поверхности губы, составляющего ~ 0.09 км³/год. В таком случае τ по стоку – 0.99 лет. Это значение можно использовать для расчета константы скорости трансформации ЛСФ в Кондопожской губе:

$$k = \frac{R}{\tau(1 - Re^{-1/\tau})}, \quad (8)$$

где R – удерживающая способность. Поскольку ЛСФ присутствуют только в сточной воде, средняя их концентрация в притоке в губу будет $(150 \times 0.054)/4.92 = 1.65$ мг/л. С учетом содержания ЛСФ в губе получим $R = (1.65 - 1.14)/1.65 = 0.31$. Тогда по формуле (8) для ЛСФ

$$k = \frac{1}{0.991 - 0.31e^{-1/0.99}} = 0.35 \text{ год}^{-1}.$$

С учетом того, что расчет выполнен для зимнего периода, когда средняя температура воды в губе $\sim 2^\circ\text{C}$, можно пересчитать это значение на температуру 9°C , используя температурный коэффициент: $k_{282} = 0.35 \times 2.6^{(9-2)/10} = 0.68 \text{ год}^{-1}$. Полученное значение практически совпадает с опытным для 9°C (0.66 год^{-1}). Теперь, зная константу скорости трансформации ЛСФ, можно рассчитывать и кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК в губе по формуле

$$K_{\text{разб}} = \frac{C_{\text{ст}}e^{-kt}}{C_{\text{губ}}}, \quad (9)$$

в данном случае $t = 1$ год. Для зимнего ($T = 2^\circ\text{C}$), весеннего, осеннего ($T = 9^\circ\text{C}$) и летнего ($T = 15^\circ\text{C}$) периодов k равен соответственно 0.35, 0.68 и 1.21 год^{-1} .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ЛСФ – достаточно устойчивые соединения с низкой скоростью трансформации и их можно использовать в качестве химического показателя при расчете кратности разбавления сточных вод ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, но при этом необходимо учитывать их биохимическую трансформацию в воде.

С использованием данных, полученных в ходе гидрохимических наблюдений летом и осенью 2008 г., а также зимой 2009 г., была рассчитана кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК по содержанию ЛСФ в воде губы с учетом и без учета их трансформации. По данным табл. 3 видно, что кратность разбавления сточных вод Кондопожского ЦБК в губе без учета трансформации ЛСФ больше, чем с ее учетом: зимой в 1.4, осенью – в 2, а летом – в 3 раза. Сезонные различия кратности разбавления связаны с тем, что при повышении температуры увеличивается скорость трансформации ЛСФ. Наибольшее разбавление (с учетом трансформации) отмечено во внешней части губы (более чем 100-кратное), наименьшее – в ее вершине (5–6-кратное летом и осенью и 17-кратное зимой). В этом случае получилось, что в вершине $K_{\text{разб}}$ зимой выше, чем ле-

Таблица 3. Среднее содержание ЛСФ и кратность разбавления сточных вод с учетом и без учета их трансформации в Кондопожской губе Онежского оз. в различные сезоны года (А – март 2009 г., Б – июль 2008 г., В – сентябрь 2008 г.)

Расстояние от места выпуска сточных вод, км	Концентрация ЛСФ, мг/л			$K_{разб}$					
				без учета трансформации			с учетом трансформации		
	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В
0.8	6.2	7.9	14.2	24	19	11	17	6	5
15	7.6	1.6	1.9	20	94	79	14	28	40
27	0.3	0.1	0.5	450	1500	300	315	450	153
Среднее	5.3	1.8	2.7	28	83	56	20	25	28

том, что связано с влиянием в зимний период стокового течения р. Суны, которое вытесняет загрязненные воды в центр губы. В центральной части разбавление зимой – 14-, летом – 28-, осенью – 40-кратное. Здесь сезонные различия связаны с температурными условиями и большим водообменом губы с озером в период открытого водоема. По этой причине средневзвешенная концентрация ЛСФ в воде Кондопожской губы наибольшая в период зимней межени, когда основное влияние на разбавление загрязненной воды оказывают воды р. Суны. По средневзвешенной концентрации ЛСФ в губе разбавление сточных вод зимой в среднем – 28-кратное без учета трансформации и 20-кратное с ее учетом. В период открытого водоема загрязненность губы сточными водами зависит от гидрометеорологических условий, а именно – от направления ветра. В период настоящего исследования и летом, и осенью при отборе проб наблюдалось северо-западное направление ветра, способствовавшее выносу загрязненных водных масс в озеро, поэтому содержание ЛСФ достаточно низкое, а кратность разбавления высокая: летом – 83, осенью – 56 без учета трансформации и 25–28 с ее учетом.

По результатам биотестирования сточных вод Кондопожского ЦБК установлено [10], что безвредная кратность их разбавления для дафний – 5-, семоцефалюсов – 20-кратная. Из сопоставления данных биотестирования сточных вод с присутствием им кратностью разбавления по ЛСФ следует, что воды вершинной части во все сезоны года и центральной – зимой могут оказывать токсическое действие на водные организмы.

ВЫВОДЫ

Методом лабораторного моделирования по изменению концентрации ЛСФ в загрязненной ими воде и путем добавок ЛСФ к чистой воде установлены кинетические и термодинамические

параметры их трансформации в природных водах. Константы скорости трансформации, описываемой кинетическим уравнением реакции 1-го порядка, составили 0.66 год^{-1} ($T = 9^\circ\text{C}$) и 1.72 год^{-1} ($T = 19^\circ\text{C}$). Температурная зависимость константы скорости подчиняется правилу Вант-Гоффа ($\gamma = 2.6$).

По изменению концентрации ЛСФ в Кондопожской губе Онежского оз. в зимний период по сравнению с приточными водами с учетом водообмена губы с озером получено, что константа скорости равняется 0.35 год^{-1} ($T \sim 2^\circ\text{C}$). Это значение с учетом температурного коэффициента почти полностью согласуется с результатом лабораторного моделирования.

Лабораторные опыты показали, что трансформация ЛСФ в воде происходит в основном в результате их биохимического окисления, тогда как их седиментация и захоронение в ДО несущественны.

ЛСФ могут быть использованы в качестве приоритетного химического показателя загрязнения водной среды сточными водами ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, но при этом необходимо учитывать их трансформацию в воде.

Исследования содержания ЛСФ в Кондопожской губе Онежского оз. в различные сезоны года показали, что губа интенсивно загрязняется сточными водами Кондопожского ЦБК. Кратность их разбавления (с учетом биохимического окисления ЛСФ) в вершине – 5–17-, в центре – 14–40-, а на выходе из губы – более чем 100-кратная. Данные по содержанию ЛСФ в Кондопожской губе согласуются с характеристиками загрязнения воды по другим химическим показателям, в том числе и несulfатной сере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
2. *Кулакова Н.Е., Лебедева А.В., Лозовик П.А.* Спектрофотометрическое определение сульфатов в атмосферных осадках // Водная среда: обучение для устойчивого развития. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. С. 133–136.
3. *Лозовик П.А.* Северное Выгозеро, река Нижний Выг и озеро Воицкое. Химический состав воды // Состояние водных объектов республики Карелия по результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. С. 101–109.
4. *Лозовик П.А., Кафлюк А.Е.* Применение метода дифференциальной УФ-спектроскопии для определения лигниновых веществ в загрязненных водах // Журн. аналитической химии. 2005. Т. 60. № 9. С. 938–943.
5. *Лозовик П.А., Рыжаков А.В.* Внутриводоемные процессы трансформации и накопления лабильных веществ в озерных системах // Матер. науч.-практ. конф. с междунар. участием “Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России”. Ч. 1. Ростов-на-Дону, 2009. С. 124–127.
6. *Пальшин Н.И.* Термические и гидродинамические процессы в озерах в период ледостава. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1999. 86 с.
7. РД 52.24.419-2005. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. 23 с.
8. РД 52.24.387-2006. Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. 27 с.
9. *Сабылина А.В.* Онежское озеро. Химический состав воды // Состояние водных объектов республики Карелия по результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. С. 40–51.
10. *Сабылина А.В., Дубровина Л.В.* Онежское озеро. Общая характеристика // Состояние водных объектов республики Карелия по результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. С. 37–70.
11. *Сабылина А.В., Рыжаков А.В.* Онежское озеро и его притоки. Химический состав воды озера // Состояние водных объектов республики Карелия по результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 29–40.
12. *Санотницкий С.А.* Использование сульфитных шелоков. М.: Лесная промышленность, 1981. 224 с.
13. *Lozovik P.A.* Transformation of organic matter and nutrients in lakes Ladoga and Onego // Proc. Fourth Intern. Lake Ladoga Sympos. Joensuu, 2003. P. 68–73.
14. *Lozovik P., Kulikova T., Filatov N. et al.* The present state of Lake Onego, Lake Ladoga and the Vygozero reservoir and their monitoring // Proc. Third Intern. Lake Ladoga Sympos. Joensuu, 2000. P. 250–257.