





Название журнала		<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	10	
Название статьи		Страницы	Цит.			
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>						
	<b>ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД ЮЖНОГО УРАЛА</b> Удачин В.Н., Вильямсон Б., Руджи Китагава, Лонцакова Г.Ф., Аминов П.Г., Удачина Л.Г.				3-8	4
	<b>ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ЦИМЛЯНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ</b> Хоружая Т.А., Флик Е.А.				9-13	0
<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</b>						
	<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДОВ ЛЕСОСТЕПНОЙ ЗОНЫ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ СООБЩЕСТВ ВОДРОСЛЕЙ И ЦИАНОПРОКАРИОТ</b> Шкундина Ф.Б., Никитина О.А.				14-19	3
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>						
	<b>ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД</b> Хангильдин Р.И., Шарафутдинова Г.М., Мартяшева В.А., Фаттахова А.М., Кирсанова А.Г.				20-27	7
	<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ДООЧИСТКИ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ</b> Сизов А.В., Панов В.П.				28-33	0
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>						
	<b>ОБЗОР ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ (КОНТРОЛЯ) НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ</b> Холова А.Р., Вождаева М.Ю., Кантор Л.И., Мельницкий И.А., Труханова Н.В., Кантор Е.А.				34-40	0
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>						
	<b>БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ ЭКОТОКСИКАНТОВ (ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЛЮМИНОМЕТРИЯ)</b> Куц В.В., Аленина К.А., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Исмаилов А.Д.				47-53	1
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>						
	<b>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГИДРОФОБИЗАТОРА НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ ШЛАМА ОСВЕТИТЕЛЕЙ ТЭС</b> Николаева Л.А., Голубчиков М.А.				54-57	6
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>						
	<b>КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ РЕСПУБЛИКИ КОМИ НА СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ</b> Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Ванчикова Е.В., Ветошкина А.А.				58-63	12
<b>ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>						
	<b>ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ</b> Абдрахманов Р.Ф., Бурячок О.В., Бахтияров С.А.				64-69	0
<b>ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ</b>						
	<b>ОБРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД В РОТОРНО-ДИСКОВЫХ СМЕСИТЕЛЯХ</b> Николаев Е.А.				70-76	0
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>						

	<b>ПЕРЕНОС ИОНОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ</b> <i>Гуляева Е.С., Беренгартен М.Г.</i>	<b>77-81</b>	<b>0</b>
	<b>ЗАГРЯЗНЕНИЕ МАРГАНЦЕМ РЕК ЧУВАШСКОЙ РЕСПУБЛИКИ</b> <i>Мухортова Л.И., Лукин П.М., Константинова Т.Г.</i>	<b>82-86</b>	<b>2</b>
	<b>ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК НИЖЕГОРОДСКОГО ПОВОЛЖЬЯ НА ОСНОВАНИИ АНАЛИЗА ИНДИКАТОРНЫХ ВИДОВ ЗООПЛАНКТОНА</b> <i>Шурганова Г.В., Тарбеев М.Л., Голубева А.В., Тарасова А.А.</i>	<b>87-92</b>	<b>0</b>
	<b>РАЗВИТИЕ СООБЩЕСТВА МАКРООБРАСТАНИЯ И ДИНАМИКА КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т В ТРОПИЧЕСКИХ ВОДАХ</b> <i>Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Карпов В.А.</i>	<b>93-98</b>	<b>2</b>

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ и механизмы формирования кислотных РУДНИЧНЫХ ВОД ЮЖНОГО УРАЛА

**Приведены результаты химического анализа кислотных рудничных вод Южного Урала, формирующихся в пределах крупных горнопромышленных узлов при добыче и переработке сульфидных месторождений. Показано, что основными отличительными признаками таких техногенных вод являются низкие значения водородного показателя, высокие концентрации сульфат-иона и микроэлементов халькофильной группы. Перечислены основные особенности формирования вторичных новообразованных фаз в зонах смешения кислотных и субнейтральных рудничных вод.**

## Введение

**К**ислотные рудничные воды формируются по универсальному механизму, основой которого является окисление сульфидсодержащих фаз (главным образом дисульфида железа – пирита,  $\text{FeS}_2$ ) в условиях хорошей аэрации и активного водообмена в районах отработки месторождений рудных полезных ископаемых [1-3].

Наличие сульфидов в составе вмещающих пород отработанных месторождений угля также приводит к формированию кислотных рудничных вод, что характерно для месторождений в штатах Вирджиния, Огайо, Пенсильвания (США) [4], Южной Кореи, Кизеловского угольного бассейна (Урал). Катализатором процесса является наличие тионовых бактерий. В составе бактериальной микрофлоры, как правило, преобладают бактерии рода *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ускоряющие химическую часть окислительного процесса в десятки и сотни раз [5-7]. Дополнительными факторами, определяющими динамику выхода тяжелых металлов из сульфидов, являются степень дисперсности сульфидов и присутствие буферизирующих Са и Mg-содержащих карбонатных или силикатных фаз. Формирующиеся техноген-

ные воды имеют кислотную реакцию с рН от 2,0 до 4,5 и минерализацию, измеряемую десятками и сотнями грамм в литре объема. В зонах смешения кислотных рудничных вод с нейтральными происходит интенсивное выпадение охристых пленок, которые являются основными сорбентами для тяжелых металлов [8, 9]. Транспорт химических элементов в форме коллоидов описан в ряде работ [10-12].

Кислотные рудничные воды представляют собой основную экологическую проблему в областях развития крупных горнопромышленных узлов. По отдельным данным только в США суммарная длина загрязненных кислотными рудничными водами поверхностных водотоков от рудных месторождений в Колорадо составляет 23 000 км [13], а в штате Пенсильвания от закрытых угольных месторождений 3 900 км [4]. Это участки природно-техногенных ландшафтов, которые выключены из водопользования и требуют первоочередных мероприятий по реабилитации. Поэтому исследование химического состава и условий формирования кислотных рудничных вод заслуживает углубленного изучения применительно к конкретному региону.

## В.Н. Удачин,

кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий лабораторией, Учреждение Российской академии наук Институт минералогии УрО РАН

## Б. Вильямсон,

PhD, Associate Professor, Camborne School of Mines, College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, Великобритания

## Материалы и методы исследования

**И**сследования химического состава кислотных рудничных вод выполнены в пределах крупных горнопромышленных узлов Южного Урала, где происходит добыча и обогащение сульфидных руд Cu и Zn, частично совмещенные с медеплавильным производством (с севера на юг: гг. Карабаш, Учалы, Сибай, Гай, Медногорск).

\* Адрес для корреспонденции: [udachin@mineralogy.ru](mailto:udachin@mineralogy.ru)

Пробы отобраны из поверхностных водотоков, характеризующих природные ландшафты, а также из подотвальных вод, водоотлива от закрытых подземных горных выработок. Схема отбора применительно к одному из участков исследования (г. Карабаш) приведена на *рис. 1*.

Отбор проб производился в 1,5-литровые емкости из полипропилена, дважды сполоснутые 0,5 н HNO<sub>3</sub> и деионизированной водой (установка Millipore, США). Замеры pH, окислительно-восстановительного потенциала и электропроводности выполнялись на месте отбора из нефилтрованных проб (pH-Eh-метр Yokogawa 82, Япония, кондуктомер Hanna, Португалия). Фильтрация проб под вакуумом проводилась на месте отбора проб через мембранные фильтры Whatman с диаметром 47 мм и диаметром пор 0,45 мкм для разделения на взвешенные и растворенные формы миграции элементов. Анализ катионов и анионов выполнялся в соответствии с традиционными методами гидрохимического анализа: сульфаты гравиметрическим методом путем осаждения с BaCl<sub>2</sub>; хлориды – титрованием с AgNO<sub>3</sub>; гидрокарбонат-ион – титриметрией; Ca, Mg, а также высокие концентрации Cu, Zn, Fe, Al, Co, Ni – атомно-абсорбционным методом в режиме ацетилен-воздух (атомно-абсорбционный спектрофотометр Perkin Elmer 3110, США); K и Na в эмиссионном режиме на этом же спектрофотометре; низкие содержания Pb и Cd в режиме электротермической атомизации на спектрофотометре Analyst 300, США; микроэлементы

**Р. Китагава**,  
PhD, Associate  
Professor,  
Hiroshima University,  
Япония

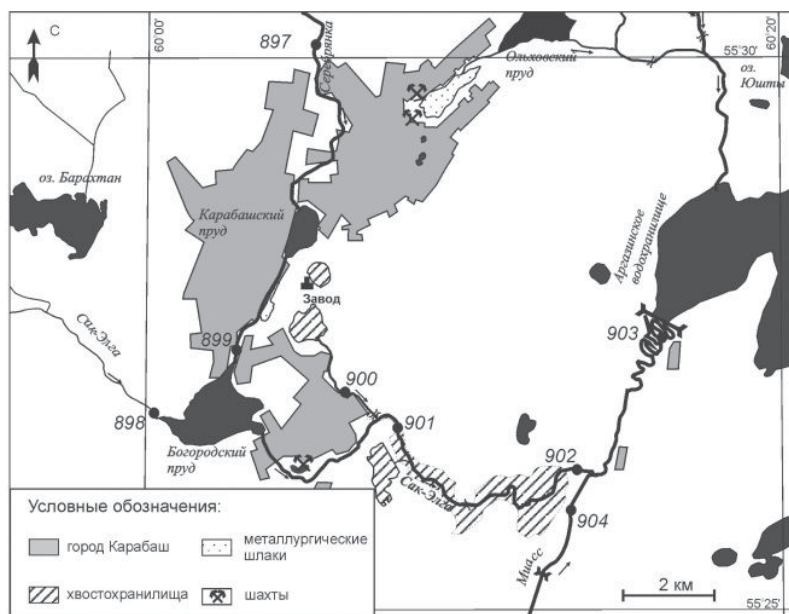
**Г.Ф. Лонцакова**,  
младший научный  
сотрудник,  
Учреждение  
Российской  
академии наук  
Институт  
минералогии  
УрО РАН

**П.Г. Аминов**,  
кандидат геолого-  
минералогических  
наук, научный  
сотрудник,  
Учреждение  
Российской академии  
наук Институт  
минералогии  
УрО РАН

**Л.Г. Удачина**,  
инженер,  
Учреждение  
Российской  
академии наук  
Институт  
минералогии  
УрО РАН

методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN 9000, США). Во всех химико-спектральных методах для калировки использовались одноэлементные растворы фирмы Merck (Германия) и мультиэлементные фирмы Perkin Elmer. Относительное стандартное отклонение при определении большинства элементов не превышало 0,05 %. Все аналитические исследования выполнены в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья, г. Миасс (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.514536) и лаборатории физико-химических методов исследований Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (аттестат аккредитации № 001544).

Анализ преимущественных форм миграции тяжелых металлов в составе растворенной фазы выполнен на основе оценки количества элементов после ультрафильтрации через мембраны Vivaspin Sartorius (Германия) с размером пор 0,003 мкм. Разница в концентрациях элементов между «валовыми» формами элементов (инфильтрат после мембранных фильтров 0,45 мкм) и истинными растворами (инфильтрат после ультрафильтрации) отнесена к преимущественно коллоидным формам миграции. Анализ фаз в составе коллоидов осуществлен при центрифугировании растворов, осаждении на пленку-подложку из коллодия и последующего просмотра на трансмиссионном микроскопе JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении 120 кВ и на сканирующем микроскопе JEOL JSM 6460.



**Рис. 1.** Схема опробования основных гидрохимических створов в районе Карабашской геотехнической системы.

## Результаты и их обсуждение

**В** результате анализа вод типового объекта (г. Карабаш) и типизации всех проб вод опробованной территории Южного Урала выявились общие закономерности химического состава кислотных рудничных вод (*табл. 1*). Это воды сульфатного типа, при полном отсутствии гидрокарбонат-иона и преобладанием в составе катионов Ca и Mg. Все кислотные рудничные воды характеризуются экстремально низким значением водородного показателя (pH) и высоким содержанием тяжелых металлов, в первую очередь железа и алюминия (*рис. 2*). Типоморфным для процесса сернокислотно-горнопромышленного техногенеза является комплекс элементов халькофильной группы с Cu, Zn, Pb, Cd, As, Se, Bi, Sb (*табл. 1*). Высокие содержания Fe обусловлены кислотным разложением дисульфида железа – пирита, а Al – гидролизом алюмосиликат-

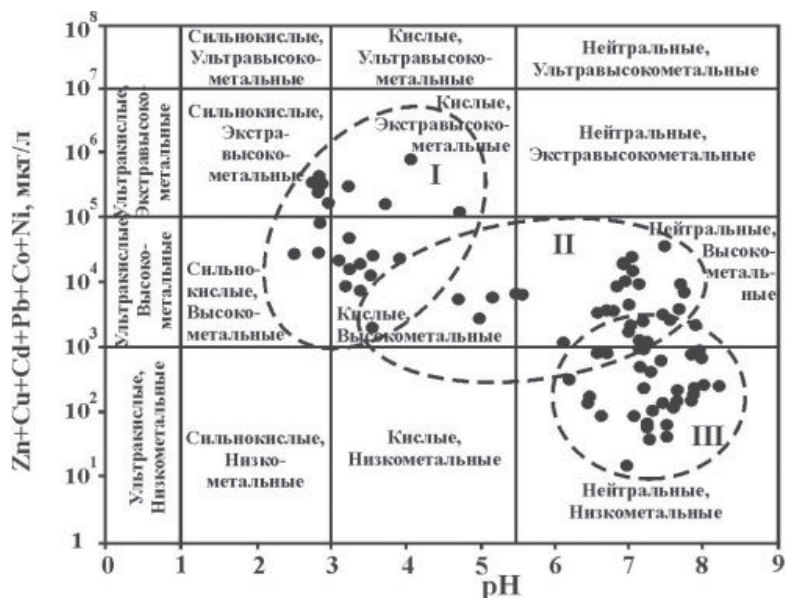
**Таблица 1**

Химический состав растворенных форм миграции элементов в составе поверхностных вод в районе г. Карабаш

	КА(W) 897	КА(W) 898	КА(W) 899	КА(W) 900	КА(W) 901	КА(W) 902	КА(W) 903	КА(W) 904
<b>Физико-химические показатели, мг/л</b>								
pH	6,4	5,85	4,28	3,2	3,45	4,28	6,76	7,1
Eh	290	340	380	450	450	380	285	280
Электр.	199,7	68,5	819	3660	754	559	201	221
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	32,9	12,2	1,9	<1,0	<1,0	2,3	64,6	93,9
Cl <sup>-</sup>	11,2	13,3	22,0	78,1	27,6	18,4	18,8	18,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	67,5	31,1	566	3000	505	370	46	36,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0,01	0,07	1,35	1,75	0,35	0,01	0,01	0,06
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,016	<0,003	0,102	<0,003	0,048	0,01	0,01	0,02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,84	1,92	<0,02	<0,02	<0,02	2,00	3,10	4,92
Ca	24,4	7,2	79,0	395,2	69,7	53,5	18,1	19,8
Mg	8,2	6,2	57,8	324,2	54,9	28,9	10,5	14,7
K	2,9	1,8	7,3	8,7	4,2	3,9	1,7	1,9
Na	3,1	2,9	23,9	35,3	18,2	15,4	7,8	9,1
<b>Микроэлементы, мкг/л</b>								
Li	3,26	0,89	8,52	75,67	7,14	4,38	1,84	1,62
Al	1,7	36,8	108	17314	834	312	12,5	6,4
Sc	0,01	0,08	0,07	4,20	0,26	0,06	0,01	0,01
Cr	0,05	0,37	0,61	18,66	1,38	1,84	0,22	0,38
Mn	452	37	2883	30640	3502	2361	35	1,0
Fe	12,4	24,5	6583	129726	2375	86	9,7	8,8
Co	2,4	0,2	40	430	38	25	0,2	0,1
Ni	6,1	5,9	180	1364	165	138	11,5	4,2
Cu	29,8	17,5	248	24296	1381	532	17,1	2,8
Zn	1057	111,4	32173	52796	11669	9052	388	9,3
As	1,8	2,5	322	17,1	5,1	3,0	1,8	2,1
Se	0,65	0,22	3,32	3,80	0,19	0,76	0,28	0,18
Sr	116	40,7	193	1177	190	138	97	113
Mo	0,46	0,10	4,37	2,64	2,45	1,68	0,41	0,64
Cd	3,99	0,41	26,1	204	23,4	14,2	0,48	0,02
Sn	<0,05	<0,05	28,6	24,4	22,6	21,1	<0,05	<0,05
Sb	3,62	1,10	0,46	0,57	0,19	0,21	0,59	0,36
Ba	72,0	38,4	63	14	92	37	37,1	25,9
Tl	0,131	0,077	0,94	2,60	0,48	0,52	0,020	<0,001
Pb	1,04	1,46	20,7	369	71	74	0,25	0,22
Bi	0,002	0,004	0,014	0,011	0,002	0,001	0,002	0,001
Th	0,001	0,039	0,067	0,53	0,012	<0,001	0,005	0,007
U	0,030	0,077	0,899	4,8	0,49	0,31	0,48	0,94

Примечание: места отбора проб показаны на рис. 1





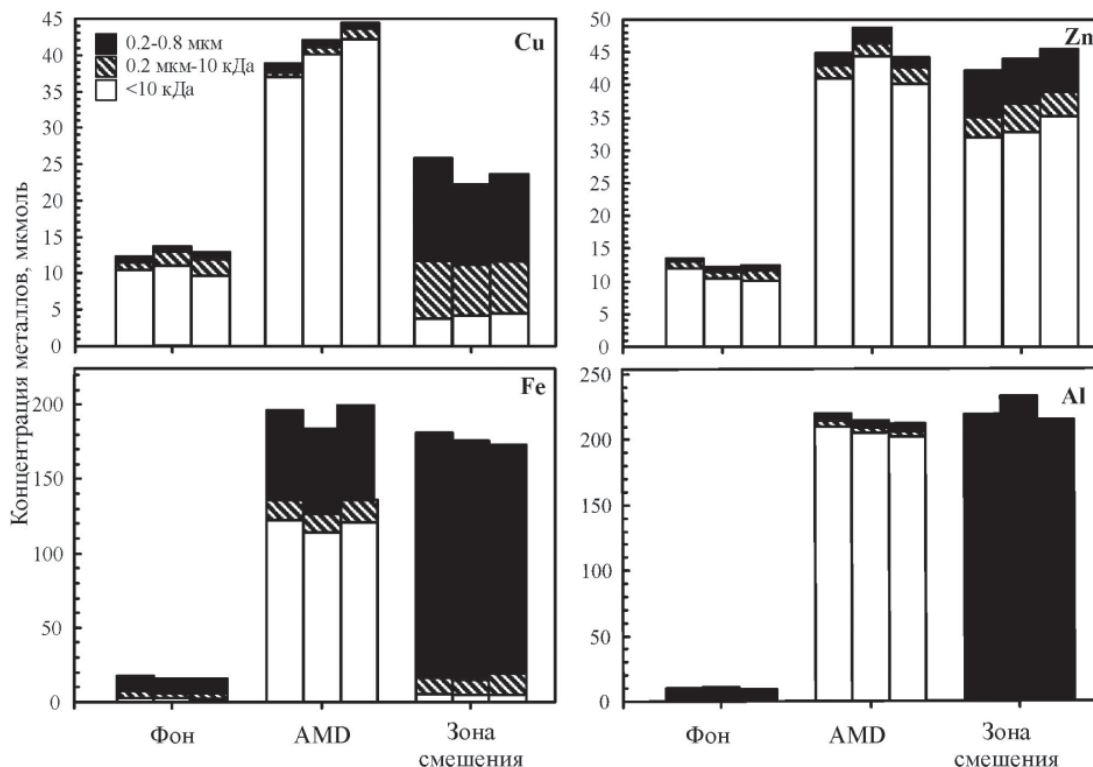
**Рис. 2.** Классификационная диаграмма состава вод геотехнических систем Южного Урала и фоновых территорий (I – Ультракислотные и кислотные подотвальные воды, II – Воды областей смешения, III – Нейтральные воды фоновых территорий).

ных фаз, входящих в состав отходов добычи и обогащения сульфидных руд.

В составе растворенных форм и в фоновых, и в кислотных рудничных водах Cu и Zn мигрируют в виде истинных растворов (рис. 3).

В зонах смешения для Cu преобладающей формой миграции является фракция грубых коллоидов и тонкая взвесь, а Zn продолжает

**Рис. 3.** Формы переноса в различных типах вод Карабашской геотехнической системы.

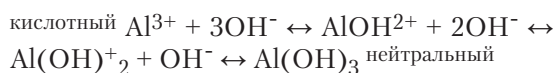
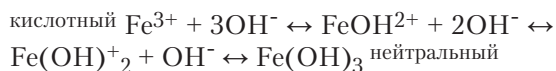


мигрировать в виде истинных растворов. В то же время, для Fe и Al в зонах смешения практически 100 % от всех миграционных форм приходится на взвешенные формы. Именно на щелочном геохимическом барьере в зонах смешения с нейтральными водами происходит укрупнение коллоидов, наступает стадия агрегирования и выпадение осадка. Образующиеся в результате гидролиза современные охристые осадки выпадают из пересыщенных кислотных рудничных вод в форме сульфатов и гидроксисульфатов Fe и Al (ярозит, швертманнит, базальюминит). Они являются центрами сорбции для находящихся в растворе Zn, Cu, Pb, Cd, As, Se, Tl, Sb, Bi. Сорбция происходит главным образом за счет большой удельной поверхности индивидуальных частиц охристых осадков, обладающих малой размерностью.

Электронно-микроскопическое изучение индивидуальных фаз взвеси свидетельствует о том, что во взвешенной форме мигрируют все основные сульфиды, составляющие отходы добычи и обогащения колчеданных руд – пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, барит. Все перечисленные фазы, за исключением галенита, зафиксированы в составе взвеси в паводковый период в северной части Аргазинского водохранилища, являющегося одним из источников питьевого водоснабжения г. Челябинск. Расстояние транспортировки сульфидных частиц размером от 2 до 50 мкм от источника эмиссии до северной части Аргазинского водохранилища составляет около 10 км (рис. 1). В составе

коллоидной фракции преобладают гидроксисульфаты Fe и гипс (рис. 4, 5).

Подавляющая часть Cu, As, Se, Bi, Sb и, в меньшей степени, Zn, Cd в участках гидролиза оказываются связанными с коллоидами двух основных элементов-гидролизатов – Fe и Al, что приводит к снижению потенциальной токсичности таких вод. Реакции гидролиза, сопровождающие раскисление техногенных вод, приводят к выпадению гидроокисей металлов по схемам:



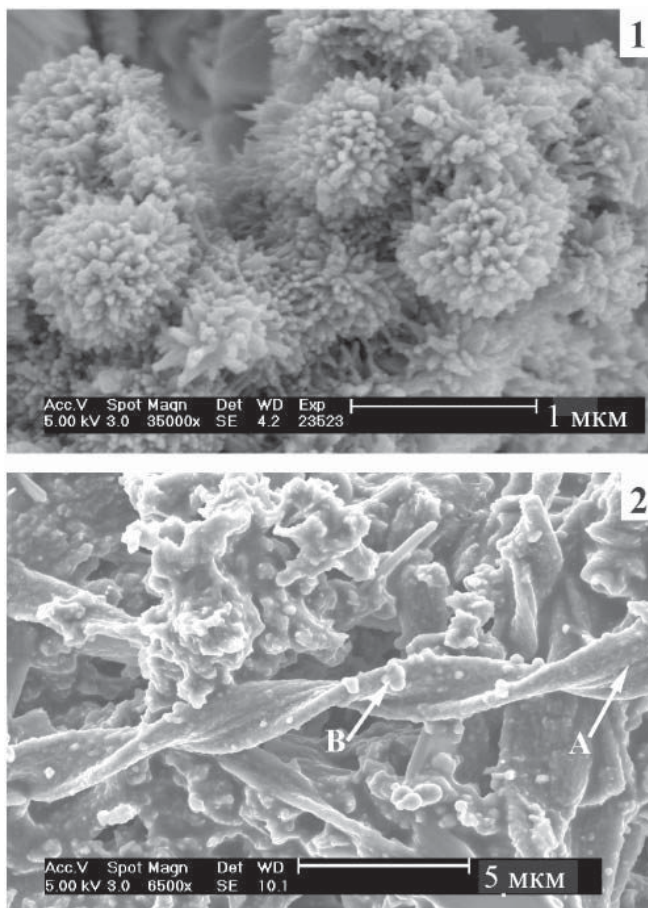
Таким образом, щелочной естественный барьер, формирующийся в зонах смешения кислотных рудничных вод и нейтральных фоновых, характеризует ситуацию, которую можно использовать для построения встраиваемых искусственных геохимических барьеров при реабилитации техногенных ландшафтов.

## Заключение

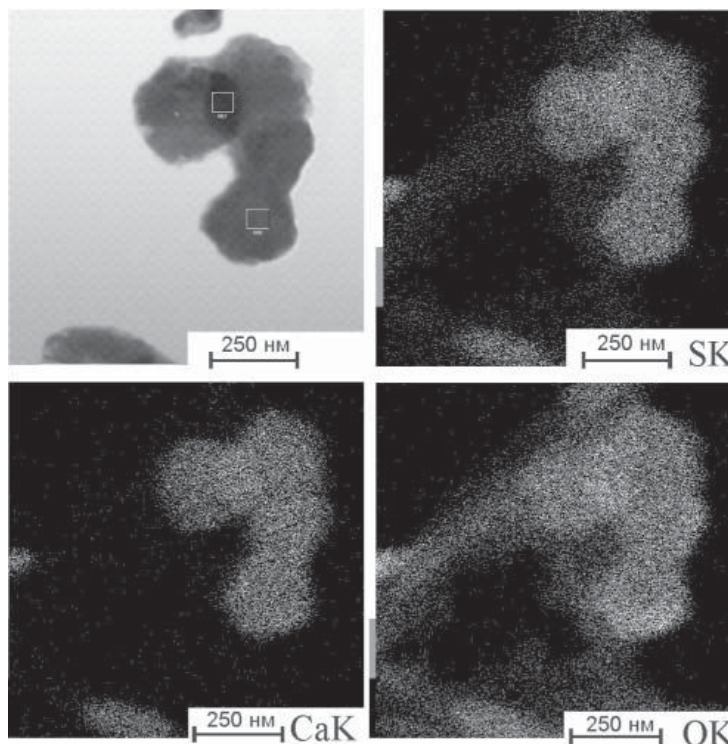
**И**сследования химического состава кислотных рудничных вод крупных горно-промышленных узлов Южного Урала, выявило сульфатный их тип, при полном отсутствии гидрокарбонат-иона, характеризующиеся преобладанием в составе катионов Ca и Mg с экстремально низкими значениями водородного показателя (pH) и высокой суммой тяжелых металлов, главную роль среди которых занимают железо и алюминий, а также комплекс элементов халькофильной группы.

На щелочном геохимическом барьере в зонах смешения с нейтральными водами происходит укрупнение коллоидов, охристые осадки выпадают из пересыщенных кислотных рудничных вод в форме сульфатов и гидроксисульфатов Fe и Al (язрозит, швертманнит, базальюминит), которые сорбируют большое количество Cu, As, Se, Bi, Sb, что приводит к снижению потенциальной токсичности таких вод.

Таким образом, щелочной естественный барьер, формирующийся в зонах смешения кислых рудничных вод и нейтральных фоновых, характеризует ситуацию, которую можно использовать для построения встраиваемых искусственных геохимических барьеров при реабилитации техногенных ландшафтов.



**Рис. 4.** Основные новообразованные фазы в осадках вод зон смешения по данным сканирующей электронной микроскопии (1 – гидроксисульфат железа, 2 – гидроксисульфаты железа и железобактерии *Gallionella*).



**Рис. 5.** Трансмиссионная электронная микроскопия коллоидных частиц гипса в водах зон смешения.

Исследования выполнены при финансовом содействии 7-ой рамочной программы Евросоюза (проект № 244166 «Impact monitoring of mineral resources exploitation»), частичной финансовой поддержки РФФИ (гранты № 07-05-96024-р\_урал\_а, № 10-05-96012-р\_урал\_а), интеграционного проекта УрО – СО РАН «Геохимия окружающей среды горно-промышленных ландшафтов Сибири и Урала» и проекта ОФИ УрО РАН №11-5-19-АЦ.

### Литература

1. Bigham J.M. Iron and aluminum hydroxy-sulfates from acid sulfate waters. / Bigham J.M., Nordstrom D.K. // Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Mineralogical Society of America. 2000. V. 40. P. 351–403.
2. Canovas C.R. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents / Canovas C.R., Olias M., Nieto J.M., Sarmiento A.M., Ceron J.C. // Sci. Total Environ. 2007. V. 373. P. 363–382.
3. Sarmiento A.M. Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain) / Sarmiento A.M., Nieto J.M., Olias M., Canovas C.R. // Appl. Geochem. 2009. V. 24. P. 697–714.
4. Kairies L. Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the bituminous region of Pennsylvania and Maryland / Kairies L., Capo R.C., Watzlaf G.R. // Appl. Geochem. 2005. V. 20. P. 1445–1460.
5. Bond P.L. Comparison of acid mine drainage microbial communities in physically and geochemically distinct ecosystems / Bond P.L., Druschel G.K., Banfield J.F. // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. P. 4962–4971.

### Ключевые слова:

кислотные  
рудничные воды,  
химический состав,  
ультрафильтрация,  
тяжелые металлы,  
электронная  
микроскопия

6. Baker B.J. Microbial communities in acid mine drainage / Baker B.J., Banfield J.F. // FEMS Microbiol. Ecol. 2003. V. 44. P. 139–152.
7. Egal M. Iron isotopes in acid mine waters and iron-rich solids from the Tinto–Odiel Basin (Iberian Pyrite Belt, Southwest Spain) / Egal M., Elbaz-Poulichet F., Casiot C., Motelica-Heino M., Negrel P., Bruneel O., Sarmiento A.M., Nieto J.M. // Chem. Geol. 2008. V. 253. P. 162–171.
8. Lee G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee / Lee G., Bigham J.M., Faure G. // Appl. Geochem. 2002. V. 17. P. 569–581.
9. Gautier J. Transformation of natural as-associated ferrihydrite downstream of a remediated mining site / Gautier J., Grosbois C., Courtin-Nomade A., Floch J.P., Martin F. // Eur. J. Mineral. 2006. V. 18. P. 187–195.
10. Kimball B.A. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA / Kimball B.A., Callender E., Axtmann E.V. // Appl. Geochem. 1995. V. 10. P. 285–306.
11. Schemel L.E. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado / Schemel L.E., Kimball B.A., Bencala K.E. // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 1003–1018.
12. Kretzschmar R. Metal retention and transport on colloidal particles in the environment / Kretzschmar R., Schafer T. // Elements. 2005. V. 1. P. 205–210.
13. Acid mine drainage from mines in the National Forests, a management challenge: Program Aid 1505. USDA Forest Service, 1993. 12 p.

V.N. Udachin., B. Williamson, R. Kitagawa, G.F. Lonschakova, P.G. Aminov, L.G. Udachina

## CHEMICAL COMPOSITION AND MECHANISMS OF FORMATION OF ACID MINE WATERS OF SOUTHERN URALS

Results of chemical analysis of acid mine waters of the Southern Urals formed within the major mining sites have been reported. The main distinguishing features of man-made waters are low values of pH, high

concentrations of sulfate ions and microelements of chalcophile group. Main features of secondary phases formation in the zones of acid and subneutral mine waters have been analyzed.

**Key words:** acid mine waters, chemical composition, ultrafiltration, heavy metals, electronic microscopy



# ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ характеристики распределения **СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА** в Цимлянском водохранилище

**По многолетним данным государственного мониторинга проведен анализ распределения и временной динамики содержания различных форм азота в Цимлянском водохранилище. Показано увеличение в 2005-2009 гг. по сравнению с 80-ми годами прошлого столетия концентраций азота аммония и нитритов, а также уменьшение нитратов и органического азота на большинстве пунктов наблюдений. Предполагается повсеместное усиление процесса аммонификации; выделены пункты наблюдений и участки, отличающиеся по интенсивности аммонификации и нитрификации.**



## Введение

**В** Цимлянском водохранилище – крупнейшем водохранилище Юга России, в последнее время все чаще наблюдаются признаки кризисного состояния водной экосистемы (снижение биоразнообразия, эвтрофикация и интенсивное «цветение» воды), обусловленного биогенными веществами, важное место среди которых занимает азот, используемый водными растениями для роста и развития.

Исследования уровней содержания соединений азота в Цимлянском водохранилище немногочисленны и, в основном, охватывают 80-е годы прошлого столетия [1, 2], тогда как эвтрофикация водохранилища нарастает и остается причиной негативных изменений в экосистеме водохранилища. Как показывает практика, в отдельные годы интенсивное «цветение» приводит к чрезвычайным ситуациям и сбоям в водоснабжении, как это случилось в 2009 г. в г. Волгодонск [3, 4]. В связи с этим целью настоящего исследования является анализ современного пространственного распределения концентраций различных форм азота и тенденций их многолетних изменений в Цимлянском водохранилище.

**Т.А. Хоружая\***,  
доктор биологических наук, профессор,  
главный научный сотрудник,  
Учреждение Российской академии наук Институт водных проблем РАН

**Е.А. Флик**,  
кандидат химических наук, младший научный сотрудник,  
Учреждение Российской академии наук Институт водных проблем РАН

## Материалы и методы исследования

**С**обраны и проанализированы первичные данные многолетних наблюдений подразделений Росгидромета по химическим показателям, полученные из базы данных Гидрохимического института.

Анализ выполнен по данным, характеризующим 5 пунктов (12 вертикалей) наблюдений и охватывающим три участка водохранилища – верхний (речной), центральный (глубоководный) и нижний (приплотинный). На верхнем участке расположены пункты наблюдений «с. Ложки» (одна вертикаль), «поселок городского типа Нижний Чир» (две вертикали), на центральном – «хут. Красноярский» (три вертикали), на приплотинном – «с. Жуковское» (три вертикали) и «г. Волгодонск» (три вертикали) (рис. 1).

Для анализа использованы данные по формам азота, обычно присутствующим в поверхностных водных объектах – азоту аммония, нитритам, нитратам и азоту органическому.

\* Адрес для корреспонденции: khorugajat@mail.ru



**Рис. 1.** Карта-схема расположения пунктов и вертикалей наблюдений Росгидромета на Цимлянском водохранилище.

Проводили статистическую обработку, рассчитывая медианные величины концентраций азота, регрессионные уравнения, характеризующие распределение азота по акватории водохранилища, тенденции временных изменений концентраций в отдельных пунктах и участках водохранилища. Анализ проведен за два периода наблюдений: 2005-2009 гг. (современный период) и 1984-1991 гг. (80-90-е годы, период наиболее интенсивной антропогенной нагрузки на водохранилище).

## Результаты и их обсуждение

**С**овременный уровень и распределение различных форм азота в Цимлянском водохранилище

В воде Цимлянского водохранилища в течение 2005-2009 гг. концентрации аммонийного азота ( $\text{NH}_4^+$ ) были в пределах 0,09–0,9 мг/дм<sup>3</sup>, нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ) 0–0,18 мг/дм<sup>3</sup>, нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ) 0,04–1,91 мг/дм<sup>3</sup>, азота органического ( $\text{N}_{\text{орг}}$ ) 0,06–1,16 мг/дм<sup>3</sup>. Медианные величины концентраций составили:  $\text{NH}_4^+$  – 0,27–0,39 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{NO}_2^-$  – 0,013–0,023 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{NO}_3^-$  – 0,15–0,23 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{N}_{\text{орг}}$  – 0,27–0,52 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1).

Судя по величинам концентраций, за весь период наблюдений значительные превышения ПДК не зарегистрированы [5, 6]. Однако исследуемые соединения азота определялись в значительной части проб (в 50-100 %), что указывает на хронический характер загрязнения.

Следует отметить, что Цимлянское водохранилище входит в число водохранилищ России с максимально высокими концентрациями биогенных веществ, и его состояние по этому показателю соответствует гипертрофному [7]. Распределение соединений азота  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$  по акватории водохранилища в основном равномерное с максимальными медианными величинами в одном из пунктов (табл. 1). Так, например, максимальные медианные значения концентраций  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  регистрируются в воде пункта «хут. Красноярский» (0,023 мг/дм<sup>3</sup> и 0,23 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно), тогда как в воде остальных пунктов величины были ниже (0,013–0,016 и 0,15–0,20 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно).

В отличие от этого, один максимум концентраций  $\text{NH}_4^+$  не выделяется, и высокие значения регистрируются на нескольких пунктах наблюдений (табл. 1). Так, высокие медианные концентрации  $\text{NH}_4^+$  (0,36–0,39 мг/дм<sup>3</sup>) регистрируются в воде у с. Жуковское, пгт. Нижний Чир, г. Волгодонск. Более низкие концентрации  $\text{NH}_4^+$  отмечены у хут. Красноярский, с. Ложки (0,27 и 0,29 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно).

Статистический анализ подтвердил равномерность распределения различных форм азота по акватории водохранилища – отличия в пунктах наблюдений и на участках были незначимыми. Более или менее заметные отличия, судя по уравнению тренда, наблюдаются в распределении по акватории  $\text{NO}_3^-$  – медианные концентрации на нижнем припотоинном участке были явно ниже, чем на верхнем и центральном. Это снижение,

**Таблица 1**

Медианные концентрации (мг/дм<sup>3</sup>) различных форм азота на пунктах наблюдений Цимлянского водохранилища в 2005-2009 гг.

Пункт наблюдений	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{N}_{\text{орг}}$	n*
с. Ложки	0,29	0,016	0,2	0,34	8
пгт. Нижний Чир	0,38	0,014	0,18	0,31	34
хут. Красноярский	0,27	0,023	0,23	0,52	25
с. Жуковское	0,39	0,013	0,16	0,27	39
г. Волгодонск	0,36	0,014	0,15	0,38	40

\*n – число первичных данных для расчета медиан.

**Таблица 2**

Медианные концентрации (мг/дм<sup>3</sup>) различных форм азота на пунктах наблюдений Цимлянского водохранилища в 1984-1991 гг.

Пункт наблюдений	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>орг</sub>	n*
с. Ложки	0,13	0,016	0,44	1,14	11
пгт. Нижний Чир	0,14	0,011	0,33	1,47	11
хут. Красноярский	0,1	0,011	0,32	1,58	22
с. Жуковское	0,07	0,008	0,26	1,56	34
г. Волгодонск	0,11	0,007	0,14	1,3	20

\*n – число первичных данных для расчета медиан.

однако, оказалось статистически незначимым ( $y = -0,012x + 0,22; R^2 = 0,35$ ).

На центральном участке, в глубоководной части водохранилища (хут. Красноярский) наблюдается максимальное содержание NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и N<sub>орг</sub>.

*Временная динамика распределения различных форм азота в Цимлянском водохранилище*

В течение 1984–1991 гг. медианные концентрации NH<sub>4</sub><sup>+</sup> составляли 0,07–0,14 мг/дм<sup>3</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – 0,007–0,016 мг/дм<sup>3</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 0,14–0,44 мг/дм<sup>3</sup>, N<sub>орг</sub> – 1,14–1,58 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 2).

Тренд пространственных изменений почти всех форм азота (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в 80-е годы был направлен на снижение от с. Ложки к г. Волгодонск, т.е. от верхнего к центральному и приплотинному участкам при значимой статистической достоверности (рис. 2).

Уравнения трендов:

а)  $y = -0,011x + 0,143; R^2 = 0,40$

б)  $y = -0,002x + 0,016; R^2 = 0,90$

в)  $y = -0,067x + 0,499; R^2 = 0,93$

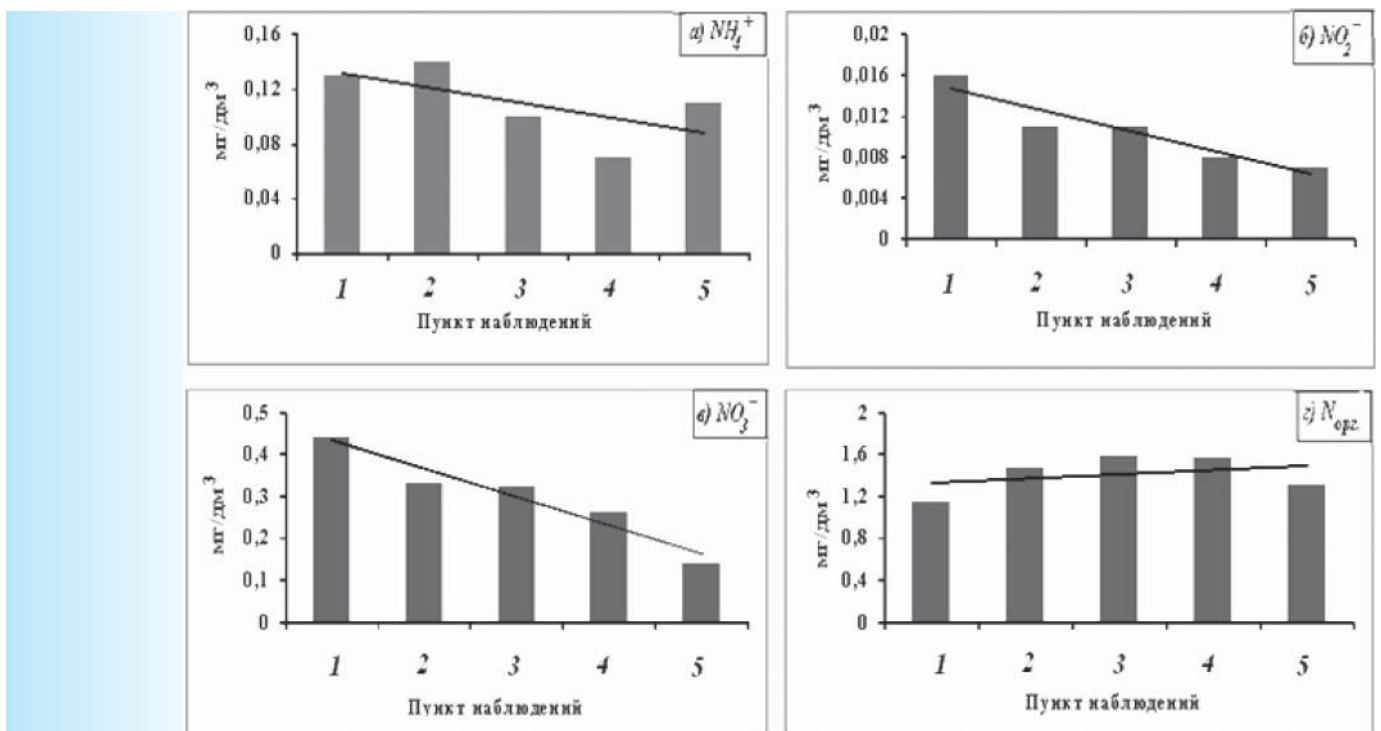
г)  $y = 0,041x + 1,287; R^2 = 0,12$ .

Сопоставление этих величин с величинами, которые регистрируются в современный период, показывает, что по сравнению с 80-90-ми годами в настоящее время на всех пунктах наблюдений значения медианных величин концентраций NH<sub>4</sub><sup>+</sup> возросли. Кроме того, в 80-90-е годы максимальные величины медианных концентраций NH<sub>4</sub><sup>+</sup> регистрировались на верхнем участке водохранилища (с. Ложки, пгт. Нижний Чир), в дальнейшем и в настоящее время максимально высокие концентрации стали обнаруживаться и на приплотинном участке (с. Жуковское, г. Волгодонск). Величины концентраций NO<sub>2</sub><sup>-</sup> также увеличились, а максимум концентраций сместился с верхнего участка к центральному.

Напротив, величины концентраций NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и N<sub>орг</sub> на всех пунктах наблюдений к 2005-2009 гг. снизились. С другой стороны, при общем снижении концентраций остались высокими их величины только на центральном участке (хут. Красноярский), тогда как ранее они регистрировались также на верх-

**Рис. 2.** Тренды пространственных изменений концентраций форм азота (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>орг</sub>) по акватории Цимлянского водохранилища (1984-1991 гг.)

Пункты: 1 – с. Ложки; 2 – пгт. Нижний Чир; 3 – хут. Красноярский; 4 – с. Жуковское; 5 – г. Волгодонск.



нем ( $\text{NO}_3^-$ ) и приплотинном ( $\text{N}_{\text{орг}}$ ) участках. Таким образом, судя по медианным величинам, к настоящему времени произошли существенные изменения содержания и распределения различных форм азота в Цимлянском водохранилище.

Чем обусловлена временная динамика изменений содержания соединений азота?

Биогенные вещества попадают в водохранилище в составе сточных вод различных предприятий, прежде всего жилищно-коммунального хозяйства. Понятно, что количество соединений азота (как и других загрязняющих веществ) в сточной воде зависит от эффективности работы очистных сооружений, не всегда обеспечивающих очистку сточных вод до установленных нормативов. Связать пространственно-временную динамику соединений азота с источниками загрязнения, по мнению специалистов, затруднительно уже потому, что сточные воды, содержащие азот, подвергаются обработке с различными технологическими регламентами [8].

Следует подчеркнуть, что биогенные вещества поступают в водохранилище из притоков, куда осуществляется сброс сточных вод. Это малые реки: Цимла, Мышкова и особенно Кумшак, куда поступают сточные воды г. Цимлянск. Качество воды здесь оценено как вода «экстремально грязная», и в составе характерных загрязняющих веществ аммонийный и нитритный азот занимают одно из ведущих мест [6].

Существенную роль в загрязнении Цимлянского водохранилища биогенными веществами играют сточные воды сельхозпредприятий, в том числе с животноводческих ферм. Так, Волгодонский ФГУ «Ростовмелиоводхоз» и МУП «ВКХ» сбрасывают ежегодно 10-20 млн. м<sup>3</sup> сточных вод. И это только сточные воды с организованного сброса. Большинство сельхозпредприятий его не имеют, т.е. сбросы слабо или почти не контролируются. Кроме того, азот входит в состав удобрений и поступает в водохранилище в составе стока с водосбора. Воздействию этих источников загрязнения подвержена практически вся акватория водохранилища.

Изменилось ли пространственное распределение соединений азота в водохранилище по сравнению с 80-90-ми годами? Максимальные концентрации азота  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$  регистрируются во все периоды времени в пункте хут. Красноярский (на центральном участке). Расчеты по всему массиву данных за оба периода (1984-2009 гг.) показывают, что по содержанию всех форм минерального азота участки располагаются по убыванию от верхнего к приплотинному участку (рис. 3).

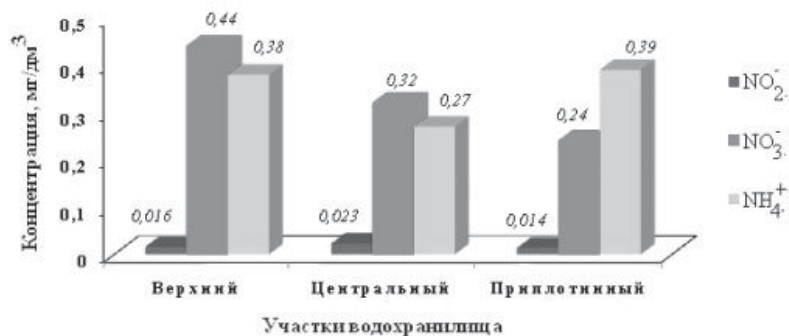


Рис. 3. Распределение минеральных форм азота (максимальные медианные концентрации за 1984 – 2009 гг.) по участкам Цимлянского водохранилища.

Для верхнего участка характерны максимально высокие за оба периода наблюдений концентрации  $\text{NO}_3^-$  (0,44 мг/дм<sup>3</sup>); для центрального – максимальные, по сравнению с другими участками, концентрации  $\text{NO}_2^-$  (0,023 мг/дм<sup>3</sup>), довольно высокие  $\text{NO}_3^-$  (0,32 мг/дм<sup>3</sup>) и максимальные азота органического (1,58 мг/дм<sup>3</sup>) (табл. 1, 2).

Очевидно, что не только антропогенное воздействие оказывает влияние на содержание азота в воде водохранилища. В экосистеме водохранилища активно протекают как эволюционные процессы, связанные с зарегулированием, так и внутриводоемные процессы трансформации вещества и потоков энергии. Полученные данные свидетельствуют об изменении интенсивности процессов превращений различных форм азота. Учитывая, что концентрации  $\text{NH}_4^+$  к 2005-2009 гг. увеличились, следует предполагать рост интенсивности процесса аммонификации, который наблюдается по всему водохранилищу. Это подтверждается повсеместным снижением содержания  $\text{N}_{\text{орг}}$ , что, скорее всего, является следствием усиления разложения органических соединений. Действительно, установлено, что Цимлянский водохранилище характеризуется значительным уровнем деструктивных процессов [1, 2]. Деструкция органического вещества и его окисление в случае недостатка кислорода может происходить при участии  $\text{NO}_3^-$  [9], что, по-видимому, объясняет наблюдаемое снижение содержания  $\text{NO}_3^-$  к 2005-2009 гг.

Сравнение распределения форм азота по участкам акватории водохранилища позволяет полагать, что в настоящее время на центральном участке, где уровень  $\text{NH}_4^+$  относительно не высок, а содержание  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  достигает максимальных величин, процессы нитрификации более интенсивны, чем на других участках. Аммонификация здесь, по-видимому, угнетена.

Сопоставление данных по пространственно-временной динамике различных форм азота



с данными по развитию фитоценозов позволит уточнить ход процессов, характеризующих круговорот азота в Цимлянском водохранилище.

## Заключение

Современные параметры концентраций различных форм азота в Цимлянском водохранилище свидетельствуют о незначительных превышениях ПДК при стабильном среднем уровне загрязненности. Распределение медианных ежегодных концентраций соединений азота в большинстве случаев равномерное по акватории с максимумом в отдельных пунктах наблюдений. В 80-90-е годы наблюдалась тенденция снижения содержания минерального азота от верхнего участка водохранилища к приплотинному. В 2005-2009 гг. величины концентраций  $\text{NH}_4^+$  увеличились, возросла распространенность его высоких концентраций. Величины концентраций  $\text{NO}_2^-$  также увеличились, а максимум концентраций  $\text{NO}_2^-$  сместился с верхнего участка к центральному. Полученные данные свидетельствуют об изменении интенсивности процессов превращений различных форм азота за 25 лет наблюдений. Можно предполагать рост интенсивности процесса аммонификации по всему водохранилищу, а также изменения в ходе нитрификации от  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$ .

## Литература

1. Бессонов О.А. Геохимические циклы органического углерода и азота в Цимлянском водохранилище / О.А. Бессонов, И.Н. Боровлева, Г.М. Кузнецов. Гидрохимические

## Ключевые слова:

водохранилище,  
гидрохимические  
показатели,  
формы азота

материалы. Т. СХІІІ. СПб: Гидрометеиздат, 1994. С 60-66.

2. Бессчетнова С.В. Бактериопланктон Цимлянского водохранилища как показатель степени загрязненности водоема. Гидрохимические материалы. Т.СХІІІ. СПб: Гидрометеиздат, 1994. С. 67-73.

3. Матишов Г.Г. «Цветение» воды в водоемах Юга России и сбоя в водоснабжении (на примере г.Волгодонска) / Г.Г. Матишов, Г.В. Ковалева // Вестник ЮНЦ РАН. 2010, Т. 6, № 1. С. 71-79.

4. Никаноров А.М. Опасность «цветения» Цимлянского водохранилища / А.М. Никаноров, Т.А. Хоружая, Л.И. Минина, Н.А. Мартышева // Электронный журнал «Исследовано в России», 2010 С. 170-178, <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2010/012.pdf>.

5. Экологический вестник Дона. «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2003 г». Ростов-на-Дону, Администрация Ростовской области. 2004. 262 с.

6. Качество поверхностных вод Российской Федерации: Ежегодник. 2008. Ростов-на-Дону, «НОК». 2009. 1044 с.

7. Пресноводные экосистемы в условиях антропогенного эвтрофирования. Гидрохимические материалы. Т. СХІУ. СПб: Гидрометеиздат, 1999. 265 с.

8. Экологический вестник Дона. «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2008 г». Ростов-на-Дону, Администрация Ростовской области. 2009. 355 с.

9. Константинов А.С. Общая гидробиология. М.: Высшая школа, 1986. 472 с.



T.A. Horuzhaya, E.A. Flik

## TIME-SPACE CHARACTERISTICS OF NITROGEN COMPOUND IN TSIMLJANSKY WATER BASIN

On annual data of the national monitoring the characteristics of distribution of various forms of nitrogen in the Tsimljansky water basin as well as annual changes have been studied. The increased concentration of ammonium nitrogen and nitrites and

also reduction of nitrates in 2005-2009 years in comparison with 80 years of last century have been shown. The total intensification of ammonification is supposed to take place; the monitoring points and the sites different in ammonification and

nitritification intensity have been established.

**Key words:** water basin, hydrochemical indicators, nitrogen forms

# МОНИТОРИНГ водных объектов на территории городов лесостепной зоны Республики Башкортостан по результатам ИССЛЕДОВАНИЯ СООБЩЕСТВ ВОДОРОСЛЕЙ И ЦИАНОПРОКАРИОТ

**Приведены результаты использования цианобактериально-водорослевых ценозов для мониторинга водных объектов городов лесостепной зоны Республики Башкортостан, выделены индикаторные виды, описаны особенности биоценозов водоемов урбанизированных территорий.**

## Введение

Существуют два основных пути антропогенного воздействия на биоценозы водных объектов урбанизированных территорий. Первый путь связан с прямым воздействием на компоненты водных сообществ, второй – с разрушением прибрежных местообитаний. Наибольшее воздействие на водоросли и цианопрокариоты, оказывают эвтрофирование, токсическое загрязнение водной среды, изменение гидродинамики. Планктонные и бентосные альгоценозы на территории ряда городов подробно изучены [1-4].

Способность водорослей и цианопрокариот быстро реагировать на воздействие антропогенных факторов и стабильность реакции на загрязняющие вещества является важнейшим условием успешного их применения для целей биоиндикации [5-9], что делает возможным не только интегрировано оценить интенсивность антропогенного загрязнения окружающей среды, но и предсказать реакции организмов на ее изменения.

Целью нашего исследования явилось изучение цианобактериально-водорослевых ценозов (ЦВЦ) на территории городов Стерлитамак и Ишимбай – крупнейших промышленных центров лесостепной зоны

**Ф.Б. Шкундина\***,  
доктор биологических наук, профессор кафедры ботаники биологического факультета, Башкирский государственный университет

**О.А. Никитина**,  
кандидат биологических наук, доцент кафедры спортивной медицины и реабилитологии, Стерлитамакский институт физической культуры (филиал) УралГУФК



Республики Башкортостан и оценка состояния водных объектов на основании полученных данных.

## Материалы и методы исследования

На территории г. Стерлитамак материалом для работы послужили 160 индивидуальных качественных проб автотрофного бентоса водотоков (р. Белая, р. Ашкадар, р. Стерля, р. Ольховка, родника Дома быта, впадающего в р. Стерля). Методика сбора и обработки материала соответствовала общепринятым подходам в изучении водорослей [10-12].

На территории г. Ишимбай материалом послужили 150 индивидуальных количественных проб фитопланктона, отобранных из водоемов, расположенных на территории

\* Адрес для корреспонденции: shkundinafb@mail.ru

г. Ишимбая – р. Белая, р. Тайрук, Кузьминский пруд.

Отбор проб из водоемов на территории г. Ишимбай производился при помощи батометра Рутнера. Сгущение проб производилось осадочным методом путем отсифонивания среднего слоя воды до объема 50 мл [11]. Подсчет численности водорослей осуществлялся в камере Нажотта.

Все водоросли были расположены по системе, принятой в таксономическом браузерере Algaebase [13].

Для выделения экологических групп использовались методики, описанные в работах [6] и [14].

## Результаты и их обсуждение

**В** период с 1998 по 2010 гг. на исследованных территориях выявлено 382 вида и внутривидовых таксона из 156 родов, 71 семейства, 40 порядков, 18 классов и 8 отделов (табл. 1).

Ведущими по числу видов являются отделы *Bacillariophyta* – 158, *Chlorophyta* – 77, *Cyanoprokaryota* – 76 видов и внутривидовых таксонов. Менее существенный вклад во флору водорослей изучаемых водоемов вносили *Xanthophyta* – 26, *Euglenophyta* – 19, *Charophyta* – 13, *Dinophyta* – 7, *Chrysophyta* – 6 видов и внутривидовых таксонов. Доля *Bacillariophyta* в общем количестве видов составляет 41 %, *Chlorophyta* – 20 %, *Cyanoprokaryota* – 20 %, *Xanthophyta* – 6,8 %, *Euglenophyta* – 5 %, *Charophyta* – 3,4 %, *Dinophyta* – 1,8 % и *Chrysophyta* – 1,7 %. Большинство из обнаруженных видов имеют широкое географическое распространение и являются обычными возбудителями «цветения» в континентальных водоемах [11].

Ведущую роль в формировании ЦВЦ исследованных территорий играет отдел *Bacillariophyta*, представленный 3 классами, 15 порядками, 25 семействами и 48 родами. Вклад классов, входящих в отдел, неравнозначен. Класс *Coscinodiscophyceae* представлен 3 порядками и 3 родами, представители которых отмечены в ЦВЦ единично.

### Таблица 1

Систематическая структура ЦВЦ исследованных водоемов г. Стерлитамак и г. Ишимбай

Объект	Систематическая структура					
	Отделы	Классы	Порядки	Семейства	Роды	Виды и в/в. т. *
Водотоки г. Стерлитамак	8	17	35	53	106	255
Водотоки г. Ишимбай	5	10	26	40	63	96
Всего	8	17	41	72	158	382

в/в. т. \* - внутривидовые таксоны

Систематический список *Chlorophyta* включает 3 класса, 11 порядков, 51 род, 64 вида и внутривидовых таксона. Ведущим порядком выступает *Chlorococcales* – 25 видов и внутривидовых таксонов. Во всех исследованных водоемах обнаружена *Crucigenia quadrata*. К часто встречающимся видам относится также *Oocystis lacustris* и *Chlamydomonas globosa*.

Отдел *Cyanoprokaryota* представлен 1 классом – *Cyanophyceae*, 4 порядками, 22 родами, 76 видами и внутривидовыми таксонами. Ведущим порядком выступает *Chroococcales* – 28 видов и внутривидовых таксонов. Часто встречающиеся представители рода *Oscillatoria* предпочитают воды, загрязненные органическими веществами [15].

Отдел *Euglenophyta* представлен 1 классом *Euglenophyceae*, 1 порядком, 3 родами, 19 видами и внутривидовыми таксонами. Наиболее часто встречающимися видами были *Euglena acus* и *E. clara*. Представители отдела *Euglenophyta* в почвах г. Стерлитамак и водоемах г. Ишимбай не обнаружены.

Отдел *Xanthophyta* представлен 5 классами, 5 порядками, 18 родами и 24 видами водорослей, которые в наибольшем разнообразии и количестве обнаружены в почвах г. Ишимбай. Отдел *Charophyta* представлен 2 классами, 2 порядками, 5 семействами, 9 родами и 13 видами и внутривидовыми таксонами. Наиболее часто встречающимся видом является *Spirogyra crassa*.

Отдел *Dinophyta* представлен 1 классом, 1 порядком, 4 родами, 7 видами и внутривидовыми таксонами. При массовом развитии представители отдела способны вызвать «цветение» воды [11]. Выявленные виды относятся к семейству *Peridiniaceae*, порядку *Peridiniales*, классу *Dinophyceae*. Отдел *Chrysophyta* представлен 2 классами, 2 порядками, 4 семействами, 5 родами, 6 видами и внутривидовыми таксонами. Представители отделов *Dinophyta* и *Chrysophyta* обнаружены только в водотоках г. Стерлитамак.

Водоросли благодаря стенотопности, то есть обитанию в специфических, очень ограниченных и относительно постоянных условиях, а также их высокой чувствительности

к условиям окружающей среды играют важную роль при биологическом анализе воды. Для описания эколого-географических характеристик водорослей и цианопрокариот нами использована монография [6].

В автотрофном бентосе изученных водотоков г. Стерлитамак в вегетационный период по галобности наибольшим видовым разнообразием характеризовались пресноводные виды. Доминирующее положение занимали во всех водотоках олигогалобы – индифференты: в р. Белая выявлено 87 показательных видов (53,3 %); в р. Ашкадар – 84 (56,8 %); в р. Стерля – 78 (63,9 %); в р. Ольховка – 72 (67,3 %); в роднике – 53 (62,4 %) из порядков *Fragilariales*, *Cymbellales*, *Naviculales*, *Bacillariales*. Олигогалобы-индифференты были больше представлены в р. Ольховка, и меньше – в р. Белая.

На втором месте по галобности в автотрофном бентосе были олигогалобы-галофилы в р. Белая – 17 (10,4 %), р. Ашкадар – 17 (11,5 %), р. Стерля – 12 (9,8 %), р. Ольховка 9 (8,4 %), из которых по числу обнаруженных видов выделялись роды *Navicula* и *Nitzschia*. В роднике на втором месте выходили олигогалобы-галофобы – 5 (5,9 %), на третьем были олигогалобы-галофилы – 4 (4,7 %). В автотрофном бентосе рек на третьем месте –

**Ключевые слова:**  
водоросли,  
цианопрокариоты,  
город,  
мониторинг

олигогалобы-галофобы, в р. Белая – 9 (5,5 %), р. Ашкадар – 6 (4 %), р. Ольховка – 4 (3,7 %), а в р. Стерля мезогалобы – 3 (2,4 %). В р. Стерля равным количеством (12, 9,8 %) представлены олигогалобы-галофобы и олигогалобы. Меньшим разнообразием *Bacillariophyta* характеризовались мезогалобы и олигогалобы, которые были представлены в водотоках в соотношениях: мезогалобы – р. Белая 4 (2,4 %), р. Ашкадар 3 (2 %), р. Ольховка -2 (1,9 %), в роднике 1 (1,2 %), олигогалобы – р. Белая 3 (1,8 %), р. Ашкадар 2 (1,3 %), р. Ольховка 1 (0,98 %). В роднике олигогалобы не обнаружены.

По отношению к органическому загрязнению представители водорослей и цианопрокариот были классифицированы по системе сапробности и по Ватанабе [11] (табл. 2, 3).

По распределению видов водорослей и цианопрокариот по зонам сапробности (табл. 2, 3) четко выделялось две группы водных объектов: 1-ая группа включала реки Белая, Ашкадар и Стерля, где доминировали β-мезосапробы и 2-ая группа – р. Ольховка и родник, где преобладали олигосапробы. Причем в роднике олигосапробных видов было в 2 раза больше, чем β-мезосапробов.

Наиболее часто в автотрофном бентосе рек Белая (35 %), Ашкадар (34,5 %) и Стерля

## Таблица 2

Число видов-индикаторов в автотрофном бентосе по зонам сапробности в исследованных водных объектах

Показатели зон сапробности	Водотоки				
	р. Белая	р. Ашкадар	р. Стерля	р. Ольховка	Родник
	соотношение таксонов (%)	соотношение таксонов (%)	соотношение таксонов (%)	соотношение таксонов (%)	соотношение таксонов (%)
ксено-сапроб	2,4	1,3	2,5	4,7	5,9
0,4-ксено-олигосапроб	1,2	2,0	1,6	2,8	3,5
0,6-олиго-ксеносапроб	1,2	1,3	1,6	1,0	1,2
0,8-ксено-бета-мезосапроб	0,6	0,65	0,8	0,98	1,2
1,0-олигосапроб	10,0	8,8	8,2	19,6	23,5
1,4-олиго-бета-мезосапроб	6,7	8,8	4,9	6,5	16,5
1,6-бета-олигосапроб	6,0	8,8	4,9	7,5	7,0
1,8-олиго-альфа-мезосапроб	96,7	61	5,7	7,5	14,1
2,0-бета-мезосапроб	22,0	19,0	21,3	19,6	5,9
2,4-бета-альфа-мезосапроб	5,4	3,3	5,7	1,0	1,2
2,6-альфа-олигосапроб	0,60	0,65	-*	-	-
3,0-альфа-мезосапроб	1,2	0,6	0,8	-	-
3,6-альфа-бета-мезосапроб	3,0	5,4	5,7	4,7	2,3
Группа индикаторов по Ватанабе					
Сапроксен	6,7	6,0	8,2	9,3	11,8
Сапрофил	2,4	1,3	2,4	2,8	35,3
Эврисапроб	16,0	13,5	15,6	18,7	17,6

-\* отсутствие видов



**Таблица 3**

Распределение по сапробности (%) автотрофного бентоса водотоков г. Стерлитамак

Показатели	р. Белая	р. Ашкадар	р. Стерля	р. Ольховка	Родник
Олигосапробы	22,0	23,0	28,0	35,5	51,7
бета-мезосапробы	35,0	34,5	32,0	34,5	27,0
альфа-мезосапробы	10,5	10,0	12,3	5,6	3,5

(32%) встречались представители *Bacillariophyta*, обитающие в  $\beta$ -мезосапробной зоне – *Gomphonema acuminatum* var. *trigonocephalum*, *Synedra acus*. В основном это представители порядков *Cymbellales*, *Naviculales*, *Bacillariales*, а в р. Ольховке (35,5%) и роднике (51,7%) развивались виды, характерные для олигосапробной зоны – *Cocconeis placentula* var. *lineate*, *Fragilaria capucina*. Наибольшая доля альфа-мезосапробов была отмечена в р. Стерля (12,3%). Также были представители отдела *Bacillariophyta* – *Navicula minuscula*.

Анализ экологических групп по Ватанабе (табл. 2) показал своеобразие ЦВЦ родника, где доминировали сапрофилы. В остальных реках чаще встречались эврисапробы.

В автотрофном бентосе рек Белая, Ашкадар, Стерля, Ольховка были обнаружены виды, обитающие при высоком содержании органических веществ. К ним относятся представители родов *Cymatopleura*, *Nitzschia*, *Navicula*, наиболее часто встречались такие виды как *Gomphonema acuminatum*, *Cymatopleura solea* и *Navicula oblonga*. Доминантами являлись эвиндифферентные виды из родов *Asterionella*, *Pinnularia* и *Navicula*. Из видов *Bacillariophyta*, обитающих при низком содержании органических веществ, были обнаружены такие часто встречающиеся в автотрофном бентосе виды, как *Navicula cryptocephala* var. *Veneta*, *Gomphonema acuminatum* var. *trigonocephalum*.

В автотрофном бентосе водотоков г. Стерлитамак по отношению к реакции среды (рН) были выявлены водоросли и цианопрокариоты четырех экологических групп (индифференты, алкалифилы, алкалибионты и ацидофилы). В частности, часто встречались *Synedra ulna* и *Navicula lanceolata*, относящиеся к алкалифилам, а также *Fragilaria virescens* и *Cymatopleura solea*, являющиеся, соответственно, алкалибионтом и индифферентным видом.

Доминантами в автотрофном бентосе рек и родника являлись алкалифилы. При этом в роднике, где жесткость воды в 2 раза превышала ПДК, доминирование алкалифилов было наиболее выраженным. На втором месте во всех водных объектах были индифференты. Они были представлены видами из родов *Synedra*, *Navicula* и *Cymatopleura*. Доля индифферентных видов была ниже в реках Белая и Ольховка, а в роднике достигала минимума. Минимальным разнообразием в автотрофном бентосе водотоков характеризовались экологические группы алкалибионтов и ацидофилов. Алкалибионты относились к родам *Gomphonema*, *Navicula*, ацидофилы представлены видами *Eunotia*, *Lunaris*, а также *Fragilaria bicapitata*.

Диатомовые водоросли могут обитать в воде с разным содержанием  $\text{Ca}^{2+}$ , хотя максимальное их обилие и встречаемость наблюдаются при значениях  $\text{Ca}^{2+}$  от 20 до 55 мг/л.





**Таблица 4**

Изменения индексов сапробности в водных объектах на территории г. Ишимбай [16]

Водоем	1998 г.	1999 г.	2000 г.
р. Белая	1,93	3,04	2,01
р. Тайрук	1,85	1,94	2,07
Кузьминовский пруд	1,52	1,89	1,69

В автотрофном бентосе водотоков по видовому разнообразию доминировали индифференты, представленные следующими видами *Bacillariophyta*: *Gomphonema acuminatum* и *Navicula cryptocephala var. intermedia*. Представителями кальцифилов являлись *Caloneis silicula* и *Cymbella helvetica*, обычно обитающие при высоком содержании  $\text{Ca}^{2+}$ , но редко встречающиеся при низком. Представителем эвнидифферентов был *Achnanthes minutissima*.

Автотрофный бентос г. Стерлитамак характеризовался присутствием индифферентных видов из рода *Gomphonema*, а также *Caloneis silicula*, обитающего при содержании в воде  $\text{HCO}_3^- > 120$  мг/л. Наибольшим количеством видов характеризовался род *Navicula*, представители которого обитают при среднем и высоком содержании в воде гидрокарбонатных ионов.

Для оценки качества вод при ведении мониторинга, наряду с гидрофизическими и гидрохимическими параметрами, используются гидробиологические и микробиологические показатели. При этом понятие «качество воды» оценивается с позиций загрязненности водных масс органическим веществом, то есть сапробности, а также способности самого водного объекта к образованию органического вещества, т. е. его биологической продуктивности или трофности. В обоих случаях качественный и количественный состав водорослей в первую очередь определяется составом воды, что позволяет использовать показатели видового обилия, численности и биомассы водорослей в качестве критериев классификации вод по сапробности и степени трофности.

Изменение индексов сапробности в водоемах г. Ишимбай приведены в табл. 4.

В изученных водоемах в основном формировалась  $\alpha$ -мезосапробная и  $\beta$ -мезосапробная зона. В р. Белая в 1999 г. среднегодовой индекс сапробности составил 3,04, что характеризует  $\alpha$ - $\beta$ -мезосапробную зону [11]. Для  $\alpha$ -мезосапробной зоны характерно присутствие органических веществ, а также бактериальное загрязнение. Вода, отобранная в этой зоне, непригодна для рекреационного исполь-

зования, а пойманная рыба непригодна в пищу. В 2000 г. в р. Белая ситуация несколько улучшилась, среднегодовой индекс сапробности составил 2,01 (табл. 4). По индексам сапробности наиболее чистым был Кузьминовский пруд ( $\beta$ -о-сапробная и  $\alpha$ -мезосапробные зоны), причем в 1999 г. значения этого показателя в этих водоемах и в р. Тайрук были величинами одного порядка. Все колебания индекса были в пределах  $\beta$ -мезосапробной зоны [16].

### Заключение

**В** период с 1998 по 2010 гг. в исследованных водоемах г. Стерлитамак и г. Ишимбай выявлено 382 вида и внутривидовых таксона из 156 родов, 71 семейства, 40 порядков, 18 классов и 8 отделов.

В автотрофном бентосе исследованных текущих водоемов г. Стерлитамак было выявлено 255 видов и внутривидовых таксонов из 107 родов, 55 семейств, 33 порядков, 17 классов и 8 отделов.

Во всех водотоках г. Стерлитамак доминировали олигогалобы – индифференты. По распределению видов водорослей и цианопрокариот по зонам сапробности четко выделялось две группы водных объектов: 1-ая группа включала реки Белая, Ашкадар и Стерля, где доминировали  $\beta$ -мезосапробы и 2-ая группа – р. Ольховка и родник, где преобладали олигосапробы. При этом в роднике олигосапробных видов было в 2 раза больше, чем  $\beta$ -мезосапробов. В роднике доминирование алкалифилов было наиболее выраженным. По приуроченности к основному местообитанию водотоки объединялись в две группы: 1-ая группа (реки Белая, Ашкадар, Стерля), в которой на второе место выходили планктонно-бентосные виды, 2-ая группа (р. Ольховка и родник), где на втором месте были планктонные виды.

В изученных водоемах г. Ишимбай формировалась  $\beta$ -мезосапробная зона, хотя в р. Белая в 1999 г. среднегодовой индекс сапробности составил 3,04, что характеризует  $\alpha$ -мезосапробную зону. По индексам сап-

робности наиболее чистым был Кузьминовский пруд, причем в 1999 г. все колебания этого индекса в нем и в р. Тарйрук были в пределах  $\beta$ -мезосапробной зоны.

### Литература

1. Тумбинская Л.В. Альгофлора реки Москвы в черте города // Автореф. Дис. канд. биол. наук. Москва, 2006. 24 с.
2. Романова О.Л. Анализ пространственно-временной изменчивости альгофлоры искусственных водоемов в черте города // Автореф. дис..... канд. биол. наук. Москва, 2007. 24 с.
3. Шкундина Ф.Б. Доминирующие виды фитопланктона рек различных географических регионов (на примере рек, расположенных на территории бывшего СССР) // Альгология. Киев, 2006. № 2, С. 88-100.
4. Турьянова Р.Р. Фитопланктон разнотипных водоемов на территории г. Уфы // Автореф. Дис. канд. биол. наук. Уфа, 2006. 16 с.
5. Штина Э.А. Использование водорослей в качестве биологических индикаторов // Материалы I Ест. науч. краевед. чтений / Кир. гос. объедин. ист.-архит. и лит. музей. Киров, 1992. С. 107-108.
6. Барина С.С. Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды. / С.С. Барина, Л.А. Медведева, О.В. Анисимова Тель-Авив: «РШез зшбйо», 2006. 498 с.
7. Sládeček V.. System of water quality from the biological point of view. // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebnisse der Limnologie. 1973. 7. P. 1-218.
8. Watanabe T. Numerical index of water quality using diatom assemblages // In: M. Yasuno and A. Whitton (eds.), Biological monitoring of environmental pollution. Tokyo: Tokai Univ. Press: 1988. P. 179-192.
9. Tavassi M. Algal indicators of the environment in the Nahal Yarqon Basin Central Israel // International Journ. 2004. Algae 6 (4). P. 355-382.
10. Голлербах М.М. Синезеленые водоросли // Голлербах М.М., Коссинская Е.К., Полянский В.И. // Определ. пресновод. водор. СССР. М.: Советская наука, 1953. Вып. 2. 652 с.
11. Водоросли. Справочник / Вассер С. П., Кондратьева Н. В., Масюк Н. П. и др. Киев: Наук. думка, 1989. 608 с.
12. Мошкова Н.А., Голлербах М.М. Зеленые водоросли. Класс Улотриксковые (1). Порядок Улотриксковые (Определитель пресноводных водорослей СССР. вып.10).Л.: Наука, 1986. 360 с.
13. Guiry M.D. & Guiry G.M. 2011. AlgaeBase. World-wide electronic publication // National University of Ireland, Galway. Электронный ресурс: <http://www.algaebase.org/browse/taxonomy>
14. Шкундина Ф.Б. Распределение видов фитопланктона р. Белой (Башкирия) по градиентам факторов среды // Гидробиологический журнал. Киев, 2001. Т. 37. № 2. С. 20-24.
15. Шааб А.С. Сезонная динамика альгофлоры Борисовского водохранилища (Белгородская область) // Вестник ЛГУ. 1980. № 9. С. 45-50.
16. Захарова Е.А. Альгоценозы водоемов и почв урбанизированных территорий (на примере города Ишимбая, Башкортостан) // Автореф. дис..... канд. биол. наук. Уфа, 2003. 16 с.



F.B. Shkundina, O.A. Nikitina

## WATER SUBJECT MONITORING OF BASHKORTOSTAN REPUBLIC CITIES ON BASIS OF ALGAE AND CYANOPROKARYOTA INVESTIGATION

Results of cyano-bacterial algae coenosis for monitoring water subjects and soils in Bashkortostan

Republik cities have been presented, features of communities in various ecosystems have been described.

**Key words:** algae, cyanoprokaryota, city, monitoring



# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ применения гомогенных катализаторов В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ **СТОЧНЫХ ВОД**

**Приведена оценка эффективности применения гомогенных катализаторов в процессах очистки сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов.**

**Показана высокая эффективность очистки дренажных сточных вод с применением гомогенных катализаторов: железного купороса и хлорида марганца.**

**В роли окислителей использованы кислород и озono-кислородная смесь. В экспериментальной установке в качестве реактора использовался мембранный блок с керамическими мембранами.**



## Введение

**В** настоящее время, когда человечество озабочено поиском наиболее экономичных путей расходования энергии и улучшения использования сырьевых ресурсов, важность применения гомогенных каталитических систем постоянно возрастает, так как для их использования требуются более мягкие условия, чем для гетерогенных систем.

В качестве катализаторов в гомогенном катализе чаще всего используются переходные металлы. Последние отличаются от элементов основной группы тем, что имеют частично незаполненные  $d$ - или  $f$ -уровни. Основная переходная группа, или  $d$ -элементы – это те элементы, у которых частично заполнен  $d$ -уровень, и это именно та группа, с которой, главным образом, работают в гомогенном катализе [1].

Так,  $d$ -элементы могут легко образовывать прочные связи с веществами, содержащими системы  $\pi$ -электронов или имеющими орбитали подходящей симметрии и энергии для образования  $\pi$ -связей. Не менее важной с точки зрения катализа является способность переходных металлов образовывать прочные связи, в основном,  $\sigma$ -типа с некото-

**Р.И. Хангильдин\***,  
кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение» архитектурно-строительного факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

**Г.М. Шарафутдинова**,  
кандидат технических наук, доцент кафедры «Промышленная безопасность и охрана труда» технологического факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

рыми реакционноспособными соединениями [2]. В связи с этим комплексы переходных металлов облегчают получение этих соединений при относительно мягких условиях (часто при комнатной температуре и атмосферном давлении), делают их последующее поведение более спокойным и часто заставляют их реагировать специфичным образом.

В рамках координационной химии переходных элементов лиганд может быть определен как элемент или комбинация элементов, которые образуют химическую связь с переходным элементом. Во многих случаях наиболее предпочтительным лигандом переходного элемента служит он сам, что подтверждается тем фактом, что все  $d$ -элементы являются металлами. Кроме того, переходные элементы легко образуют связи почти со всеми элементами периодической системы и практически со всеми органическими молекулами. Именно это свойство определяет их роль в катализе.

Целью работы являлась оценка эффективности применения гомогенных катализато-

\* Адрес для корреспонденции: [khangildin@mail.ru](mailto:khangildin@mail.ru)



ров в процессах окисления сточных вод в различных условиях проведения этих процессов.

## Материалы и методы исследования

### Выбор водной среды

Исследования проводились на предварительно профильтрованных дренажных сточных водах Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов. Выбор данной водной среды для проведения исследований был обусловлен актуальностью проблемы по очистке дренажных вод полигонов ТБО и тем, что эти сточные воды достаточно трудно окисляемы и требуют поиска путей по интенсификации их окисления. Состав дренажных сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов был следующим (табл. 1). Значение рН 6,9.

Таблица 1

Состав дренажных сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов

Компоненты сточных вод	Концентрации, мг/дм <sup>3</sup>
ХПК	1930
БПК <sub>п</sub>	793
Взвешенные вещества	3
Фенол	5,9
Нефтепродукты	5,2
ПАВ	0,3
Фосфаты	0,05
Сульфаты	178
Сульфиды	0,5
Хлориды	5200
Нитраты	3,01
Нитриты	2,95
Азот аммонийный	530
Железо	23
Марганец	6,11
Медь	0,31
Цинк	0,9
Свинец	0,2
Кобальт	0,1
Хром	0,6
Кадмий	0,002
Никель	0,04

### Выбор окислителя

В исследованиях в качестве окислителя использовалась озono-кислородная смесь. Выбор этого окислителя из множества других (хлор, пероксиды, гипохлориты) был

### В.А. Мартяшева,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение»

архитектурно-строительного факультета, Уфимский

государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

### А.М. Фаттахова,

ассистент кафедры «Автомобильные дороги и технология строительства производства» архитектурно-строительного факультета, Уфимский

государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

### А.Г. Кирсанова,

студентка механического факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

обоснован простотой получения озона на месте его использования, безопасностью его применения, а также высокой окислительной активностью озона.

### Выбор гомогенных катализаторов

Одним из свойств соединения, предполагаемого на роль гомогенного катализатора процессов окисления сточных вод полигона твердых промышленных и бытовых отходов, является его способность неизбирательно воздействовать на разнообразные окисляемые составляющие сточных вод. Анализ литературных данных показал, что такими свойствами обладают простейшие соединения марганца и железа. Поэтому для исследований гомогенного окислительного катализа были выбраны две соли:

- сульфат железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- хлорид марганца  $\text{MnCl}_2$ .

### Описание экспериментальной установки

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки, которая была использована для исследования процесса очистки сточных вод с помощью окислительного гомогенного катализа.

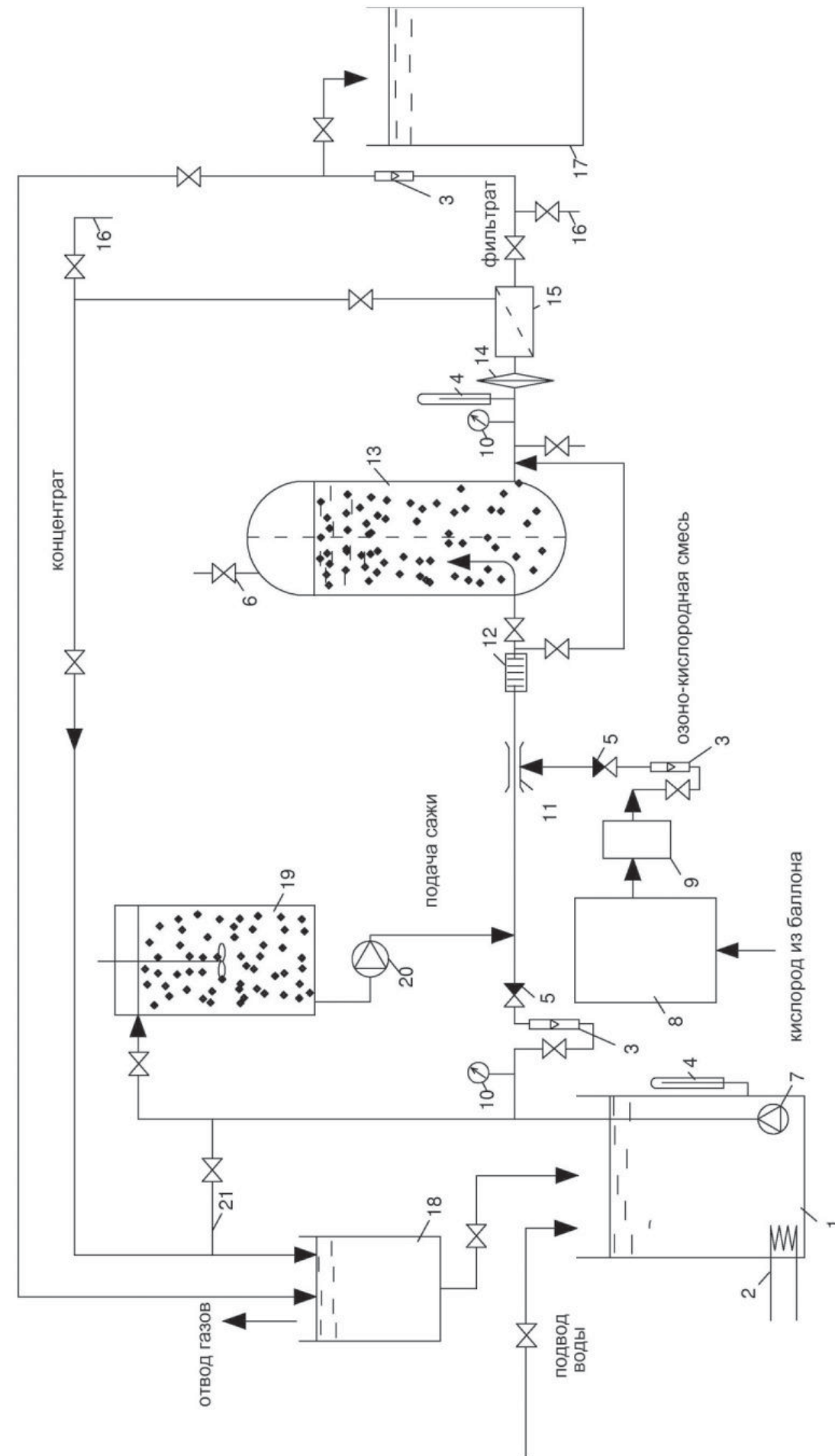
Экспериментальная установка состоит из следующих элементов: циркуляционной емкости; ТЭНа; насоса с частотным регулированием MPI GRUNDFOS; эжектора; шайбового смесителя; сатуратора; сетчатого фильтра; реактора. В качестве реактора использовался мембранный блок с керамическими мембранами. Озono-кислородная смесь готовилась с помощью генератора озона из кислорода. Концентрация озона в озono-кислородной смеси контролировалась газоанализатором.

Мембранный блок в экспериментальной установке снабжен каналами для ввода исходного потока, вывода пермеата (фильтрата), ретентата (концентрата) и мембранами. Конструкция мембранного блока позволяет менять мембраны.

Технологическая схема экспериментальной установки обеспечивает возможность менять скорость движения жидкости вдоль поверхности мембраны в мембранном блоке при постоянстве давления перед мембраной. Для этого предусмотрена обводная линия с регулировочным краном.

В процессе разделения на мембране исходный поток делился на две части:

- фильтрат – поток воды, глубоко очищенной от растворенных веществ, поступающий в емкость очищенной воды;
- концентрат – поток, обогащенный примесями, возвращаемый в циркуляционную емкость через газоотделитель или сбрасыва-



1- циркуляционная емкость; 2 - ТЭН; 3 - рогатки; 4 - термометры; 5 - обратные клапаны; 6 - воздухоотводчик; 7 - насос; 8 - генератор озона; 9 - газоанализатор; 10 - манометры; 11 - эжектор; 12 - шайбовый смеситель; 13 - реактор; 14 - сепаратор; 15 - мембранный фильтр; 16 - мембранный блок; 17 - газоанализатор; 18 - газоотделитель; 19 - растворный бак сажи; 20 - насос-дозатор; 21 - обводная линия (байпас)

**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследований окислительных процессов в водной среде

емый в бак-накопитель отходов через пробоотборник.

Керамические мембраны из-за достаточно больших размеров пор (более 50 нм) могут быть проницаемыми для гомогенных катализаторов. В связи с этим для отделения катализатора от продуктов реакции возникает необходимость в модификации процесса мембранного разделения на керамических мембранах, повышающей его селективность. С этой целью технологической схемой экспериментальной установки предусмотрена возможность нанесения динамического слоя сажи на мембрану, а с помощью озона возможность уменьшить его гидрофобность. Для этого применялись дополнительная емкость с мешалкой и насос-дозатор.

#### *Методика исследований*

Сначала циркуляционная емкость 1 заполнялась исследуемой сточной водой, которая нагревалась в ней до необходимой температуры. В емкость заливалось определенное количество раствора испытуемого катализатора. Для предотвращения гидролиза катализаторов в сточной воде с помощью серной кислоты снижалась рН до 3. Затем с помощью насоса 7 жидкость с необходимым расходом и напором через сатуратор 13 подавалась в мембранный блок 15. Для создания оптимальных условий работы насоса имелась возможность подавать часть перекачиваемой жидкости по обводной байпасной линии 21. В начале каждого эксперимента линия фильтрата была закрыта. В напорный трубопровод через эжектор подавалось определенное количество озono-кислородной смеси или кислорода. В сатураторе происходило насыщение жидкости газом. Газожидкостная смесь по линии концентрата возвращалась в циркуляционную емкость 1. После

#### **Ключевые слова:**

гомогенные катализаторы, окисление, сточные воды

выхода установки на необходимый гидравлический режим открывалась линия фильтрата, производились замеры расходов воды, газа, давлений, температуры и отбирались пробы фильтрата и концентрата. Фильтрат при этом мог сбрасываться в емкость очищенной воды 17 или после газоотделителя 18 возвращаться в циркуляционную емкость. Эффективность окисления сточных вод оценивалась по известному интегральному показателю ХПК (химическое потребление кислорода).

После окончания каждого эксперимента проводилась промывка мембранного модуля моющими растворами, в качестве которых использовались растворы синтетических моющих средств и раствор лимонной кислоты.

Для уменьшения проницаемости мембран на них намывался динамический слой. В емкость 19 засыпалась сажа и при перемешивании заливалась водой. Далее суспензия сажи с помощью насоса-дозатора 20 подавалась в напорную линию перед шайбовым смесителем и затем в мембранный модуль с керамической мембраной. Подачу суспензии сажи производили до тех пор, пока производительность мембраны не падала до уровня производительности обратноосмотической мембраны, т.е. производительность уменьшалась в 20 раз.

Было проведено несколько серий экспериментов.

В первой серии оценивалась степень очистки сточных вод по ХПК, когда установка работала с кислородом без катализатора и в мембранном модуле вместо мембраны стояла обычная сетка из нержавеющей стали с размером ячеек 2 мм. Поддерживалось значение рН, равное 3.

В следующих сериях экспериментов условия менялись:



**Таблица 2**

Эффективность снижения ХПК сточных вод в зависимости от условий проведения процесса обработки сточных вод

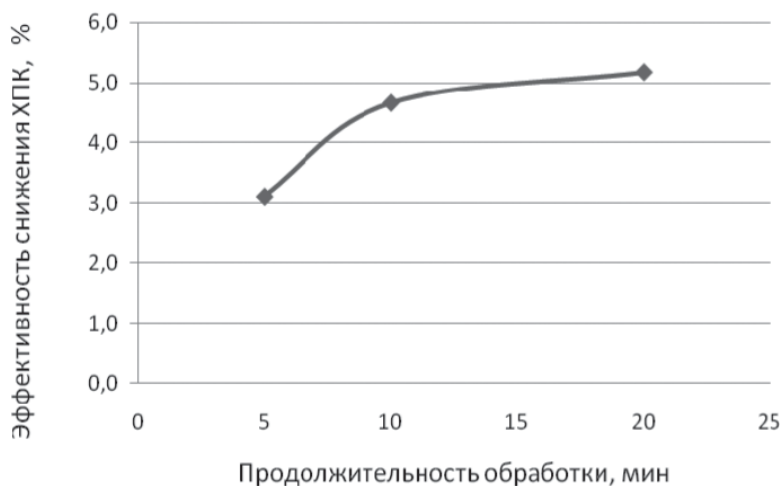
Условия ведения процесса обработки сточных вод				ХПК исходное, мг/дм <sup>3</sup>	ХПК после обработки мг/дм <sup>3</sup>	Эффект очистки, %
Окислитель	Катализатор	Время нахождения в реакционном объеме, мин.	Применение мембранной сепарации			
кислород	-	5	-	1930	1870	3,1
кислород	-	10	-	1930	1840	4,7
кислород	-	20	-	1930	1830	5,2
кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	-	1930	1670	13,5
кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	-	1930	1660	14,0
кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	-	1930	1610	16,6
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	-	1930	1615	16,3
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	-	1930	1520	21,2
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	-	1930	1510	21,8
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	+	1930	1430	25,9
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	+	1930	1360	29,5
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	+	1930	1310	32,1
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	-	5	-	1930	1210	37,3
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	-	5	+	1930	1100	43,0
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	+	1930	830	57,0
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	мембрана с динамическим слоем	1930	790	59,1
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 120 мг/дм <sup>3</sup>	5	мембрана с динамическим слоем	1930	720	62,7
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 180 мг/дм <sup>3</sup>	5	мембрана с динамическим слоем	1930	710	63,2

**Таблица 3**

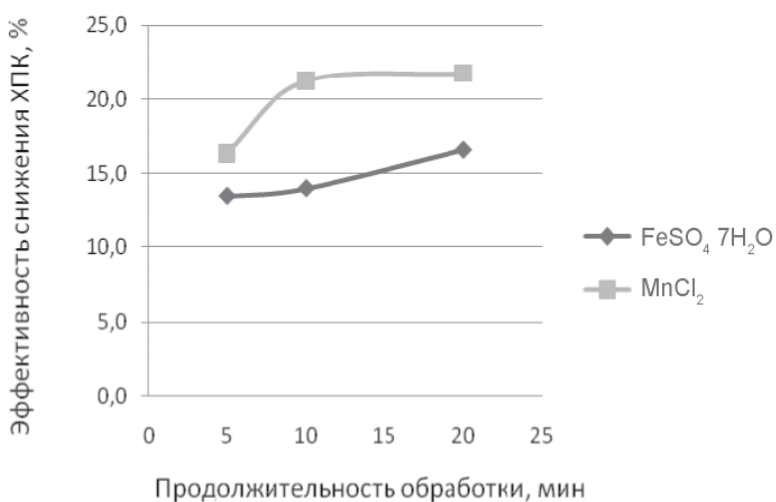
Влияние гидродинамических условий в мембранном реакторе на эффективность снижения ХПК сточных вод

Скорость жидкости над мембраной, м/с	ХПК исходное, мг/дм <sup>3</sup>	ХПК после обработки мг/дм <sup>3</sup>	Степень очистки, %
0	1930	960	50,3
0,1	1930	830	57,0
0,2	1930	820	57,5
0,4	1930	830	57,0
0,8	1930	980	49,2
1,6	1930	1070	44,6
2,5	1930	1210	37,3
5	1930	1200	37,8

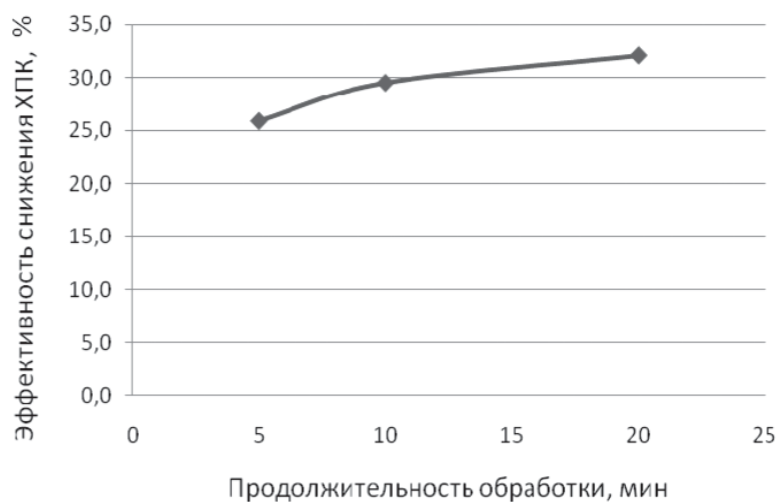




**Рис. 2.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их кислородом.



**Рис. 3.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их кислородом с добавлением FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O или MnCl<sub>2</sub>.



**Рис. 4.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их кислородом с добавлением MnCl<sub>2</sub> и применением мембранной сепарации.

- в исследуемый процесс вводился раствор железного купороса;
- производилась замена железного купороса на хлористый марганец MnCl<sub>2</sub>;
- окисление производилось озono-кислородной смесью;
- в мембранном модуле вместо сетки устанавливалась керамическая мембрана;
- изменялась скорость движения жидкости в мембранном модуле;
- на мембрану намывался динамический слой из сажи;
- менялась концентрации катализатора.

## Результаты и их обсуждение

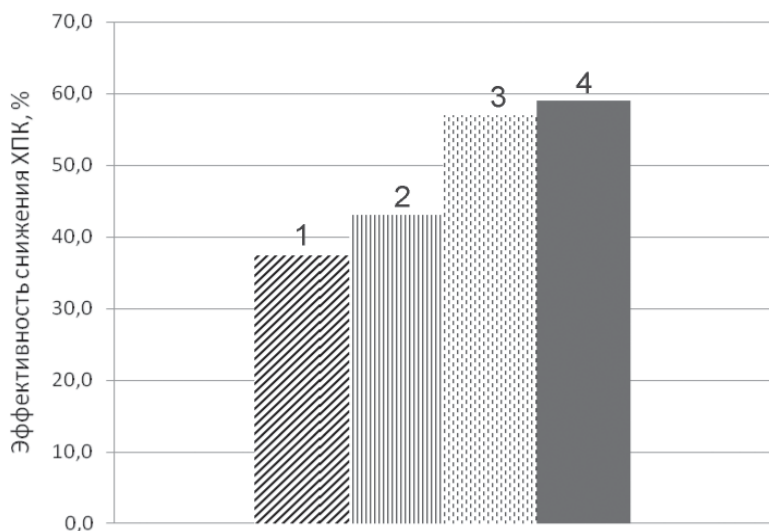
Результаты исследований по оценке эффективности применения мембранных реакторов для интенсификации процессов каталитического окисления сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов приведены в табл. 2, 3 и на рис. 2–7.

Исследования обработки сточных вод кислородом показали, что процесс окисления практически не идет при температуре 25 °С. Наблюдаемое незначительное снижение ХПК, по-видимому, происходит за счет отдувки легколетучих компонентов сточных вод (рис. 2).

Добавление железного купороса или хлористого марганца в реакционную среду позволило несколько увеличить эффект снижения ХПК, причем под влиянием марганца эффективность снижения ХПК выше (рис. 3).

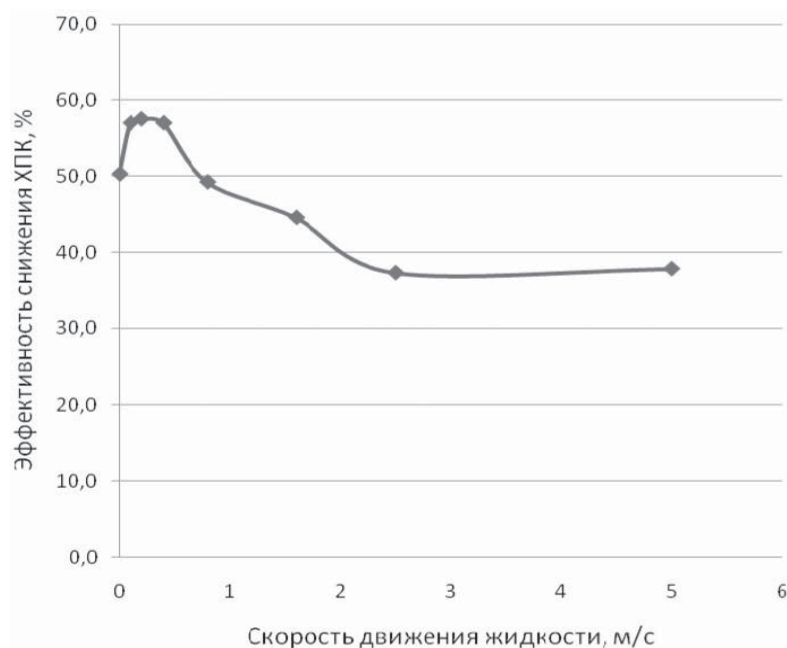
По-видимому, находящиеся в сточных водах железо и марганец существуют в виде комплексных соединений, активирующих процессы окисления озонem, причем в нейтральной среде при pH 6,9. В таких условиях в отсутствие активатора многие ионы металлов осаждаются в виде гидроокисей и скорость каталитической реакции резко уменьшается. Поэтому лиганды, способные удержать ион металла-катализатора в форме не очень устойчивых и лабильных в кинетическом отношении комплексов, могут значительно повысить каталитическую активность. Необходимым условием здесь является лабильность комплекса катализатор – активатор, благодаря которой субстрат смог бы войти в контакт с катализатором и между ними произошло бы химическое взаимодействие [3].

Ведение процесса окисления кислородом с применением мембранного реактора и марганцевого катализатора позволило увеличить эффект снижения ХПК примерно на 10% (рис. 4).



**Рис. 5.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их озоном.

1 – озонирование в обычном реакторе; 2 – озонирование в мембранном реакторе; 3 – озонирование в мембранном реакторе с добавлением хлорида марганца; 4 – озонирование в мембранном реакторе с динамическим слоем сажи с добавлением хлорида марганца



**Рис. 6.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их озоном в зависимости от скорости движения жидкости над мембраной.

Наблюдаемый эффект применения керамической мембраны можно объяснить предположением о влиянии локального повышения концентрации реагирующих веществ перед поверхностью мембраны за счет концентрационной поляризации. Повышение концентрации реагирующих веществ резко повышает скорость реакции.

Объяснить повышение эффективности окисления можно и другой гипотезой.

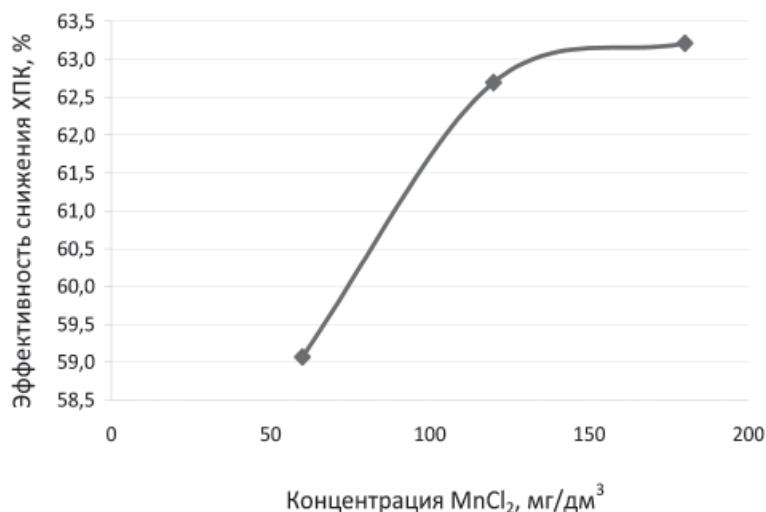
В частности, керамическая мембрана в своем составе имеет оксиды алюминия. А, как известно, в некоторых реакциях активатором может служить ион металла, который не является непосредственным катализатором, но, координируясь с субстратом, вызывает его поляризацию и способствует протеканию каталитической реакции. Так, по данным [3], алюминий значительно повышает скорость реакции окисления фенола перекисью водорода, катализируемой железом (II). Известно, что система Fe(II)+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (так называемый реактив Фентона) действует как сильный окислитель благодаря образованию радикалов OH<sup>•</sup>. Поскольку Al<sup>3+</sup> в системе не окисляется, можно предположить, что он действует как активатор субстрата (фенола), который при координации с этим ионом поляризуется и легче реагирует с гидроксильными радикалами. Известна склонность алюминия изменять реакционную способность соединений типа ROH, координирующихся с ним [3].

Наибольший эффект очистки был достигнут при использовании в качестве окислителя озоно-кислородной смеси. Даже без использования соединений железа и марганца наблюдалось значительное снижение ХПК (рис. 5).

Дальнейшие исследования, где с помощью изменения гидродинамических условий над поверхностью мембраны (менялась скорость жидкости от 0 до 5 м/с) или изменения проницаемости мембранной системы за счет нанесения динамического слоя сажи изменялась степень концентрационной поляризации, косвенно показали, что концентрационная поляризация значительно влияет на эффективность снижения ХПК (табл. 3, рис. 5 и 6).

Для понимания каталитического процесса необходимо располагать данными экспериментов, проведенных с несколькими различными концентрациями катализатора. Зависимость скорости от концентрации катализатора может оказаться сложной из-за частичного отравления катализатора примесями или из-за его разложения после взаимодействия с несколькими молекулами субстрата. На рис. 7 представлена зависимость эффективности снижения ХПК от концентрации катализатора.

Наблюдения велись при трех различных концентрациях MnCl<sub>2</sub> – 60, 120, 180 мг/дм<sup>3</sup>. Увеличение концентрации хлорида марганца свыше 120 мг/дм<sup>3</sup> не привело к значительному повышению эффективности снижения ХПК.



**Рис. 7.** Влияние концентрации катализатора на эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их озоном.

### Заключение

**Н**а эффективность окисления сточных вод полигона твердых промышленных и бытовых отходов г. Уфа значительное влияние оказало применение гомогенных катализаторов: железного купороса и хлорида марганца.

Сравнение эффективности очистки дренажных сточных вод при комнатной температу-

ре окислением растворенными окислителями: кислородом и озono-кислородной смесью в реакторах без мембранной сепарации и в мембранных реакторах показало более высокую эффективность последних. На эффективность очистки сточных вод в мембранных реакторах гомогенного каталитического окисления концентрация катализатора хлорида марганца оказывает влияние до значений 120 мг/дм<sup>3</sup>.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.*

### Литература

1. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами: Пер. с англ. / К. Мастерс, М.: Мир, 1983. 304 с.
2. Halpern J. Advances in Chemistry Series // American Chemical Society. 1968, N 70, P.1.
3. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность: Пер. с болг. / П. Бончев, М.: Мир, 1975. 272 с.

R.I. Hangil'din, G.M. Sharafutdinova, V.A. Mirtjasheva, A.M. Fattakhova, A.G. Kirsanova

## CATALYTIC ACTIVITY ASSESSMENT IN RESPECT TO WATER TREATMENT PROCESS

**A**pplication of homogeneous catalysts in water treatment processes of Ufa landfill has been described. Homogeneous catalysts such as iron vitriol and manganese

chloride were shown to be very effective in drainage waste water purification. Oxygen and ozone-oxygen mixture have been used as oxidizing agents. In experimental

device membrane block with ceramic membranes has been applied.

**Key words:** homogeneous catalysts, oxidation, waste water

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ энергетических воздействий для глубокой доочистки **ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ**

**Рассмотрены закономерности процесса обесцвечивания растворов красителей при воздействии ультразвуковой кавитации и фотохимической обработки. Показана возможность глубокой очистки сточных вод.**

## Введение

Одной из наиболее острых экологических проблем до сих пор остается загрязнение объектов окружающей среды красителями, содержащимися в промышленных сточных водах (СВ) текстильных предприятий [1]. Данные производства потребляют значительное количество воды, основная часть которой используется при красильно-отделочных операциях. В процессе производства может образовываться до 50–430 м<sup>3</sup> СВ на одну тонну окрашенной продукции [2], основными загрязнителями в которых являются красители и поверхностно-активные вещества. В зависимости от класса красителя, вида окрашиваемого материала и других факторов в СВ переходит 5–50 % исходного количества красителя [3]. Потребление красителей во всем мире постоянно растет. В 1978 г. в мире было произведено около 450 тыс. т различных красителей [4], а в 1991 г. мировое производство только азокрасителей оценивалось в 668 тыс. т [5]. Одновременно с ростом потребления красителей возросло количество окрашенных СВ, которые попадают в окружающую среду как при производстве красителей, так и после крашения различных материалов.

Окрашенные СВ влияют на кислородный режим водоемов и угнетают процессы естественного самоочищения вследствие поглощения солнечного света и нарушения процессов фотосинтеза. Исследователями Иркутского государственного университета было установлено, что красители оказывают негативное влияние на естественное самоочищение водоема уже при концентрации в воде более 0,001 мг/л [6], а при концентрации более 0,1 мг/л

влияют на кислородный режим воды, ХПК, БПК<sub>5</sub>, особенно на процессы аммонификации и нитрификации в воде [7]. Кроме того, красители относят к ядам локального действия [8], которые оказывают токсическое, канцерогенное, мутагенное воздействие на флору и фауну водоема [9, 10]. Следует отметить, что предельно допустимые концентрации (ПДК) красителей в воде относительно низки и составляют от 10 до 0,0025 мг/л [11]. Исходя из выше сказанного, их содержание в воде не должно превышать уровень ПДК, а также один из нормируемых показателей СВ – цветность [12].

Красители всех классов, кроме сернистых, являются трудно биохимически окисляемыми соединениями, вследствие чего необходим поиск новых более перспективных технологий очистки [13].

Обесцвечивание окрашенных СВ может быть проведено либо путем выделения молекул красителя из вод без изменения их химической структуры, либо путем разложения хромофорной группы красителя непосредственно в водной среде.

Все сепарационные методы обесцвечивания воды (коагуляция–флокуляция, электрокоагуляция, адсорбция, мембранное выделение) приводят к образованию твердых или жидких вторичных отходов, не обеспечивают глубокую очистку СВ. Деструкционные методы весьма привлекательны для обесцвечивания окрашенных СВ, так как не образуют вторичных загрязнений, однако глубокая деструкция требует применения высокоактивных физико-химических воздействий.

Наиболее подробно изучены методы деструктивного обесцвечивания стоков, использующие различные окислители – хлор, озон, пероксид водорода [13]. Дороговизна реагентов, относительно низкие скорости окисления при малых концентрациях красителей обусловили их малое распространение в промышленности.

## А.В. Сизов\*,

аспирант кафедры инженерной химии и прикладной экологии, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна (СПбГУТД)

## В.П. Панов,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной химии и прикладной экологии, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна (СПбГУТД)

\* Адрес для корреспонденции: avsizov2010@mail.ru

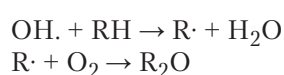


Целью данной работы являлось исследование перспективных энергохимических методов воздействия для обесцвечивания окрашенных растворов с параллельным введением пероксида водорода.

## Результаты и их обсуждение

**В** последние годы исследователи уделяют большое внимание изучению закономерностей процессов фотохимической деструкции красителей с использованием ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 300 нм, чаще всего 254 нм. Поглощение квантов ультрафиолетового (УФ) излучения может вызывать необратимые изменения в структуре молекул красителей вплоть до полной минерализации. Однако такой способ обесцвечивания пока не нашел широкого практического применения из-за достаточно больших энергетических затрат и недостаточной изученности [1]. Совместное воздействие УФ излучения и окислителя на СВ, содержащую красители, увеличивает скорость деструкции органических загрязнений воды. При использовании в качестве окислителя  $H_2O_2$  синергизм действия в большинстве случаев объясняют образованием активных радикалов (ОН.), которые воздействуют затем на загрязняющие вещества. Константы взаимодействия ОН. с органическими соединениями оценивают в  $10^7-10^{10}$  моль<sup>-1</sup>/с<sup>-1</sup> [14].

Воздействие ОН. на органические вещества может приводить к отрыву мобильного атома водорода от органического соединения с образованием радикала, который при взаимодействии с  $O_2$  образует пероксид-радикал.



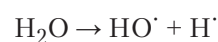
Далее инициируются реакции окисления, минерализации, в результате которых образуются диоксид углерода, вода и минеральные кислоты.

Однако недостаточная изученность механизмов фотохимической деструкции сложных органических веществ, кинетики и полноты процессов, возможность образования токсичных промежуточных продуктов при использовании различных окислителей сдерживают их практическое использование при принципиальной возможности применения данных процессов для обезвреживания органических примесей СВ.

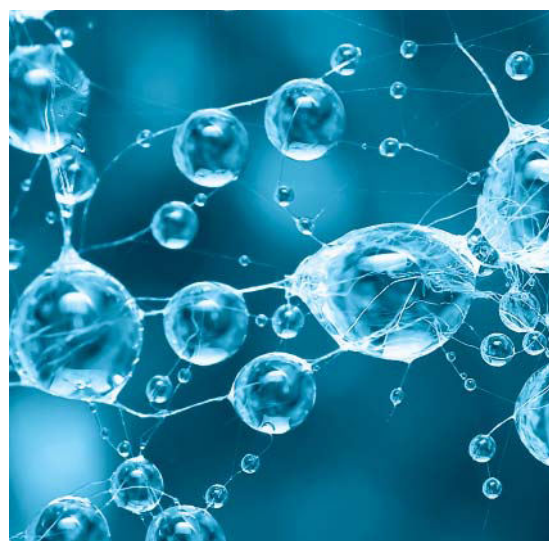
Развитие исследований по использованию методов ультразвуковой очистки СВ, накопление экспериментальных данных по дей-

ствию ультразвука (УЗ) на органические и биологические объекты в жидких средах обусловила интерес к возможному применению данного метода для глубокой доочистки окрашенных растворов. Современная техника генерирования УЗ волн позволяет получать плотность энергии порядка  $10^3-10^6$  Вт/см<sup>3</sup> при интенсивности  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, что может обеспечить интенсивное протекание процессов деструкции. Эти величины на много порядков превышают плотность энергии, достигнутую при использовании других физических методов воздействия. При генерировании УЗ колебаний происходит кавитация через образование, рост и разрушение пузырьков или пустот в жидкости под действием флуктуаций и давления. Кавитация может вызывать дегазацию жидкости, инициирование свободно-радикальных реакций, ускорять химические реакции благодаря облегчению смешения реагентов, повышать скорость эмульгирования, ускорять диффузионные процессы, удалять и разрушать микроорганизмы и др. Наиболее важным результатом кавитации для очистки СВ является инициирование образования гидроксильного радикала, одного из самых сильных окислителей.

Воздействие УЗ объясняют участием пузырьков, наполненных паром жидкости, и/или растворенных летучих веществ в процессах очистки. Газообразные молекулы воды, попавшие в растущие микропузырьки, разрушаются, как при пиролизе, образуя радикальные высокоактивные частицы, в том числе гидроксильные радикалы [15].



При УЗ обработке в образце создаются условия автоклавирования (т.е. высокая температура и давление) на микроскопическом



уровне. В настоящее время нет единого мнения по физическому объяснению фазы разрушения кавитационных пузырьков. Авторы [16] предполагают, что происходит очень быстрое «местное перегревание», а сжатие газа и пара в пузырьках является адиабатическим процессом. Поэтому непосредственно перед разрушением пузырьков температура и давление в них могут достигать значений 4000–5000 К и 0,2–0,5 МПа, соответственно. Короткое время перегревания (менее 10 мкс) свидетельствует об экстремально высокой скорости нагревания и охлаждения (порядка  $10^{10}$  К/с).

В этой связи представляется интересным исследование возможностей использования УЗ кавитации в процессах глубокого обесцвечивания окрашенных СВ, содержащих различные виды красителей. Нами изучены некоторые закономерности доочистки окрашенных СВ с использованием УЗ кавитации небольшой мощности при частоте 35 кГц. В работе использованы растворы красителей прямого чисто-голубого (рис. 1), катионно-красного 2С (рис. 2) при температуре 20 °С и содержании красителя в исходном растворе 5 мг/дм<sup>3</sup> при pH 7 и процесса обесцвечивания при интенсивности УЗ кавитации 0,15 Вт/см<sup>2</sup>.

Исследована кинетика и глубина обесцвечивания растворов красителей при одновременном воздействии УФ света (длина волны 254 нм, интенсивность 16 мДж/см<sup>2</sup>) и введении окислителя.

Измерения интенсивности окраски растворов контролировали фотоколориметрическим методом на спектрофотометре СФ–2000. Концентрацию пероксида водорода определяли по средствам йодометрического и перманганатометрического титрования. Продукты деструкции красителя исследовали на спектрометре AVANCE 600 методом ЯМР спектроскопии.

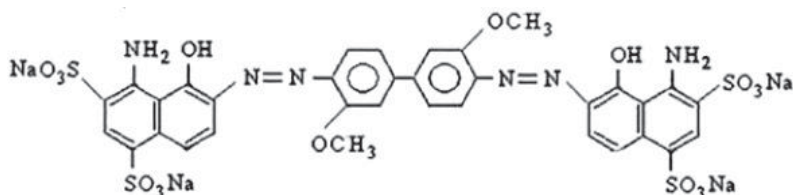


Рис. 1. Краситель прямой чисто-голубой.

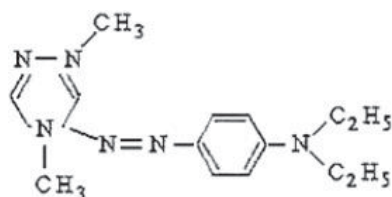


Рис. 2. Краситель катионный красный 2С.

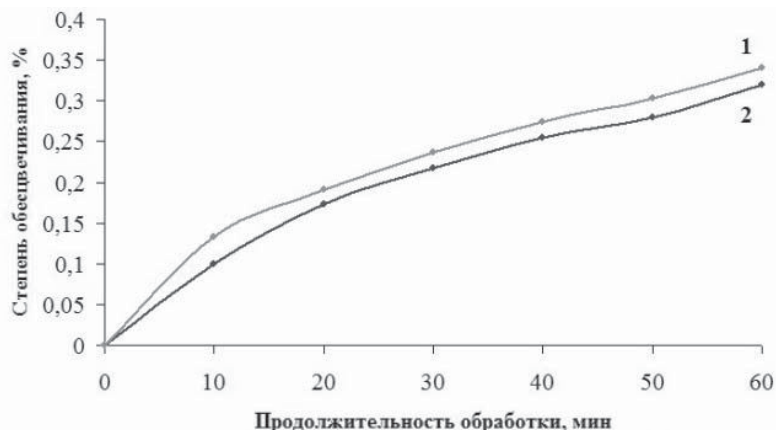


Рис. 3. Обесцвечивание растворов красителей при воздействии ультразвука.

1 – катионный красный 2С, 2 – прямой чисто-голубой.

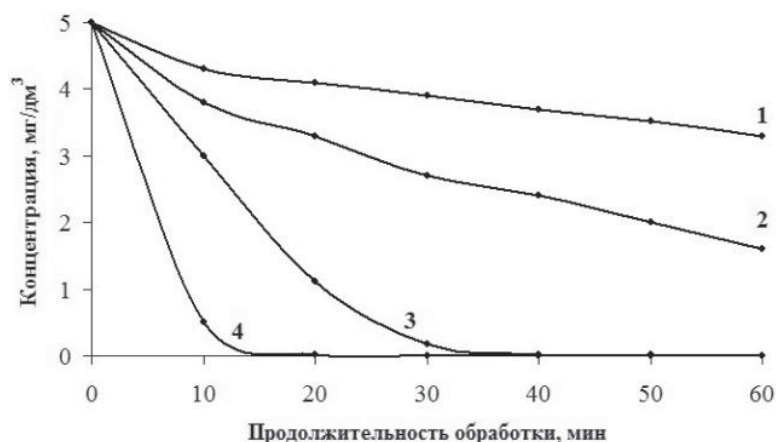


Рис. 4. Изменение остаточной концентрации красителя катионного красного 2С в растворе (С, мг/дм<sup>3</sup>) во времени (t, мин) при воздействии разных факторов.

1 – ультразвук; 2 – ультрафиолетовое излучение и ультразвук; 3 – ультрафиолетовое излучение и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 4 – ультрафиолетовое излучение, ультразвук и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Согласно проведенным исследованиям степень обесцвечивания растворов красителей при воздействии УЗ кавитацией в течение 40–60 мин достигает только 35 % (рис. 3). Интенсифицировать процесс возможно при увеличении мощности УЗ воздействия [17]. При одновременном использовании УФ излучения и УЗ наблюдается некоторое ускорение процесса обесцвечивания (рис. 4, кривая 2)

При введении в раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в дозах 10 мг/дм<sup>3</sup> и обработке его УФ облучением процесс обесцвечивания интенсифицируется и ПДК для рыбохозяйственных водоемов (0,04 мг/дм<sup>3</sup>) достигается за 30–40 мин. Если же параллельно с УФ облучением на окрашенные растворы воздействовать и УЗ кавитацией, то продолжительность обработки до достижения ПДК сокращается более чем в 2 раза.

После проведенной совместной обработки раствора УФ облучением, УЗ кавитацией были исследованы продукты деструкции красителя катионного красного 2С, изображенные на спектре до обработки красителя - ярко выражены пики групп: С-N<sub>2</sub> (рис. 5, кривая 1), -СН<sub>3</sub> (рис. 5, кривая 4), ароматических групп (рис. 5, кривая 2), группы декстрина (рис. 5, кривая 3).

После проведения совместной обработки раствора УФ облучением и УЗ кавитацией данные пики исчезли. Спектр (рис. 6), свидетельствует о том, что краситель и компоненты, входящие в состав исходного красителя до обработки, возможно, разлагаются до низкомолекулярных предельных углеводородов, которые легко биологически окисляются.

**Таблица 1**

Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность кВт	Время работы, ч	Расход энергии, кВт/ч
УФ лампа	0,015	0,3	0,005
УЗ ванна	0,2	0,3	0,7
<b>ИТОГО</b>			<b>0,705</b>

По результатам работы проведена экономическая оценка применения метода УФ воздействия, а также метода совместной УЗ и УФ обработки.

Затраты на обесцвечивание 1 м<sup>3</sup> отработанного красильного раствора рассчитываем на примере красителя катионного красного 2С при оптимальных дозах окислителей. Концентрация красителя 5 мг/дм<sup>3</sup>, пероксида водорода 10 мг/дм<sup>3</sup>. Обесцвечивание происходит УФ лучами в присутствии УЗ. Степень обесцвечивания достигает 99,8 % за 20 мин обработки (рис. 4 кр. 4). Расходы на пероксид водорода составили 0,34 руб. при его стоимости 34 руб. за 1 кг продукции. Затраты на электроэнергию приведены в табл. 1.

Общие затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$Z_э = K_{И} \cdot M \cdot Ц = 0,8 \cdot 0,705 \cdot 2,87 = 1,6 \text{ руб.}$$

где:  $K_{И}$  – коэффициент использования мощности ( $K_{И}=0,8$ );

$M$  – расход энергии, кВт/ч;

$Ц$  – цена за 1 кВт/ч энергии, руб. ( $Ц=2,87$  руб.)

Общие затраты на сырье и электроэнергию составляют:

$$0,34 + 1,6 = 1,94 \text{ руб.}$$

При расчете метода УФ обработки без применения УЗ концентрация красителя составляла 5 мг/дм<sup>3</sup>, пероксида водорода 10 мг/дм<sup>3</sup>. Степень обесцвечивания составляет 77%, которая достигается за 20 мин обработки. Расходы на пероксид водорода составили 0,34 руб. при его стоимости 34 руб за 1 кг продукции. Затраты на электроэнергию приведены в табл. 2.

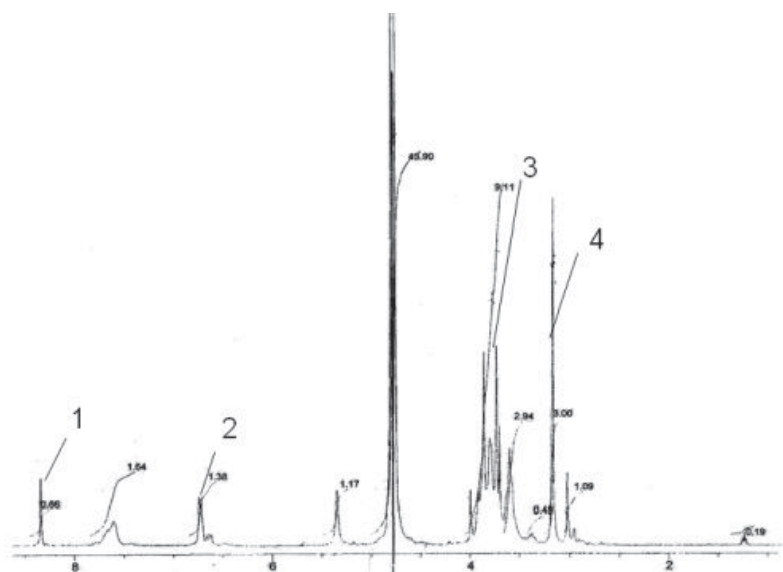
Общие затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$Z_э = K_{И} \cdot M \cdot Ц = 0,8 \cdot 0,02 \cdot 2,87 = 0,05 \text{ руб.}$$

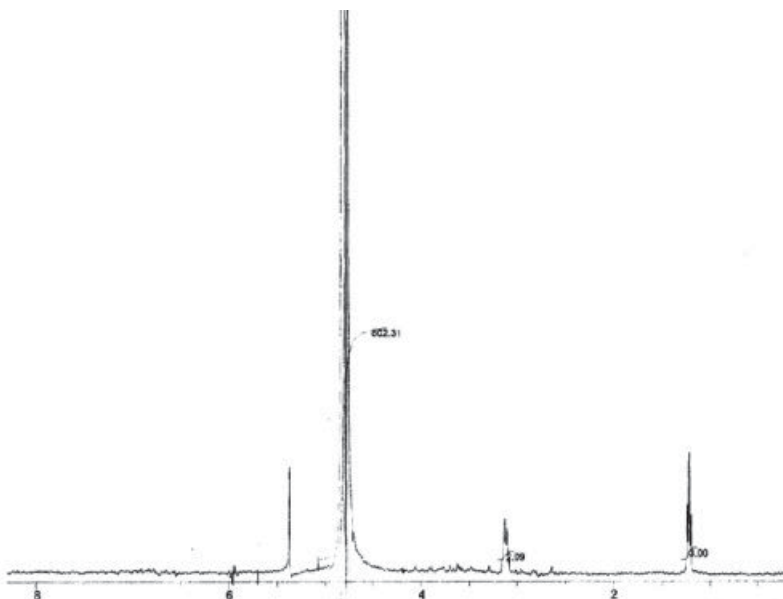
где  $K_{И}$  – коэффициент использования мощности ( $K_{И}=0,8$ );

$M$  – расход энергии, кВт/ч;

$Ц$  – цена за 1 кВт/ч энергии, руб. ( $Ц=2,87$  руб.)



**Рис. 5.** ЯМР спектр красителя катионного красного 2С до обработки.



**Рис. 6.** ЯМР спектр красителя катионного красного 2С после обработки.



**Таблица 2**

Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность кВт	Время работы, ч	Расход энергии, кВт/ч
УФ лампа	0,015	0,7	0,02
<b>Итого</b>		<b>0,02</b>	

Общие затраты на сырье и электроэнергию составляют:

$$0,34 + 0,05 = 0,39 \text{ руб.}$$

Таким образом, проведенный экономический анализ показал, что наиболее экономически целесообразным является вариант обесцвечивания необходимого объема отработанного красильного раствора, где не используется УЗ. В этом случае затраты на обесцвечивание составляют 0,39 руб. на 1 м<sup>3</sup> раствора, что на 1,55 руб. меньше, чем при использовании УЗ. Но если учитывать степень обесцвечивания, предпочтительным является первый вариант. Краситель имеет высокую степень обесцвечивания при использовании в процессе деструкции УЗ, она составляет 99,8 %, что на 22,8 % больше, чем без его применения.

Ожидаемый экономический эффект при объеме СВ 350 тыс. м<sup>3</sup> в год составляет:

$$\text{Э} = 1,55 \times 350000 = 542500 \text{ руб. в год.}$$

## Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о целесообразности использования энергетических методов воздействия на СВ для достижения глубокой их очистки от красителей.

Применение данного метода для доочистки окрашенных растворов на предприятиях текстильной и легкой промышленности является перспективным, так как он позволяет достигать ПДК по красителям при небольшой продолжительности процесса.

Глубина процесса, необходимая продолжительность обработки для достижения ПДК зависят от мощности энергетических воздействий, типа красителей, используемого окислителя. Вместе с тем необходимо более подробное изучение влияния механизма процесса и состава продуктов деструкции при энергохимическом воздействии на окрашенные СВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.740.11.0271)*

## Литература

1. Спицкий С.В. Фотокаталитическое обесцвечивание окрашенных сточных вод / С.В. Спицкий, Л.Я. Терещенко, Р.Ф. Витковская // Экология и промышленность России. 2003. Вып. 8. С. 32 - 34.
2. Yontem Z. Textile industry sectoral study // Country Turkey. Ankara, UNEP, 2002. P. 81
3. Easton J.R. The dye maker's view // Colour in dyehouse effluent. Society of Dyers and Colourists, Nottingham, 1995. P 9-21.
4. Ollgaard H. Et al. Survey of azo-colorants in Denmark: consumption, use, health and environmental aspects, Denmark, 1998. P 10-23.
5. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. Учебник для вузов / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. 704 с.
6. Васильев Г.В. Очистка сточных вод пред-





приятий текстильной промышленности. М.: Легкая индустрия, 1969. 233 с.

7. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Р. Левиной. Л.: Химия, 1976. Т. 2. С. 624.

8. Грушко Л.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах Л.: Химия, 1982. С. 181

9. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. С-Пб.: Крисмас, 1998. 354 с.

10. Королев А.А. НАЗВАНИЕ статьи / А.А. Королев, Е.Н. Агарева // Гигиена и санитария. 1983. Вып. 1. С. 14-16.

11. Пугачев Е.А. Методы и средства защиты окружающей природной среды в легкой промышленности [М.: Легпромбытиздат, 1998. 240 с.

12. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 245 с.

13. Galvez I.B. Solar detoxification // I. B. Galvez, S.M. Rodriguez // Part of the world

**Ключевые слова:**

ультразвуковая  
кавитация,  
обесцвечивание,  
глубокая очистка,  
синергетический  
эффект

solar program 1996–2005. UNESCO, 2001. P. 235.

14. Buxton G.V., Critical review of rate constants for reaction of hydrated electron and hydroxyl radical in aqueous solution / G.V. Buxton, G.L. Greenstock // Y. Phys. Chem. Ref. Acte. 1998. V. 17. P. 513–588.

15. Serpone N. Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz / Serpone N., Terzian R., Hidaka H., Pelizzetti E. // J. Phys. Chem. 1994. N 98. P. 2634–2640.

16. Dahlem O. Use of ultrasound in water treatment / Dahlem O., Demaiffe V., Halloin V. // J. of Wat. Chem. and Techn. 1998. V. 44. N 12. P. 2724 – 2728.

17. Панов А.П. Ультразвуковая очистка прецизионных деталей. М.: Машиностроение, 1984. 87 с.



A. V. Sizov, V. P. Panov

## USAGE OF ENERGY DEPOSITION FOR DEEP POST-TREATMENT OF COLOR SOLUTIONS

**D**ecolouration principles of dye solutions have been analyzed under ultrasonic cavitation and

photochemical influence. Possibility of deep sewage treatment has been shown.

**Key words:** ultrasonic cavitation, decolouration, deep clearing, synergetic effect

# ОБЗОР хроматографических **МЕТОДОВ АНАЛИЗА,** ИСПОЛЬЗУЕМЫХ для определения (контроля) НЕФТЕПРОДУКТОВ в воде

**В работе представлены распространенные на сегодняшний день методы анализа нефтепродуктов, основанные на тонкослойной, высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии. Проанализированы их особенности, достоинства и недостатки. Предложены к рассмотрению новые подходы к идентификации нефтепродуктов в воде, а также определению времени их контакта с водой.**

**В**о многих районах Земного шара нефтяное загрязнение приобрело хронический характер и достигло масштабов, при которых нарушается естественный круговорот веществ и энергии, что подрывает экологическое равновесие и наносит огромный ущерб водным и наземным экосистемам. Нефть и нефтепродукты (НП) являются опасными и распространенными загрязнителями поверхностных и грунтовых вод. Они вызывают изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик среды обитания, нарушают ход естественных процессов [1]. Основными источниками загрязнения воды нефтью и нефтепродуктами являются добыча на шельфе, смыв с берегов, попадание через атмосферу, в результате различных техногенных инцидентов и аварийных ситуаций. Под действием физических, химических и биологических факторов НП, содержащиеся в воде, претерпевают изменения, которые могут привести к образованию более токсичных соединений, чем исходные компоненты НП [2-4].

НП отличаются от многих других загрязнителей окружающей среды тем, что это не индивидуальное вещество, а сложная смесь множества различных соединений, которая не только не имеет определенного состава и постоянно трансформируется, но и зависит от источника происхождения. Поликомпонентный состав как исходных органических

соединений, так и образующихся в процессе их трансформации в природных геосистемах создает определенные трудности в организации мониторинговых наблюдений за уровнем органического загрязнения гидросферы [5]. Поэтому для надежной идентификации НП определение какого-либо одного компонента, как правило, недостаточно и требуется определять множество компонентов и их соотношения.

Большая часть аттестованных и временно допущенных к использованию методик регистрации НП в природных и сточных водах основана на выделении НП из воды, сорбционной очистке экстракта и дальнейшем количественном определении НП с использованием различных методов измерения их содержания. Это методы колоночной хроматографии с гравиметрическим, ИК- и УФ-спектрофотометрическим окончанием, флуоресцентный, газохроматографический [6].

Методики определения НП в воде, основанные на гравиметрии, флуориметрии и ИК-спектрометрии, позволяют получить информацию о суммарном содержании в воде неполярных и малополярных углеводородов нефтяного происхождения, однако с их помощью невозможно установить их состав [7-10].

Задачу определения компонентного состава НП позволяют решить хроматографические методики. По углеводородному составу можно сказать, к каким именно НП (бензин, керосин, дизельное топливо, мазут и т.п.) принадлежит данное загрязнение.

Существует ряд методик, основанных на тонкослойной, высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии.

**А.Р. Холова\***,  
инженер-химик  
центральной химико-  
бактериологической  
лаборатории Центра  
аналитического  
контроля качества  
воды, МУП  
«Уфаводоканал»

**М.Ю. Вожаева,**  
кандидат химических  
наук, начальник  
отдела мониторинга  
органических  
загрязнителей воды  
Центра  
аналитического  
контроля качества  
воды, МУП  
«Уфаводоканал»

**Л.И. Кантор,**  
кандидат технических  
наук, технический  
директор,  
МУП «Уфаводоканал»

\* Адрес для корреспонденции: al-pochta@mail.ru

*Тонкослойная хроматография (ТСХ)* полезна для идентификации масел и смазок в сбросах очистных заводов, в воде водоемов, а также при исследовании тяжелых смазочных масел и топлив.

Пробы воды экстрагируют петролейным эфиром или хлористым метиленом и, после омыления входящих в состав стоков жиров (мешающих определению), экстракт хроматографируют на ТСХ-пластинке, покрытой слоем кизельгура, оксида алюминия или силикагеля. В качестве элюента используют смесь петролейного эфира с ацетоном или этанолом. Для идентификации соединений пробы пластинки облучают УФ-светом при 254 и 350 нм, степень флуоресценции пятен и рассчитанные величины  $R_f$  сравнивают со стандартами [11]. Данный метод не позволяет определить летучие компоненты анализируемой смеси.

Разработана методика для экспрессной хроматографической идентификации сложных смесей НП в природных водах на основе равновесной проточной тонкослойной хроматографии (ПТСХ) [12]. В ПТСХ скорость элюента постоянна. Проба вводится в равновесный поток элюента и происходит «самосканирование» разделяемых компонентов пробы при движении их по слою сорбента в потоке элюента через зону оптического детектирования (ИК-, УФ- и флуориметрическое детектирование). Пробы растворяют в четыреххлористом углероде и анализируют на пластинке Silufol при элюировании смесью гексан-четырёххлористый углерод (96:4). С помощью ПТСХ можно определять не только содержание НП в поверхностных водах, но и их вид (бензин, керосин, дизельное топливо, мазут и т.п.) по относительной интенсивности флуоресценции или поглощения УФ-излучения, что делает возмож-

**И.А. Мельницкий,**  
доктор химических наук, главный специалист по контролю качества воды, МУП «Уфаводоканал»

**Н.В. Труханова,**  
кандидат химических наук, начальник центральной химико-бактериологической лаборатории, МУП «Уфаводоканал»

**Е.А. Кантор,**  
доктор химических наук, профессор, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

ным установить источник загрязнения. ПТСХ позволяет анализировать летучие компоненты смеси, что не возможно при ТСХ. Это делает методику ПТСХ почти такой же информативной, как и газохроматографическое определение НП в воде, когда возможно установление их вида.

Для повышения точности определения углеводов предлагается методика, основанная на одновременном фотометрировании в ИК- и УФ-областях спектра углеводов, выделенных методом ТСХ. Это позволяет учитывать как парафино-нафтеновую, так и ароматическую фракции углеводов независимо от их соотношения в пробе. Метод не требует стандартного образца для построения градуировочного графика, т.к. количество углеводов рассчитывается по формуле, установленной по результатам исследований образцов различных сортов нефти и НП [13]. Достоинством метода ТСХ является высокая чувствительность вследствие меньшей необратимой сорбции, что позволяет получить дополнительную информацию о присутствии в воде окисленных гетероциклических и других соединений, входящих во фракции смол, асфальтов, которые на хроматограмме представлены в виде отдельных зон [14].

*Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)* применяют для группового фракционирования нефтяных фракций. Существует методика полного анализа тяжелых нефтяных остатков, основанная на ВЭЖХ.

Пробу растворяют и наносят на 2 г силикагеля, выпаривают растворитель, помещают силикагель с пробой в предколону, которую присоединяют к аналитической колонке с активированным силикагелем и элюируют



последовательно различными растворителями. Полученные фракции анализируют на хромато-масс-спектрометре. Основным ограничением данного метода является трудность количественного анализа выделенных фракций. Преимущество метода ВЭЖХ при определении НП в воде заключается в том, что при использовании жидкостного хроматографа не надо предварительно отделять полярные соединения [15].

В основе метода ASTM D 5186 лежит суперкритическая флюидная хроматография, позволяющая разделять и проводить групповую идентификацию насыщенных углеводородов, моно- и диароматических соединений, а также следовых количеств полиароматических углеводородов. При попадании в окружающую среду дизельного топлива его присутствие можно обнаружить, установив содержание последних. При этом насыщенные углеводороды и производные бензола регистрируют с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД), а производные нафталинов и полиароматические углеводороды фиксируются УФ-детектором при длине волны 254 нм. [16, 17]. Метод применим для определения свежих загрязнений НП в воде.

Разработана методика определения следов НП, измененных в результате испарения и биodeградации, на основе нормально-фазовой ВЭЖХ. Методика основана на хроматографическом определении компонентного состава алкиларенов, который является специфичным для каждого вида НП. Детектирование ведут в УФ-области спектра на пяти длинах волн (210, 220, 230, 240, 254 нм). В качестве элюента применяют гексан. Колонки термически активируют при температуре 120-160 °С, в течение 20-45 мин. В условиях нормально-фазовой ВЭЖХ с термоактивированным сорбентом НП элюируются группами в виде неразделенных мультиплетов. Моноциклические арены обладают наибольшей интен-

сивностью при длине волны 210-212 нм. Мультиплет при 220 и 230 нм соответствует бициклическим аренам, а трициклические арены обладают наибольшим поглощением при 254 нм.

Использование этого метода предъявляет высокие требования к чистоте элюента и анализируемых образцов. Метод позволяет не только установить факт присутствия следов НП и определить их структурно-групповой состав, но и идентифицировать отдельные компоненты НП, а также установить вид НП, подвергшегося изменениям в результате действия на него окружающей среды [18].

Международный стандарт ИСО 9377-2:2000 «Определение индекса жидких нефтепродуктов в воде» основан на анализе НП в воде с использованием жидкостной экстракции и *газовой хроматографии*. Количественное определение НП данным методом связано с большими ошибками за счет потери летучих компонентов НП при пробоподготовке. Качественное определение возможно только при свежих загрязнениях воды НП [19].

Известен газохроматографический метод с использованием предварительной очистки экстракта с помощью колоночной хроматографии, который является более чувствительным благодаря удалению мешающих примесей из экстракта [14]. Образец подкисляют, дважды экстрагируют *n*-гексаном в течение 5 мин. Экстракт пропускают через колонку с оксидом алюминия, осушают сульфатом натрия и удаляют избыток растворителя упариванием в фарфоровой чашке при комнатной температуре до объема 1 мл. Аликвотную часть сконцентрированного экстракта (40 мкл) вводят микрошприцем в испаритель газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводят на колонке из нержавеющей стали, заполненной насадкой, содержащей 3% Дексила 300 GC на хромосорбе WAW.

Идентификацию углеводородов нефти осуществляют методом «отпечатков пальцев», сравнивая полученную хроматограмму с хроматографическими спектрами НП различных видов, полученных в идентичных условиях. Количественное определение суммарного содержания НП проводится путем абсолютной калибровки используемого пламенно-ионизационного детектора смесью углеводородов известного состава [20]. Метод позволяет установить фракционный состав НП по виду хроматограмм. Метод применим для определения свежих загрязнений НП в воде.





В работе [21] описан способ обнаружения, хроматографической идентификации и определения нефтепродуктов в природных и минеральных водах на уровне их предельно-допустимых концентраций (ПДК) – 0.1 мг/дм<sup>3</sup> [22]. Анализ включает экстракционное выделение углеводородов из воды, сорбционную очистку экстракта, люминисцентное обнаружение, идентификацию и количественное определение НП газохроматографическим методом. В качестве внутреннего стандарта используют додекан, который вводят непосредственно в анализируемую пробу перед концентрированием. Предлагаемый подход позволяет надежно обнаружить и количественно определить НП в водных средах при концентрациях на уровне 0.5-10 ПДК (0.05-1.0 мг/дм<sup>3</sup>). Метод применим для установления сортовой принадлежности (фракционного состава) НП по внешнему виду хроматограмм (метод «отпечатков пальцев») в том случае, если диспергированная часть НП в воде близка по составу к исходной, что возможно только при свежих загрязнениях, когда НП не подвержены деградации.

В лаборатории хроматографических методов анализа ГУП «ЦИКВ» разработана методика определения НП, которая позволяет проводить измерение содержания НП в диапазоне от 0,02 до 0,4 мг/дм<sup>3</sup>, при этом предел обнаружения составляет 0,005 мг/дм<sup>3</sup>. Измерение основано на однократной экстракции НП из пробы воды четыреххлористым углеродом с последующей очисткой полученного экстракта силикагелем. Последующая отгонка не проводится. Хроматографический анализ экстракта осуществляется с использованием метода капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием с прямым вводом в капиллярную колонку. Градуировка осуществляется по процедуре проведения анализа с использованием дизельного топлива, в качестве стандарта [23].

Научно-исследовательским институтом питания РАМН разработана методика анализа следовых количеств НП в воде без предварительного фракционирования смеси. Подготовка проб включает двукратную экстракцию углеводородов из проб воды объемом 5 л петролейным эфиром. Экстракт обезвоживают сульфатом натрия и упаривают до объема 0.5-2.0 мл. Дальнейший анализ проводят на хромато-масс-спектрометре при энергии ионизации 70 эВ. Хроматографическое разделение проводят на кварцевой капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54. Количественный анализ проводят по методу внутреннего стандарта с использованием н-тетрадекана, н-тетракозана, октаде-

**Ключевые слова:**

нефтепродукты,  
методы определения  
нефтепродуктов,  
реперные  
соединения,  
идентификация  
нефтепродуктов,  
время контакта  
нефтепродуктов  
с водой

цилбензола, диметилнафталина и фенантрена. Методика позволяет получить данные о групповом и гомологическом составе проб и оценить количественно содержание основных групп насыщенных и ароматических соединений, входящих в состав НП [24].

В работе [25] предлагается простой и быстрый метод идентификации источника пролитой нефти с использованием двух типов «электронного носа», действующих на основе разных принципов. Для прямого многокомпонентного анализа рекомендованы многосенсорные устройства, что позволяет на основании графического изображения установить источник, а быстрый по времени хромато-масс-спектральный анализ – состав образца. Поскольку в работе речь идет о многокомпонентных смесях соединений разной природы и химических свойств, то полученные результаты вряд ли будут однозначными и применимыми к любому виду НП.

При определении качества питьевой воды помимо определения суммарного содержания НП необходимо проводить анализ содержания ароматических углеводородов, у которых уровни ПДК очень низки. В [17] подробно описаны зарубежные и отечественные методики определения углеводородов, входящих в состав НП.

К указанной группе методов можно отнести метод количественного определения летучих ароматических углеводородов (ЛАУ) в воде путем хроматографического анализа воды с предварительным парофазным концентрированием (динамическим или статическим методом) летучих органических примесей с последующим хроматографическим разделением полученного концентрата на капиллярных колонках с полярной неподвижной жидкой фазой и пламенно-ионизационным детектированием [26]. Метод позволяет определять индивидуальные компоненты бензинов – бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол и др. ЛАУ, растворимые в воде.

Согласно методикам, разработанным МУП «Уфаводоканал» [27, 28], разделение компонентов ЛАУ и углеводородов С6–С9 осуществляется на колонках с высокополярными неподвижными жидкими фазами и применением динамического и статического методов концентрирования летучих примесей из воды. Применение капиллярной колонки с полярной неподвижной фазой, позволяет отделить ЛАУ от менее полярных соединений с температурой кипения от 60 0С до 170 0С. Методики выполнения измерений позволяют определять содержание ароматических углеводородов С6–С9 в диапазоне концентраций 0.001-0.75 мг/дм<sup>3</sup> в статическом [27] и 0.001-1.5 мг/дм<sup>3</sup> в дина-



мическом режиме [28]. Ошибка определения не превышает 30 % для всех определяемых соединений.

Методика, описанная в [29], позволяет определить изопропилбензол, стирол и  $\alpha$ -метилстирол. Определение основано на извлечении изопропилбензола, стирола и  $\alpha$ -метилстирола из воды с последующим газохроматографическим анализом на приборе с пламенно-ионизационным детектором. Пробу экстрагируют трижды диэтиловым эфиром. Экстракт осушают сульфатом натрия и перегоняют при температуре 40 °С под вакуумом до объема 2 мл. В испаритель хроматографа вводят 1-3 мкл экстракта. На хроматограмме измеряют площади пиков определяемых соединений и рассчитывают их концентрации по градуировочному графику.

Существует метод определения содержания бензинов в воде путем определения относительного содержания в воде характерных для бензинов ароматических углеводородов (реперов). В предлагаемом способе определения бензинов в воде в качестве индикаторных соединений выбраны *m*- и *p*-этилтолуол, 1,3,5-триметилбензол (1,3,5-ТМБ), *o*-этилтолуол, 1,2,4-триметилбензол (1,2,4-ТМБ). Найдено, что отношение концентраций указанных соединений к концентрации 1,2,4-ТМБ является величиной постоянной в течение длительного контакта бензина с водой, и практически одинаково для всех бензинов, что позволяет провести идентификацию загрязнения [30]. Метод основан на определении в воде летучих компонентов, к которым относятся бензины, с предварительным концентрированием путем перевода их в паровую фазу динамическим методом и дальнейшим газохроматографическим анализом. Метод пригоден для определения как свежих, так и деградированных загрязнений воды бензинами, но не применим для определения средне- и тяжелолетучих фракций НП.

В другом изобретении [31] авторами предложен способ расчета времени контакта бензина с водой, который производится по заранее выявленной зависимости отношения концентраций (откликов) реперов от времени пребывания бензина в воде. В работе предлагается находить содержание наиболее характерных и постоянно присутствующих в бензинах ароматических углеводородов (реперов) и определять отношения концентрации наиболее летучего компонента к концентрации наименее летучего. В качестве реперов выбраны толуол и 1,2,4-триметилбензол (1,2,4-ТМБ).

Предложен аналогичный подход для идентификации другого товарного продукта в воде – дизельного топлива (ДТ), где в качестве реперов выбраны децилбензол, изо-ундецилбензол, тридецилбензол, тетрадецилбензол, пентадецилбензол. Наличие ДТ в воде определяется постоянством отношений выбранных реперов. Отношения концентраций (откликов) реперных соединений остаются практически постоянными в течение длительного времени при разных степенях загрязненности воды [32].

Для определения времени контакта ДТ с водой предлагается использовать в качестве реперов тридекан и 1-метилнафталин (1-МеНафталин). Изменение концентрации тридекана в воде за счет биохимической деструкции происходит достаточно быстро по сравнению с 1-метилнафталином, т.к алканы более доступны для микробиологического окисления, чем ароматические углеводороды. Найдена зависимость отношения Стридекан/С1-МеНафталин от времени пребывания ДТ в воде, которая определяется уравнением:  $x=ay-b$  ( $x=0,42y-1,8$ ), где  $y=Стридекан/С1-МеНафталин$ ;  $x$  – время контакта дизельного топлива с водой;  $a$ ,  $b$  – коэффициенты уравнения, требующие корректировки при изменении погодных условий. А если эта река с известной скоростью течения, можно определить и удаленность источника загрязнения [33].

## Заключение

Таким образом, в работе представлены распространенные на сегодняшний день методы анализа НП, рассмотрены их достоинства и недостатки при анализе воды, а также представлены новые подходы, позволяющие определять загрязненность воды различными видами НП, независимо от степени деградации последних и определять время контакта их с водой.

## Литература

1. Котелевцев С.В. Нефтяные загрязнения: контроль и реабилитация экосистем / С.В. Котелевцев, А.П. Садчиков. Учебно-методическое пособие. М.: ФИАН, 2003. 194 с.
2. Новиков Ю.В. Методы определения вредных веществ в воде водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. М.: Медицина, 1981. С. 325-336.
3. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты. НПО "Мир и Семья", 2003. 904 с.
4. Суржко Л.Ф. Утилизация нефти в почве и воде микробными клетками / Л.Ф. Суржко, З.И. Финкельштейн, Б.П. Баскунов, М.И. Янкевич, В.И. Яковлев, Л.А. Головлева // Микробиология. 1995. Т. 64, № 3. С. 393-398.
5. Бачурин Б.А. Идентификация нефтяной составляющей органического загрязнения гидросферы // Водные ресурсы, геологическая среда и полезные ископаемые Южного Урала. Оренбург: ОГУ. 2000. С. 143-153.
6. РД 52.18595-96. Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды. М., 1996.; Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. С.-Пб., 1998. С. 327-373.
7. ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов // Государственный контроль качества воды. М., 2003. С. 559-574.
8. ПНДФ 14.1:7.116-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. М., 1997.
9. Голубева М.Т. Спектрофотометрическое определение нефти и нефтепродуктов в воде. Санитарно-химический контроль в области охраны водоемов. М.: Медицина, 1964. С. 142-146.
10. Пат. 2152613 Рос. Федерация. Способ обнаружения нефтепродуктов в водных растворах / Саксонов М.Н., Балаян А.Э., Стом Д.И. № 96114221/04. Заявл. 12.07.1996. Опубл. 10.07.2000. Бюл № 19. С. 544.
11. Никанорова М.Н. Хроматографическая идентификация следов НП в природных водах с использованием полимерных и кремнеземных носителей. Автореф. дис. ... к-та хим. наук. С.-Пб., 1997. 20 с.
12. Воронцов А.М. Проточная тонкослойная хроматография (ПТСХ) в анализе экотоксикантов. Особенности метода и критерии оценки результатов // Журнал экологической химии. 1993. № 1. С. 33-43.
13. Павленко Л.Ф. Бесстандартный метод определения нефтепродуктов на основе

измерения поглощения в ИК- и УФ-областях спектра / Л.Ф. Павленко, Н.В. Дейниченко, Н.С. Анохина, Т.Л. Клименко, А.А. Кленкин // Тезисы докл. Всероссийской конференция по аналитической химии, посвященной 100-летию со дня рождения академика И.П. Алимарина, «Аналитика России», Москва, 2004.: С. 329.

14. Унифицированные методы исследования качества вод. М.: СЭВ, 1987. Ч. 1. С. 550-556.
15. Бродский Е.С. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды / Е.С. Бродский, С.А. Савчук // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 12. С. 1238-1251.
16. Другов Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы / Ю.С. Другов, А.А. Родин С.-Пб.: ТЕЗА, 1999. С. 624.
17. Другов Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство/ Ю.С. Другов, А.А. Родин. С.-Пб.: Анатолия, 2000. 250 с.
18. Колычев И.А. ВЭЖХ определение следов нефтепродуктов, измененных в результате испарения и биодegradации / И.А. Колычев, З.А. Темердашев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 11. С. 3-7.
19. ИСО 9377-2:2000. Определение индекса жидких нефтепродуктов в воде // Питьевая вода. 2001. №5. С. 17 – 21.
20. МВИ-05-94. Методика выполнения измерений содержаний НП в природных и сточных водах газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором. М.: 1994. Система сертификации ГОСТ Р. Центр сертификации воды и метрологического обеспечения экологического мониторинга – АО ЦСБ (аттестат аккредитации № РОСС. RU 0001. 21. ПВ 01.
21. Коренман Я.И. Хроматографическое определение нефтепродуктов в природных и минеральных водах / Я.И. Коренман,





К.И. Жилинская, В.Н. Фокин // Химия и технология воды. 2005. Т. 27, № 2. С. 163-172.

22. СанПин 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002.

23. Самонина О.И. Хроматографический метод определения нефтепродуктов в водах // Рабочие материалы шестого ежегодного научно-практического семинара по проблемам аналитического контроля качества вод. С-Пб., 2001. С. 15-16.

24. Медведев Ф.А. Хромато-масс-спектрометрический анализ нефтяных загрязнений воды и гидробионтов / Ф.А. Медведев, Л.Ш. Воробьева, О.Н. Чернышева // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 11. С. 1181-1185.

25. Tzing S.H. Простой и быстрый метод идентификации источника пролитой нефти с использованием «электронного носа» / Tzing S. H., Chang J.Y., Ghule A., Chang J.J., Lo B., Ling Y.C. // Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Hsinchu 300, Taiwan. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003. V.17, № 16. P. 1873-1880.

26. Гагарина Л.Н. Газохроматографическое определение микроконцентраций летучих органических соединений в воде / Л.Н. Гагарина, Л.Г. Цыпышева, Л.И. Кантор // Водоснабжение и санитарная техника. 2004. № 4. С. 22-24.

27. РБ АП-73/2004. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих ароматических углеводородов в питьевой воде, воде водоемов и водоемисточников методом газожидкостной хроматографии с автоматизированной пробоподготовкой в динамическом режиме. Уфаводоканал. 2004.

28. РБ АП-49/2004. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих ароматических углеводородов в питьевой воде, воде водоемов и водоемисточников методом хроматографического анализа равновесного пара. Уфаводоканал. 2004.

29. Дмитриев М.Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, Н.А. Пинигина. М.: Химия. 1989. С. 220-303.

30. Пат. 2331874 Рос. Федерация. Способ определения загрязнения воды бензинами / Кантор Л.И., Гордиенко В.С., Цыпышева Л.Г., Гагарина Л.Н., Вожаева М.Ю., Мельницкий И.А., Труханова Н.В.: № 2006112756/28. Заявл. 17.04.2006. Опубл. 20.08.2008. Бюл. № 23, 5 с.

31. Пат. 2324930 Рос. Федерация. Способ определения времени контакта бензинов с водой / Гордиенко В.С., Кантор Л.И., Цыпышева Л.Г., Гагарина Л.Н., Вожаева М.Ю., Мельницкий И.А., Труханова Н.В.: № 2006128560/04. Заявл. 04.08.2006. Опубл. 20.05.2008. Бюл. № 14, 4 с.

32. Холова А.Р. Экстракционно-хромато-масс-спектрометрическое определение нефтепродуктов в водных средах / А.Р. Холова, М.Ю. Вожаева, Л.И. Кантор, И.А. Мельницкий, Н.В. Труханова, Е.А. Кантор // Тез. докл. IV международной конференции «Экстракция органических соединений», Воронеж. 2010. С. 302.

33. Пат. 2395803 Рос. Федерация. Способ определения времени контакта дизельных топлив с водой / Гордиенко В.С., Кантор Л.И., Холова А.Р., Вожаева М.Ю., Мельницкий И.А., Труханова Н.В.: № 2009119998/20; Заявл. 26.05.2009. Опубл. 27.07.2010. Бюл. № 21. 6 с.



A.R. Hohlova, M.Yu. Vozhdaeva, L.I. Kantor, I.A. Melnitskiy, N.V. Trukhanova

## CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS FOR OIL PRODUCT CONTROL

**W**idely-applied methods of oil product analysis such as thin layer chromatography, high performance liquid/vapor chromatography have been presented in the paper. Their peculiarities strong

and weak points have been discussed. New identification approaches of oil products in water with their contact time determination have been examined.

**Key words:** oil products, oil product analysis method, bench mark substances, oil product identification, contact time of oil products with water





# БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ мониторинг **ЭКОТОКСИКАНТОВ** (ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЛЮМИНОМЕТРИЯ)

**Разработаны технологии биолюминесцентного анализа токсинов с использованием свободных фотобактерий и иммобилизованных в криогеле поливинилового спирта.**

**В силу высокой чувствительности, быстрого действия и стабильности люминесцентные биосенсоры перспективны для экспресс-мониторинга тяжелых металлов, алифатических и ароматических ксенобиотиков и других токсичных агентов в режиме реального времени в водных акваториях и промышленных стоках, а также для использования в контроле за процессами биотрансформации и деградации токсинов.**



## Введение

Современная стратегия люминесцентного биомониторинга окружающей среды основывается на определении общей токсичности образца (по уровню тушения свечения биосенсора на природных штаммах фотобактерий) и специфической генотоксичности (по активации свечения мутантов или генинженерных штаммов, со встроенным комплексом сенсорных и люминесцентных генов).

Широта практического применения фотобактерий в биомониторинге среды связана с чувствительностью биолюминесцентной реакции клеток к широкому спектру токсинов с цитотоксичным и (или) генотоксичным действием. Интенсивность свечения природного или генинженерного объекта служит количественным индикатором общей или специфичной токсичности образца. Эмиссионный ответ для широкого круга токсинов хорошо коррелирует с реакцией стандартных биотестов на рыбах, ракообразных, простейших — величина 50 %-ного тушения свечения (EC50) коррелирует с величиной LD50, с коэффициентами корреляции 0,8–0,95 [1, 2].

В качестве люминесцентных биосенсоров используются как свободные, так и иммобили-

**В.В. Куц,**  
ассистент  
биологического  
факультета,  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова  
(МГУ  
им. М.В. Ломоносова)

**К.А. Аленина,**  
научный сотрудник  
биологического  
факультета,  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова  
(МГУ  
им. М.В. Ломоносова)

лизованные клетки. Реализован коммерческий выпуск тест-систем «Microtox» (Azur Environmental), Toxalert (Merck) на основе бактерий *Photobacterium phosphoreum* [1], а также «Mutatox» [3], «Vitatox» [4] на основе *Vibrio fischeri* и др. Разработаны процедуры получения лиофилизированных и иммобилизованных клеток разных видов фотобактерий, а также технологические операции применения этих препаратов для дискретного и непрерывного биомониторинга экотоксикантов [5–7]. Значительная часть работ последних лет проведена на luxCDABE-маркированных штаммах *E. coli* и других видах бактерий в целях специфической детекции стрессовых состояний, ДНК повреждающих и мембранотропных агентов органической и неорганической природы [3, 5, 8, 9].

## Результаты и их обсуждение

**Т**ехнология люминесцентного биомониторинга

Система биотестирования в техническом плане представляет собой комбинированный комплекс, состоящий из бактериального излучателя света и фотодетекторного преобразователя светового сигнала.

Светоизлучающие объекты:

- ◆ Природные светящиеся бактерии *P. phosphoreum*, *Vibrio harveyi*, *V. fischeri* и др.;
- ◆ Специфические мутанты *V. harveyi* и *V. fischeri*;
- ◆ Рекомбинантные штаммы многих видов бактерий с клонированными генами люциферазы.

На *рис. 1* показаны светящиеся бактерии в лабораторной культуре.

На клеточном уровне люминесцентный биосенсор включает в себя:

- сенсорный элемент (S);
- репортерный элемент (R).

Сенсорный элемент — структурные элементы клетки, отвечающие за взаимодействие с токсикантом. В природных штаммах, используемых для оценки интегральной (неспецифической) токсичности, сенсорными элементами являются плазматическая мембрана, цепи энергетического метаболизма, экспонированные в периплазму и внутриклеточные структурные компоненты и др., прямо или косвенно связанные с люминесцентной системой. Реакция биосенсора — тушение свечения.

В мутантных и рекомбинантных штаммах сенсорными элементами являются промото-

**О.В. Сенько**,  
научный сотрудник  
химического  
факультета,  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова  
(МГУ  
им. М.В. Ломоносова)

**Е.Н. Ефременко**,  
доктор биологических  
наук, заведующий  
лабораторией  
химического  
факультета,  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова  
(МГУ  
им. М.В. Ломоносова)

**А.Д. Исмаилов\***,  
доктор биологических  
наук, ведущий  
научный сотрудник  
биологического  
факультета,  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова  
(МГУ  
им. М.В. Ломоносова)

ры специфически экспрессируемых генов защиты от органических ксенобиотиков, тяжелых металлов, мутагенов, в т.ч. ДНК-повреждающих агентов, мембранотропных веществ, ингибиторов ферментов биосинтеза липидов, транспортных белков, белков теплового и окислительного стресса. Реакция биосенсора на химические пускатели — активация свечения.

Репортерный элемент природных фотобактерий композиционно состоит из 5 генов биолюминесцентного оперона — luxCDABE и регуляторных генов luxI и luxR; репортерным элементом генинженерных штаммов является безпромоторный транспазон luxCDABE. Генинженерный биосенсор обычно конструируется в виде единой структуры, состоящей из двух сцепленных генетических элементов с общим промотором — специфического сенсорного, отвечающего за реакцию на химические агенты, и индикаторного — люминесцентного.

Трансформация химической энергии в световой сигнал всеми типами биосенсоров осуществляется на уровне, доступном для экспрессных и количественных измерений стандартными фотодетекторами.

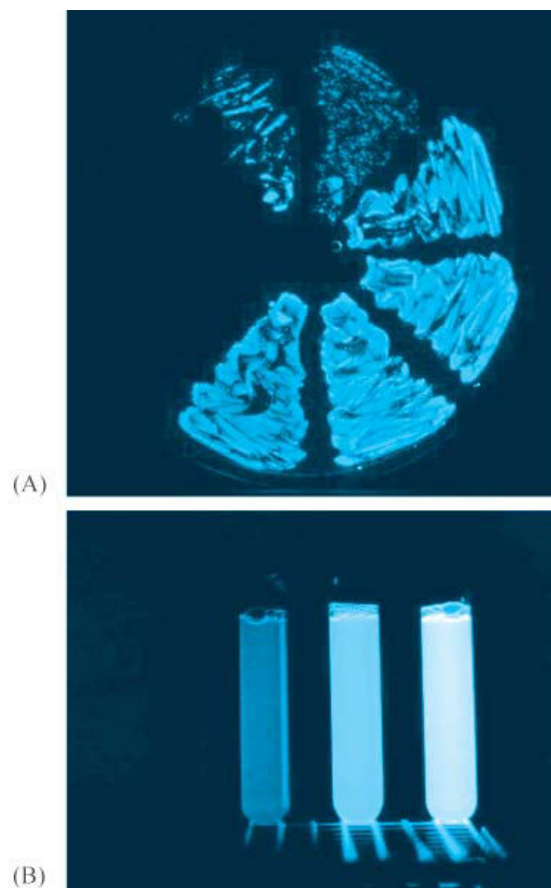
Оптический детекторный элемент (D) — фотоэлектронные умножители или фотодиоды со спектральной областью чувствительности 400–700 нм.

Таким образом, система биомониторинга (SRD) основывается на двух последовательных преобразователях энергии - химического, трансформирующего химическую энергию в световую, и фотоэлектронного, преобразующего световой поток в электрический сигнал.

#### *Интегральная биодетекция токсинов*

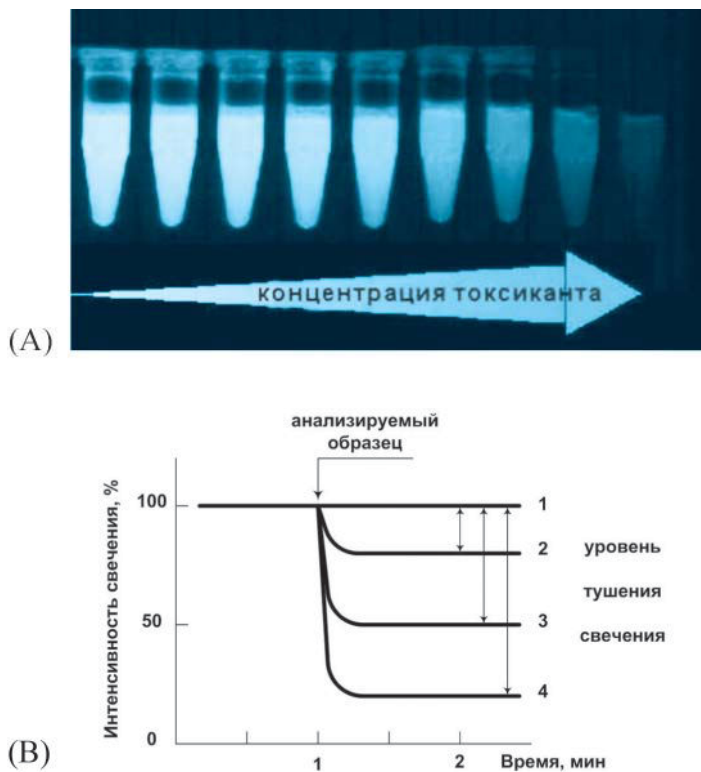
В оценке неспецифической токсичности пробы критерием токсичности служит уровень тушения биолюминесценции. На *рис. 2* показана визуальная картина ингибирования биолюминесценции возрастающими концентрациями токсиканта и определение степени токсичности образца.

В результате проведенных нами и в других лабораториях исследований [1, 7, 10] оптимизированы технологии получения и условия хранения препаратов с высокостабильной эмиссией, разработаны оригинальные методики практического применения тест-системы для биомониторинга воды. Биолюминесцентный анализ различных классов токсинов успешно реализован с



**Рис. 1.** Светящиеся бактерии *P. phosphoreum* в лабораторной культуре на твердой (А) и в жидкой (Б) средах.

\* Адрес для корреспонденции: [anvaris@list.ru](mailto:anvaris@list.ru)



**Рис. 2.** (А) Принцип билюминесцентного тестирования токсичности. (Б). Определение степени токсичности образца. Индикатор степени загрязненности — уровень тушения свечения фотобактерий: 1. Образец не токсичен (нет тушения свечения); 2. Образец малотоксичен (тушение свечения  $\leq 20\%$ ); 3. Образец токсичен (тушение свечения  $\sim 50\%$ ); 4. Образец сильно токсичен (тушение свечения  $\geq 80\%$ ).

использованием в качестве биосенсоров свободных клеток *P. phosphoreum*, *V. harveyi*, *V. fischeri*. В табл. 1 представлены значения полумаксимального ингибирования свечения (EC50) фотобактерий выборочными группами токсинов.

#### Специфическая биодетекция токсинов

В системах специфической детекции токсинов на генинженерных штаммах (*E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *Ps. putida*, *Ps. fluorescence* и др. в свободной или иммобилизованной форме) реализуется обратный принцип — величина активации свечения при включении специфических генов-мишеней, сцепленных с Lux CDABE опероном [3–6, 8]. Индукция билюминесцентного ответа lux-рекомбинантных клеток на ионы Zn, Hg, пентахлорфенол и ряд других токсикантов наблюдается в течение 1–2 ч. Основная сложность применения lux-маркированных бактерий связана с технологией конструирования генинженерного биосенсора. Кроме того, не исключается возможность неспецифического взаимодействия токсичного агента с альтернативными биологическими мишенями клетки.

#### Иммобилизованные фотобактериальные биосенсоры

Иммобилизация фотобактерий позволяет повысить стабильность биосенсора при хранении и длительность его применения. В качестве носителей для получения иммобилизованных фотобиосенсоров используются как природные, так и синтетические гель формирующие агенты. Определяющими критериями при выборе матрицы и технологии иммобилизации являются интенсивность и стабильность люминесцентной реакции клеток в носителе [5, 6, 10]. В задачах по созданию билюминесцентных токсикологических биосенсоров для дискретного и непрерывного мониторинга токсикантов наибольшее распространение получили  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ -альгинатные гели [11, 12]. Альгинатные биосенсоры формируются в виде пленок или гранул, которые используются в процедурах биотестирования как в изолированном виде, так и закрепленными непосредственно на поверхности фотодетектора.

Перспективны для практического применения комбинированные системы: «биосенсор — фотопроводник-фотодетектор» с нанесенными на торцы оптоволоконных нитей Са-альгинатного геля с lux-сенсорными клетками [13].

Наряду с указанными гель-формирующими агентами в иммобилизации микроорганизмов успешно применяются криогели поливинилового спирта (ПВС) [14]. Криогели ПВС обладают рядом структурных и физико-химических свойств, имеющих существенное значение для создания люминесцентных биосенсоров.

Гетерофазность структуры матрикса, формирующаяся в ходе процедуры замораживания/оттаивания, оптимальна для стабилизации клеток. Наличие макропор (0,1–1 мкм) снимает диффузионные ограничения «эластичной» структуры для субстратов и молекул токсинов самой различной химической природы. Особое значение для практического применения имеет термостабильность гелей. Физические характеристики сформированных ПВС-криогелей устойчивы в широком диапазоне положительных температур, вплоть до 70–80 °С, что позволяет с высокой эффективностью реализовать работу биореактора в разных температурных режимах. Физико-химические параметры матрикса незначительно зависят от химического состава среды формирования геля, в частности солевого состава, который имеет принципиальное значение для морских фотобактерий. Дополнительным преимуществом ПВС-криогелей является высокая

**Таблица 1**

Величины полумаксимального тушения свечения (EC<sub>50</sub>) свободных клеток *P. phosphoreum* токсинами за 15 мин анализа

Название	Формула	EC <sub>50</sub> = LD <sub>50</sub> мг/л, 15 мин
<b>Тяжелые металлы</b>		
Цинк	Zn <sup>2+</sup>	1,0
Медь	Cu <sup>2+</sup>	0,05,0
Ртуть	Hg <sup>2+</sup>	0,02
Кадмий	Cd <sup>2+</sup>	5,0
Свинец	Pb <sup>2+</sup>	1,0
<b>Анилины</b>		
Пентахлороанилин	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> N	12,0
2,3,4-трихлоранилин	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> N	2,0
3,4-дихлоранилин	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N	0,4
2-хлоранилин	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN	16,0
Анилин	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	64,0
<b>Хлорфенолы</b>		
2,3,4,5-тетрахлорфенол	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	0,3
2,3,4-трихлорфенол	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	1,8
2,3-дихлорфенол	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	4,0
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	22,0
Пентахлорфенол	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O	0,05
<b>Хлорбензолы</b>		
2,4,6-трихлорнитробензол	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,7
2,4,6-дихлорнитробензол	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1,0
2-хлорнитробензол	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub>	4,0
<b>Пестициды</b>		
Диурон	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	16,0
Малатион	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	3,0
Карбарил	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	2,01
Диазинол	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	1,7
DDT	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	7,0
Кельган	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> O	0,4

устойчивость к биоповреждениям микроорганизмами и грибами. Принципиально, что криогель ПВС нетоксичен по отношению к включенным микроорганизмам.

Иммобилизация в ПВС-криогеле клеток *V. fischeri* и генинженерного штамма *Pseudomonas putida* со встроенным lux-опероном из *Photobacterium luminescens* успешно реализована для биодетекции фенольных токсинов в промышленных отходах [15].

Нами [16] разработаны технология получения высокостабильных биосенсоров и аналитические операции применения иммобилизованных в криогеле ПВС фотобактерий для дискретного и непрерывного биомонито-

ринга экотоксикантов в режиме реального времени. В основе технологических процедур заложены следующие предпосылки.

Интенсивность и длительность свечения, в первую очередь, определяется специфическими природными свойствами вида и штамма фотобактерий. Наиболее критичным элементом люминесцентной реакции клетки является пул восстановленного флавина (субстрата люциферазы), который зависит как от активности дегидрогеназно-редуктазных ферментных комплексов начального участка дыхательной цепи, так и от уровня темновых утечек на пути переноса электронов на люциферазу. Наряду с физиологическими элементами люминесцентная активность контролируется физико-химическими параметрами (рН, температура, солевой состав). В рамках вышеизложенных критериев проведен скрининг различных штаммов фотобактерий и оптимизированы физико-химические условия применения аналитических препаратов для дискретного и непрерывного биомониторинга водных экотоксикантов. На рис. 3 представлены гранулы криогеля ПВС с иммобилизованными светящимися бактериями после процедуры замораживания/оттаивания.

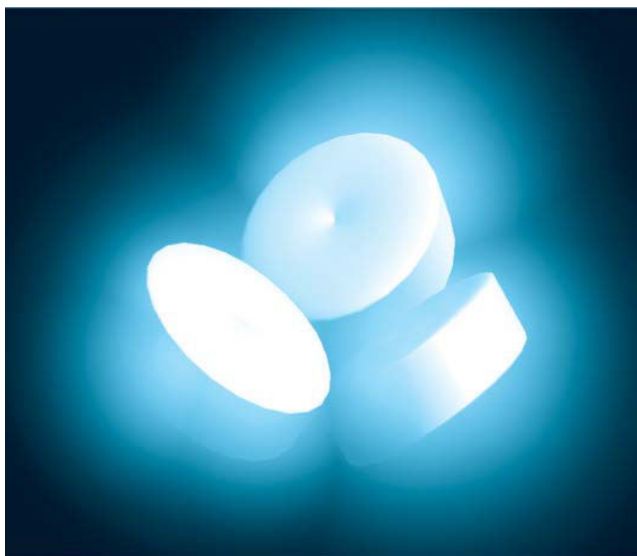
При хранении при -80 °С биолюминесцентная активность гранул не изменялась в течение 2-летнего периода наблюдения. Люминесцентная активность иммобилизованных клеток при хранении в среде культивирования при 4 °С детектировалась по прошествии 1 месяца. Длительность применения индивидуального препарата при 10–15 °С была до 2 дней. Принципиально, что скорость затухания свечения свободных клеток существенно выше скорости затухания иммобилизованных. На рис. 4 показана временная зависимость свечения свободных и иммобилизованных клеток *P. phosphoreum* [17].

Таким образом, иммобилизованные в ПВС-криогеле клетки характеризуются не только высоким уровнем эмиссии, но и повышенной стабильностью люминесцентной активности клетки.

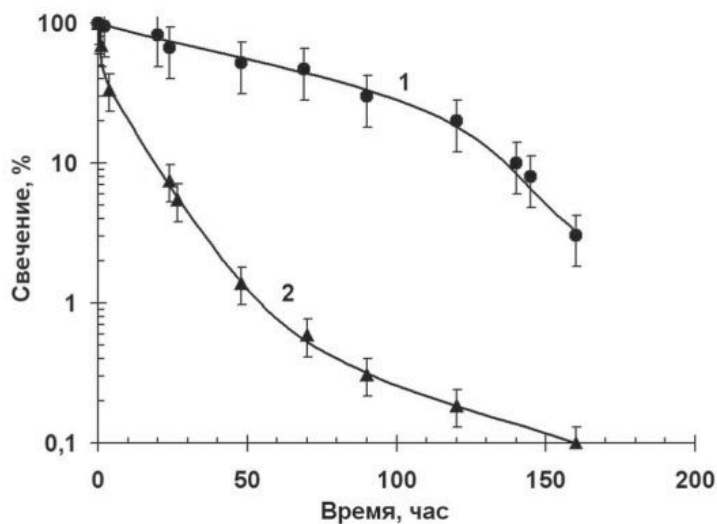
*Дискретный анализ тяжелых металлов, хлорфенолов и пестицидов с использованием иммобилизованных в криогель ПВС клеток P. phosphoreum*

Проведен сравнительный анализ кинетики ингибирования иммобилизованных в ПВС-криогеле клеток различными классами токсинов. Подобраны оптимальные физические и геометрические параметры биосенсора с минимальными ограничениями для диффузии токсинов. Установлено, что пороговая

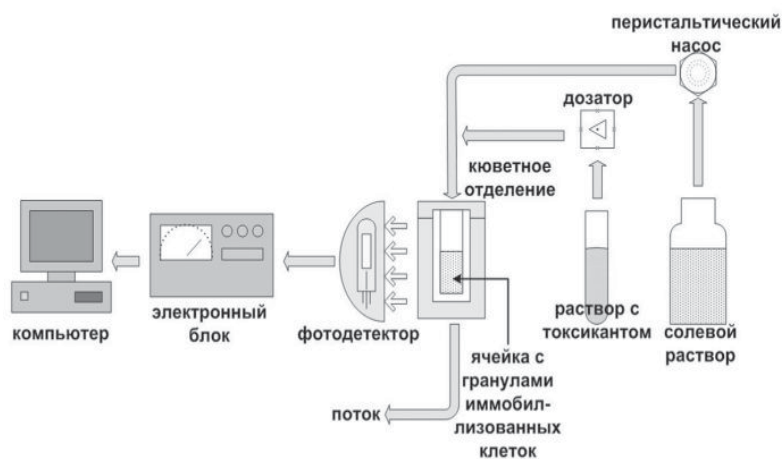




**Рис. 3.** Люминесцирующие гранулы с иммобилизованными в криогеле ПВС бактериями *P. phosphoreum* шт. 331 ККМ МГУ.



**Рис. 4.** Временная зависимость свечения свободных и иммобилизованных клеток *P. phosphoreum* шт. 331 КМ МГУ при 4 °С. 1 – иммобилизованные клетки; 2 – свободные клетки. Среда инкубации - 2,5 % NaCl.



**Рис. 5.** Схема непрерывного мониторинга токсинов.

чувствительность свободных и иммобилизованных клеток к выбранным тушителям свечения (тяжелые металлы, хлорфенолы, алифатические и ароматические углеводороды, пестициды и гербициды) приблизительно одинакова и в целом соответствует литературным данным [1, 10, 16].

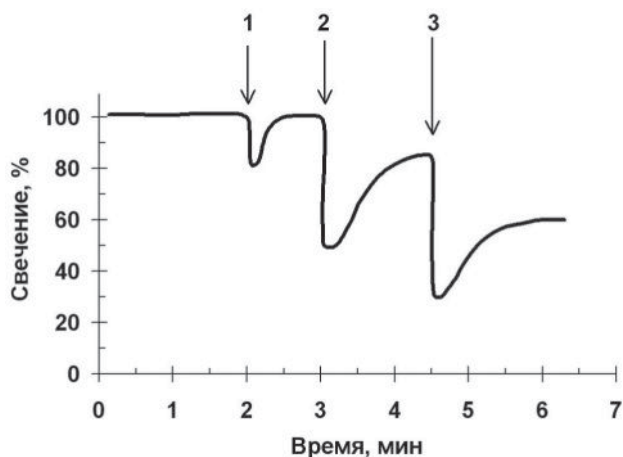
#### Система мониторинга в потоке

В последнее время опубликован ряд работ по биолюминесцентному мониторингу токсикантов в потоке, в частности [5, 6, 12]. Непрерывный биолюминесцентный мониторинг токсикантов успешно реализован нами на биосенсорах на основе ПВС-иммобилизованных психрофильных штаммов *P. phosphoreum*, обладающих длительной (свыше 100 ч в глубинной культуре) и интенсивной (105 кв./с.кл.) люминесценцией [17]. Измерения проводили в специально сконструированной камере с проточной кюветой. Аппаратурное обеспечение включало, наряду со светорегистрирующим блоком, систему протока среды (2 % NaCl или морская вода, перистальтический насос) и систему инъекции пробы (токсикант в маточном растворе, дозатор). Температура проточной среды поддерживалась на постоянном уровне охлаждающим термостатом. Условия протока оптимизированы на основе анализа времени тушения свечения минимальными концентрациями токсикантов, скорость протока поддерживалась ниже скорости тушения свечения. Скорость протока 0,5 мл/мин, время запаздывания инжектируемой пробы объемом 100 мкл 2–5 с, объем реактора 1,5 мл, 1 сферическая гранула.

Схема системы непрерывного мониторинга с термостатированием представлена на рис. 5. Установлено, что в режиме протока эмиссионная активность стабильна в течение суток при температуре раствора 10–20 °С. Кинетический профиль тушения свечения зависит от концентрации токсиканта. Кинетика реверсии эмиссии отражает обратимость ингибиторного эффекта, хотя уровень свечения после вымывания токсиканта может не соответствовать исходному значению.

На рис. 6 представлена кинетика биолюминесцентного ответа в проточном режиме при инъекции возрастающих концентраций  $\text{CuSO}_4$ .

С ростом концентрации токсинов время релаксации увеличивается, однако даже при концентрациях ингибиторов, превышающих  $\text{EC}_{50}$  на порядок при выбранной скорости протока, сохраняется не менее 10 % люминесцентной активности. Быстрое восстановление активности при отмыве ингибитора позволяет использовать один иммобилизо-



**Рис. 6.** Кинетика обратимого ингибирования свечения в проточке  $\text{CuSO}_4$ . 1 – 50 мкМ; 2 – 0,5 мМ; 3 – 1 мМ.

ванный препарат для многократной детекции проб. Поскольку скорость затухания свечения незначительно зависит от состава среды инкубации гранул, биосенсор может эффективно использоваться в простых солевых растворах, что особенно важно при анализе тяжелых металлов.

## Заключение

**П**олученные к настоящему времени результаты позволяют рассматривать фотобактериальный тест в качестве универсального метода для широкомасштабного применения в комплексе мер экологического контроля за загрязнением окружающей среды. Разработанные технологии биолюминесцентного анализа в силу высокой чувствительности, быстродействия и экономичности по сравнению с другими биотестами, могут использоваться для экспресс-детекции разнообразных ксенобиотиков,

гербицидов, инсектицидов, тяжелых металлов, а также в контроле за процессами биотрансформации и деградации токсинов. Люминесцентная реакция светящихся бактерий является чувствительным индикатором нарушений энергетического и структурного метаболизма организма, что обосновывает выбор в качестве идеального объекта исследований механизмов действия тех или иных групп токсинов именно светящихся бактерий.

## Литература

1. Bulich A.A. Use of luminescent bacteria for determining toxicity in aquatic environments // *Aquatic Toxicology* / Eds. L.L. Markings, R.A. Kimerle. Philadelphia, American Society for Testing and Materials. 1979. P. 98–106.
2. Indorato A.M. Toxicity screening using MICROTOX® analyzer / A.M. Indorato, K.B. Snyder, P.J. Usinowicz // *Drug and medical toxicology*. Eds. D. Lin, B. Duthka. N.-Y., Marcel Dekker. 1984. P. 37–53.
3. Sun T.S. Evaluation and application of a bioluminescent bacterial genotoxicity test / T.S. Sun, H.M. Stahr // *J. AOAC Int.* 1993. V. 76, № 4. P. 893–898.
4. Verschaeve L. VITOTOX bacterial genotoxicity and toxicity test for the rapid screening of chemicals / L. Verschaeve, J. Van Gompel, L. Thilemans, L. Regniers, P. Vanparys, D. van der Lelie // *Environ. Mol. Mutagen.* 1999. V. 33, № 3. P. 240–248.
5. Cho J.C. A novel continuous toxicity test system using a luminously modified freshwater bacterium / J.C. Cho, K.J. Park, H.S. Ihm, J.E. Park, S.Y. Kim, I. Kang, K.H. Lee, D. Jahng, D.H. Lee, S.J. Kim // *Biosens. Bioelectron.* 2004. V. 20. P. 338–344.
6. Lee B. Statistical optimization of bioluminescence *Photobacterium phosphoreum* KCTC



2852 / B. Lee, J. Lee, D. Shin, E. Kim // *Environ. Int.* 2006. V. 32, № 2. P. 265–268.

7. Куц В.В. Ингибиторное действие фенольных экотоксикантов на фотобактерии при различных значениях pH / В.В. Куц, Ю.М. Ильина, А.Д. Исмаилов, А.И. Нетрусов // *Прикл. Биохим. Микробиол.* 2005. № 6. С. 640–646.

8. Lee J.H. A cell array biosensor for environmental toxicity analysis / J.H. Lee, R.J. Mitchell, B.C. Kim, D.C. Cullen, M.B. Gu // *Biosens. Bioelectron.* 2005. V. 21, № 3. P. 500–507.

9. Van Dyk T.K. Rapid and Sensitive Pollutant Detection by Induction of Heat Shock Gene-Bioluminescence Gene Fusions / T.K. Van Dyk, W.R. Majarian, K.B. Konstantinov, R.M. Young, P.S. Dhurjati, R.A. Larossa // *Appl. Environ. Microbiol.* 1994. V. 60, № 5. P. 1414–1420.

10. Ismailov A.D. Factors affecting the stability of a light emission at PVA-immobilized cells of *Photobacterium phosphoreum* / A.D. Ismailov, V.V. Kutz, E.N. Efremenko // *J. Lumin.* 2010. V. 25. P. 166–167.

11. Makiguchi N. Immobilization of a luminous bacterium and light intensity of luminous materials / N. Makiguchi, M. Arita, Y. Asai // *J. Ferment. Technol.* 1980. V. 58, № 1. P. 17–21.

12. Chun U.H. Continuous pollution monitoring using *Photobacterium phosphoreum* / U.H. Chun, N. Simonov, Y. Chen, M.L. Britzb

**Ключевые слова:**

токсикология,  
билюминесценция,  
биосенсоры

// *Resour. Conserv. Recycl.* 1996. V. 18. P. 25–40.

13. Polyak B. Bioluminescent whole cell optical fiber sensor to genotoxicants: system optimization / B. Polyak, E. Bassis, A. Novodvoretz, S. Belkin, R.S. Marks // *Sens. Actuators, B.* 2001. V. 74, № 1–3. P. 18–26.

14. Lozinsky V.I. Poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and developments / V.I. Lozinsky, F.M. Plieva // *Enzyme Microb. Technol.* 1998. V. 23. P. 227–242.

15. Philp J.C. Whole cell immobilized biosensors for toxicity assessment of a wastewater treatment plant treating phenolics-containing waste / J.C. Philp, S. Balmand, E. Hajto, M.J. Bailey, S. Wiles, A.S. Whiteley, A.K. Lilley, J. Hajto, S.A. Dunbar // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 487. P. 61–74.

16. Пат. 2394910 РФ / Ефременко Е.Н., Сенько О.В., Куц В.В., Аленина К.А., Холстов А.В., Исмаилов А.Д. Люминесцентный биокатализатор для определения токсикантов. Заявлено 10.07.2008. Опубликовано 20.07.2010. Бюл. № 20.

17. Kuts V.V. Physiological and Emission Characteristics of the Luminescent Bacterium *Photobacterium phosphoreum* from the White Sea / V.V. Kuts, A.D. Ismailov // *Microbiol.* 2009. V. 78, № 5. P. 554–558.

V.V. Kuts, K.A. Alenina, O.V. Sen'ko, E.N. Efremova, A.D. Ismailov

## BIOLUMINESCENCE MONITORING OF ECOTOXICANTS

Toxin bioluminescence analysis with free photobacteria and ones immobilized in polyvinyl alcohol cryogel has been developed. As far as luminescent biosensors are very sensitive, high-performance, and

stable, their use in monitoring of heavy metals, aliphatic and aromatic xenobiotics and other toxic agents in wastewaters is very perspective. They are also of big importance in the process of biotransformation

and biodegradation in real-time mode.

**Key words:** toxicology, bioluminescence, biosensor



# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ

## ГИДРОФОБИЗАТОРА НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ ШЛАМА ОСВЕТИТЕЛЕЙ ТЭС

**Предлагается использование шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1 в качестве сорбента для очистки сточных вод тепловых электростанций от нефтепродуктов. Предлагаются пути повышения сорбционной емкости шлама. Рассмотрены гидрофобизаторы на различной основе. Приведены предполагаемые пути утилизации отработанного шлама.**

### Введение

**В** настоящее время в отечественной энергетике наметилась тенденция перевода тепловых электростанций на экологически чистые и бессточные технологии. Существенное снижение сточных вод ТЭС, вторичное использование отходов производства с возвратом в технологический цикл станции, многократное использование водного теплоносителя являются основными направлениями достижения экологической безопасности.

Особую опасность представляют воды, загрязненные нефтью и нефтепродуктами. Источником появления нефтепродуктов в сточных водах ТЭС являются мазутное хозяйство, электротехническое оборудование, вспомогательные службы. Среди наиболее эффективных способов очистки нефтесодержащих вод, обеспечивающих конечное содержание нефтепродуктов в воде практически на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК), важная роль принадлежит адсорбции на микропористых сорбентах. Наиболее перспективными, ввиду их доступности и простоты технологии изготовления, являются природные неорганические материалы - глины, цеолиты, слоистые силикаты. В предыдущих работах авторами предлагалось использование высушенного шлама химводоочистки (ХВО) Казанской ТЭЦ-1 в качестве нефтяного сорбента [1, 2].

### Результаты и их обсуждение

**Ш**лам ХВО осветлителей ТЭС – продукт известкования и коагуляции, природная сырая и устойчивая смесь определенного состава. Химический состав и соотношение компонентов шлама зависит от химического состава сырой воды (табл. 1).

При оценке эффективности шлама как сорбента нефтепродуктов экспериментально были определены его нефтеемкость, влагоемкость и плавучесть. Нефтеемкость определялась по отношению к ряду нефтепродуктов, наиболее распространенных в сточных водах ТЭС: турбинному маслу, дизельному топливу, бензину, мазуту. Результаты исследования кинетики процесса адсорбции весовым методом в условиях погружения образца шлама в чистые образцы нефтепродуктов показывают, что сорбционная емкость шлама реализуется в течение первых минут контакта со сточной водой, через 25 мин достигает 0,5-0,7 г/г по турбинному маслу, дизельному топливу и бензину, 1,5 г/г по мазуту, что составляет 50-70 % и 150 %, соответственно, и далее не увеличивается, что свидетельствует о наступлении сорбционного равновесия [1]. Влагоемкость шлама составляет 53 %, а показатель гидрофобности свидетельствует о том, что он может находиться на плаву не более 30 мин.

Результаты исследований показывают, что одним из недостатков шлама как сорбента нефтепродуктов является его гидрофильность. Анализ шлама методом газовой хромато-масс-спектрографии с электронной ионизацией на масс-спектрометре DFS производства «Thermo Fisher Sci.Cu» выявил на его поверхности типовой набор полярных функциональных групп гуминовых веществ –ОН, -NH, -C–O–карбокисильных групп.

**Л.А. Николаева,**  
кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология воды и топлива», Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)

**М.А. Голубчиков\*,**  
магистр кафедры «Технология воды и топлива», Казанский государственный энергетический университет(КГЭУ)

\* Адрес для корреспонденции: [Maxsga21@mail.ru](mailto:Maxsga21@mail.ru)



**Таблица 1**

Химический состав шлама химической водоочистки КТЭЦ-1

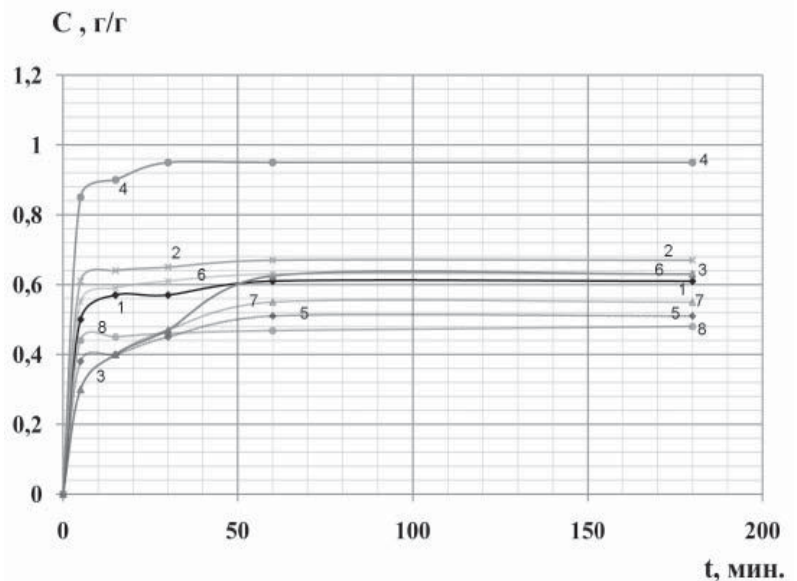
Концентрация веществ, % масс.										
Катионы										
Ca <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Hg <sup>+2</sup>
87± 11,3	0,44± 0,15	11± 2,2	0,05± 0,014	0,009± 0,003	0,038± 0,013	1,2± 0,407	0,001± 0,0003	0,002± 0,0003	0,26± 0,08	следы
Анионы										
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		OH <sup>-</sup>			SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
81,5±10,6		6,5±0,85		11,4±3,61			0,6±0,11		отсутствуют	

Материалы, поверхность которых характеризуется наличием большого количества таких сильнополярных групп, создающих значительное свободное поле, имеют, как правило, повышенный уровень гидрофильности.

В работе проводились исследования по определению величины сорбционной емкости по отношению к нефти Шийского месторождения Мамадышского района. Нефтепродукты являются неполярными поверхностно-активными соединениями, снижающими поверхностное натяжение воды. Для придания шламу водоотталкивающих свойств проводят гидрофобизацию его поверхности. Адсорбция растворенного вещества (нефтепродукта) на твердой поверхности будет тем больше, чем больше разность полярностей между водой и твердым адсорбентом. В качестве гидрофобизатора используют различные химические вещества, преимущественно кремнийорганические. Адсорбируясь на поверхности, они образуют ориентированный слой, в котором полярные группы молекул обращены к поверхности сорбента, а углеводородные цепи – в воздух [3].

Рассмотрены модификации шлама, обработанные гидрофобизаторами различных марок и составов: ГКЖ-94М (136-157М), (полиметилгидридсилоксан, содержание активного водорода CH<sub>3</sub>(SiHO)<sub>n</sub>, где n=10–15), EK WS 100 (на основе кремнийорганических соединений), жидкое натриевое стекло (двуокись кремния, органические и неорганические соли), NeoMID ВладоSTOP Bio (сополимер, технологические добавки, вода). Для получения сорбента шлам смешивают при объемном соотношении ж:т – 1:4 с гидрофобизатором, проводят термическую обработку в муфельной печи при 400–420 °С в течение 7–10 мин. Определение сорбционной емкости полученных сорбентов проводилось по отношению к нефти Шийского месторождения. Измерения проводились весовым методом. Результаты представлены на рис. 1.

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции порошкообразного модифицированного шлама (ПМШ), обработанного предложенными гидрофобизаторами, показывают, что сорбционная емкость полученных сорбентов реализуется в течение первых двух минут контакта с нефтепродуктом. По графикам видно, что гидрофобизаторы EK WS 100, NeoMID ВладоSTOP Bio, жидкое натриевое стекло не повышают сорбционную емкость шлама. Термообработка этих сорбентов увеличивает сорбционную емкость шлама на 15-20 % (масс.). Шлам, гидрофобизированный кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94М, увеличивает сор-



**Рис. 1.** Зависимость сорбционной емкости шлама от различных гидрофобизаторов и вида обработки.

- 1 – Натриевое стекло (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 2 – Neomid (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 3 – WS 100 (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 4 – ГКЖ 94М (136-157М) (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 5 – Натриевое стекло (Без термообработки)
- 6 – Neomid (Без термообработки)
- 7 – WS 100 (Без термообработки)
- 8 – ГКЖ 94 (136-157М) (Без термообработки)

**Таблица 2**

Плавучесть сорбентов на различной основе

Гидрофобизатор ПМШ	Плавучесть, мин
ГКЖ - 94М	более 180
ЕК WS 100	150-180
NeoMID ВлагоSTOP Bio	2-5
Натриевое жидкое стекло	0

бционную емкость на 125 %, по отношению к шламу без термообработки.

Проводилось исследование плавучести полученных сорбентов, результаты представлены в *табл. 2*.

По результатам, представленным в таблице, можно сделать вывод, что шлам, модифицированный гидрофобизаторами ГКЖ-94М на основе полиметилгидридсилоксана, имеет дифильные молекулы  $CH_3(SiHO)_n$ , где углеводородная группа  $CH_3$  обращена в газовую фазу, гидроксильная группа направлена к поверхности сорбента, при этом снижается поверхностное натяжение твердого тела, полностью отсутствует контакт с водой.

Шлам, гидрофобизированный ЕК WS 100 имеет меньшую плавучесть и более медленно смачивается водой.

NeoMID ВлагоSTOP Bio по своим свойствам уменьшает пористость сорбента. Полимер, входящий в состав вещества, частично блокирует поры сорбента, на поверхности не формируется пленка неполярных соединений, в результате чего быстро смачивается.

Шлам, модифицированный гидрофобизатором жидким натриевым стеклом, при контакте с водой проявляет наименьшую гидрофобность. Жидкое натриевое стекло имеет молекулы правильной формы, в его состав не входят неполярные углеводородные цепочки, при этом молекулы построены симметрично, вследствие этого их поведение на границе раздела не зависит от ориентации молекул по отношению к поверхности жидкости, поэтому поверхность сорбента быстро смачивается водой.

Шлам, обработанный жидким натриевым стеклом, при термообработке формируется в гранулы посредством окатывания с определенной степенью прочности, так как при длительной термообработке молекулярная структура жидкого стекла структурируется в кристаллическую решетку. Для получения гранул полидисперсный (0,01-0,09 мм.) шлам смешивается с жидким стеклом в соотношении 1:2 и доводится до однородной массы; образовавшиеся гранулы выдерживаются в печи при температуре 250 °С в течение

60 мин., затем охлаждаются до комнатной температуры. Гранулы полученного сорбента характеризуются высокой прочностью. Эти свойства позволяют использовать его в насыпных фильтрах в качестве фильтрующей загрузки.

Для получения гранул, обладающих водоотталкивающими свойствами, мелкодисперсный шлам ( $\approx 0,01-0,09$  мм) смешивается с эмульсией (жидкое стекло и гидрофобизатор на основе кремнийорганических соединений 1:1) в соотношении 1:2, далее проводится формирование гранул окатыванием. Полученные гранулы подвергают термообработке при 300 °С в течение 60 мин до сохранения постоянной массы. Подобрано оптимальное соотношение 1:2, так как при меньших расходах эмульсии происходит неполная пропитка исходного сырья, а при большем расходе получается суспензия сорбента и эмульсии, что приводит к перерасходу модификатора. При длительном контакте данного гранулированного модифицированного шлама (ГМШ) с водой (30-60 мин) наблюдается побочный эффект - происходит увеличение щелочности водного раствора и изменение цвета. Поэтому шлам предварительно подвергается термообработке в течение 30-60 мин при температуре 250 °С и до сохранения постоянной массы не менее 1 %. При этом большая часть низкомолекулярных органических примесей разлагается, карбонизируя сорбент газообразными продуктами разложения. Таким же образом получен ГМШ, гидрофобизированный ЕК WS 100, ГКЖ-94М. Средний размер гранул составляет 0,5-2,5 мм. ГМШ, полученный на основе ЕК WS 100, при длительном контакте с водой теряет свои гидрофобные свойства, сорбционная емкость снижается, поэтому данный сорбент является неэффективным. Проведено исследование фильтрата при пропускании различных объемов сточной воды через фильтровальную колонку, загружен-

**Таблица 3**

Показатели качества фильтрата при пропускании различных объемов сточной воды в динамических условиях через 50 см<sup>3</sup> ГМШ

Объем пропущенной воды, мл.	Ж <sub>общ.</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	Щ <sub>общ.</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	С <sub>Fe<sup>+3</sup></sub> , мг/дм <sup>3</sup>	С <sub>SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup></sub> , мг/дм <sup>3</sup>
Исходная вода	4,3	1,5	0,16	0,31
200	2,2	18,7	1,72	1,25
400	2,0	4,1	0,92	1,25
600	2,3	1,2	0,28	1,2
1000	2,2	1,1	0,16	1,2

ную ГМШ, гидрофобизируемого ГКЖ-94М, высотой 10 см. Результаты представлены в табл. 3.

Отработанный сорбент предполагается не регенерировать, а проводить его совместное сжигание с основным твердым или жидким топливом станции или вспомогательным топливом - мазутом. Теплота сгорания образца замазученного модифицированного шлама составила 5354,6 ккал/кг при расчетной влажности 3,5 %, что соответствует теплоте сгорания каменных углей ( $Q_{р^H} < 5700$  ккал/кг) Кузнецкого ( $Q_{р^H} < 5450$  ккал/кг), Норильского ( $Q_{р^H} < 5410$  ккал/кг), Якутского ( $Q_{р^H} < 5500$  ккал/кг) бассейнов [4]. Одним из путей утилизации замазученного модифицированного шлама предполагается возможность его включения в качестве компонента в асфальт и асфальтобетонные смеси. Замазученный шлам представляет готовую смесь минерального материала (шлам химводоочистки и органического вяжущего материала (адсорбированные нефтепродукты)). В схеме очистки сточных вод ТЭС производится замена антрацита и древесного активированного угля на последних ступенях очистки модифицированным шламом ХВО ТЭС.

## Заключение

Таким образом, в работе изучено влияние природы различных гидрофобизаторов на сорбционные свойства шлама химводоочистки ТЭС, получен гранулированный, модифицированный гидрофобизирующей

## Ключевые слова:

шлам,  
сорбент,  
очистка,  
сточные воды,  
тепловые  
электростанции

кремнийорганической жидкостью новый сорбент, который может использоваться в качестве фильтрующего материала сорбционных фильтров в схемах очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов. Произведена оценка утилизации замазученного шлама.

## Литература

1. Николаева Л.А. Исследование шлама химводоочистки в качестве нефтяного сорбента при очистке сточных вод электростанций / Л.А. Николаева., М.А. Голубчиков, Д.Р. Гараев. // РАДИОЭЛЕКТРОНИКА, ЭЛЕКТРОТЕХНИКА И ЭНЕРГЕТИКА: Шестнадцатая Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов: Тез. докл. 2010. Т. 3. М.:Издательский дом МЭИ, 2010. С 155-156.
2. Николаева Л.А. Исследование зависимости сорбционной емкости шлама осветлителей ТЭС от гранулометрического состава / Л.А. Николаева., М.А. Голубчиков, Д.Р. Гараев // Тезисы докл V Международной молодежной научной конференции «Тинчуриинские чтения» / Под общ. ред. Ю.Я. Петрушенко. 2010. Т. 2. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010. С. 153-154.
3. Писаренко А.П. Курс коллоидной химии / А.П. Писаренко, К.А. Пospelова, А.Г. Яковлев; под ред. А.П. Писаренко.- 2-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 1964. - 247 с. : ил.
4. Григорьев В.А. Тепловые и атомные электростанции: Справочник / В.А. Григорьев, В.М. Зорин. М.: Энергоиздат, 1982. 624 с.



L.A. Nikolaeva, M.A. Golubchikov

## HYDROPHOBIZATOR EFFECT ON SORPTION CAPACITY OF HEAT POWER PLANT SLUDGES

The authors propose the use of water treatment sludge in Kazan HPP-1 as a sorbent for wastewater treatment in thermal power plants.

Different ways of improving sorbent capacity have been illustrated. Sludge utilization ways are suggested.

**Key words:** sludge, adsorbent, treatment, waste water, heat power plants

# КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ РЕСПУБЛИКИ КОМИ на содержание ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ хромато-масс- спектроскопическим МЕТОДОМ

**Методом хромато-масс-спектропии проведен качественный анализ водных вытяжек из органогенных горизонтов подзолистых почв средней тайги Республики Коми. Идентифицировано более 40 индивидуальных органических соединений шести классов: кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры и углеводы. Показано, что результат анализа зависит от пробоподготовки образцов почвы.**

## Введение

**В**одорастворимые органические соединения (ВОС) играют важную роль в функционировании наземных экосистем: в формировании химического состава почв и их генезиса [1], миграции питательных элементов и металлов [2], контроле продуктивности водных экосистем – конечных водоемов стока [3]. Пути миграции ВОС, а также продуктов выветривания и почвообразования от мест их формирования в различных экосистемах к территориям конечного сосредоточения аналогичны таковым пространственных водных потоков. Наличие ВОС в природных водах, несмотря на нередко низкие концентрации, приводит к заметному изменению свойств воды как растворителя. После контакта с почвами и живыми организмами в геохимических ландшафтах циркулируют не просто воды, а своеобразные биологически активные растворы [2].

Идентификация индивидуальных водорастворимых органических соединений остается достаточно сложной задачей. Это обусловлено малыми концентрациями данных соединений, их физико-химическими свойствами (ВОС – химически лабильные соеди-

нения, подверженные деструкции в процессе экстракции и концентрирования), а также уровнем технического оснащения исследовательских центров. Целью данной работы явился качественный анализ ВОС, содержащихся в органогенных горизонтах почв средней тайги Республики Коми, методом хромато-масс-спектропии.

## Материалы и методы исследования

**В** качестве объектов исследования выбраны органогенные горизонты почв с нарастающими признаками увлажненности: типичная подзолистая – А0(П), подзолистая поверхностно глееватая – А0(П<sup>III</sup>) и торфянисто-подзолисто-глееватая – О1(Пб1), О2(Пб1). Описание образцов и результаты изучения их буферной способности приведены в работах [4, 5]. Водные суспензии готовили при массовом отношении почвы к воде 1:25, встряхивали 15 мин на электромеханической мешалке, фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» (диаметр пор 2 мкм).

Определение состава и структуры органических соединений проводили в аккредитованной лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре «TRACE DSQ» корпорации «Thermo Electron». Условия определения: программирование температуры термостата колонок 40 °С (4 мин) – 4 °С/мин – 300 °С

**Е.В. Шамрикова\***,  
кандидат  
биологических наук,  
и.о. старшего  
научного сотрудника  
отдела почвоведения,  
Институт биологии  
Коми НЦ УрО РАН

**И.В. Груздев**,  
кандидат химических  
наук, старший  
научный сотрудник  
лаборатории  
«Экоаналит»,  
Институт биологии  
Коми НЦ УрО РАН

**В.В. Пунегов**,  
кандидат химических  
наук, старший науч-  
ный сотрудник отдела  
Ботанический сад,  
Институт биологии  
Коми НЦ УрО РАН

\* Адрес для корреспонденции: shamrik@ib.komisc.ru



(10 мин), кварцевая капиллярная колонка 30 м×0.25 мм (TR-5, Thermo), толщина пленки – 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, объемная доля 99.99 %, скорость потока через колонку – 1 см<sup>3</sup>/мин, деление потока – 1:30, температура испарителя 280 °С, детектора 200 °С. С помощью микрошприца МШ-1 отбирали и инжесктировали в испаритель хроматографа 5 мм<sup>3</sup> анализируемой смеси. Продолжительность проведения хромато-масс-спектрометрического анализа составляла 45 мин. Интерпретацию масс-спектров соединений проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System (version 1.4 SR1) и библиотеки масс-спектров NIST 05.

#### Определение органических соединений без изменения их состава

Аликвоту водной вытяжки 500 см<sup>3</sup> нейтрализовали раствором серной кислоты до pH 1±2, добавляли 100 см<sup>3</sup> бутилацетата и проводили экстракцию в течение 10 мин. Процедуру экстракции повторяли дважды. В полученный экстракт вводили 2 см<sup>3</sup> водного раствора гидроксида натрия и реактировали органические кислоты в течение 5 мин. После расслаивания фаз в делительной воронке бутилацетат отбрасывали. Водный раствор нейтрализовали раствором серной кислоты до pH 2±3, добавляли 5 см<sup>3</sup> диэтилового эфира и повторно экстрагировали соединения в течение 5 мин. После расслаивания фаз эфирный слой переносили в бюкс и полностью испаряли эфир при комнатной температуре. Сухой остаток растворяли в 0.2 см<sup>3</sup> этилового спирта и анализировали [6].

#### Определение соединений в виде производных (дериватов)

Прямое определение некоторых веществ часто осложнено их высокими кислотными свойствами и полярностью. Дериватизация способствует увеличению селективности анализа, поскольку производные могут сильно различаться по своим свойствам по сравнению с исходными веществами. Наиболее широко распространенный метод дериватизации спиртов, кислот, аминов, амидов и тиолов – силирование. В этом случае преследуется цель замещения “подвижных” атомов водорода в составе гидрокси-, карбокси-, тиольной-, первичной и вторичной аминогрупп и др. на –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-группы и, следовательно, переводение соединений в соответствующие триметилсилильные производные (рис. 1).

Аликвоту водной вытяжки 10 см<sup>3</sup> с помощью перестальтического насоса марки

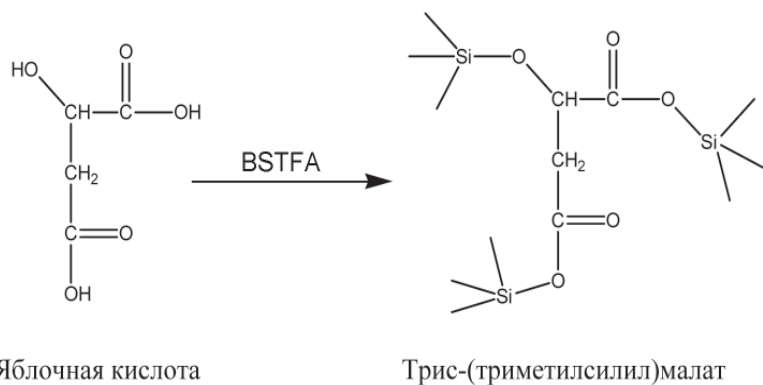
**Е. В. Ванчикова,**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории “Экоаналит” Института биологии Коми НЦ УрО РАН

**А. А. Ветошкина,**  
студент, Сыктывкарский государственный университет (СыктГУ)

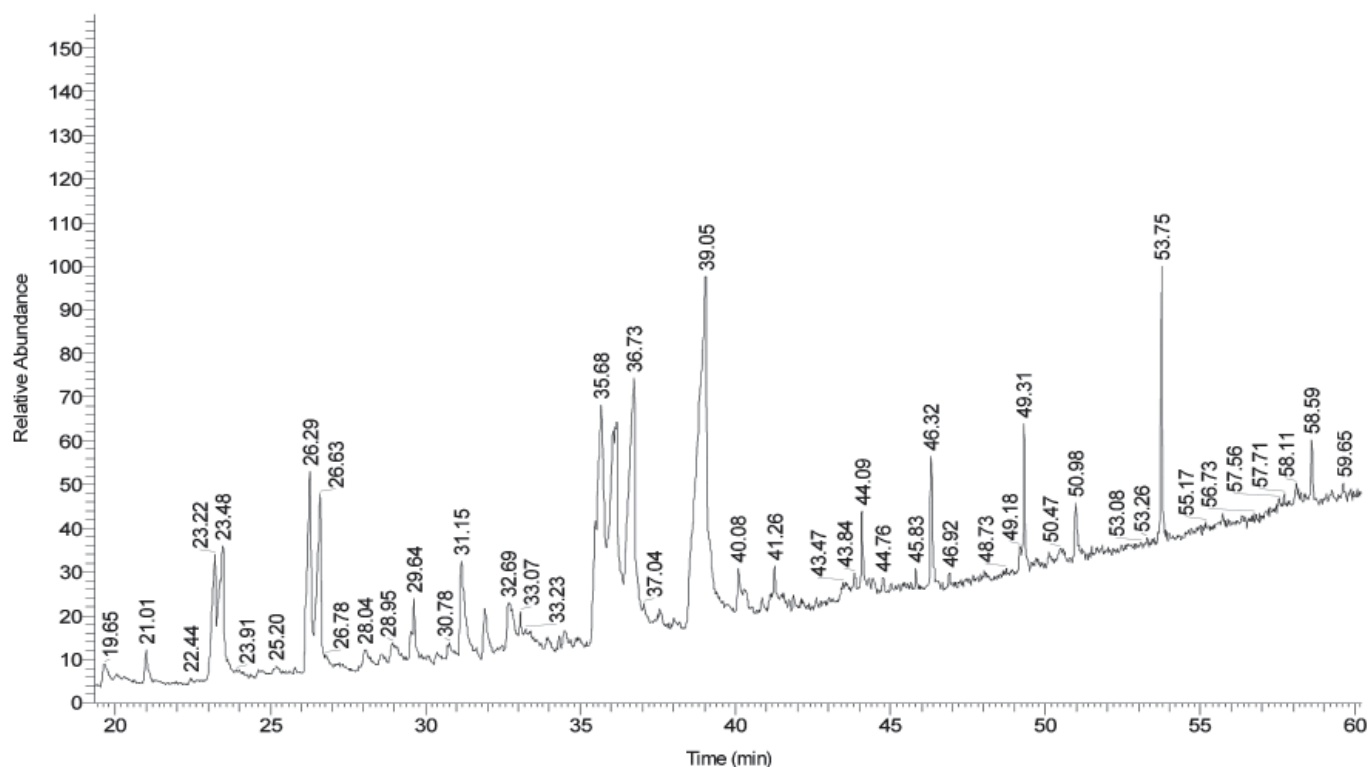
НП-1М со скоростью 2÷5 см<sup>3</sup>/мин наносили на концентрирующий патрон (Диапак С16Т). Патрон заполнен гидрофобным сорбентом на основе силикагеля с размером частиц 63±200 мкм с химически привитыми гексадецильными (С16) группами. Осажденные на патроне органические соединения элюировали 5 см<sup>3</sup> этанола. Элюат упаривали в вакууме на роторном испарителе “ИР-1М” при температуре не выше 40 °С до полного испарения этилового спирта. Досушивали при 60±70 °С в вакууме в течение 10 мин. К элюату добавляли 50 мкдм<sup>3</sup> силирующей смеси, которая состояла из пиридина, триметилхлорсилана и N-,O-бис-(триметилсилил) трифторацетамида (в объемном отношении 5:2,5:5, соответственно). С целью активации синтеза триметилсилильных производных органических соединений реакционную смесь выдерживали 20 с в ультразвуковой ванне УЗВ-2/150ТН, 30 мин при комнатной температуре, затем вносили 0,2 мкдм<sup>3</sup> гексадекана (внутренний стандарт) и анализировали. Ранее методика уже была успешно апробирована на растительном материале [7]. Пример хроматограммы приведен на рис. 2.

## Результаты и их обсуждение

При расшифровке хромато-масс-спектров водорастворимых органических соединений выделено шесть классов: кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры и углеводы (табл. 1). Наиболее многочисленной является группа карбоновых кислот и их производных. Обнаружено 11 насыщенных и ненасыщенных одноосновных, 4 двухосновные кислоты, 14 оксикислот, в том числе алифатические и ароматические. Ранее методом бумажной хроматографии в водных вытяжках подзолистых почв средней



**Рис. 1.** Схема синтеза триметилсилильных производных оксикислот с применением N-,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (BSTFA).



**Рис. 2.** Хроматограмма соединений водной вытяжки образца органогенного горизонта типичной подзолистой почвы; прямое определение.

тайги Республики Коми были идентифицированы двухосновные кислоты – насыщенные (щавелевая и янтарная), ненасыщенная (фумаровая) и трехосновная оксикислота (лимонная) ( $C_4$ ) [8]. Определенные нами дикарбоновые кислоты, за исключением щавелевой, имеют большее количество атомов в цепи ( $C_6$ - $C_{10}$ ).

Известно, что большая часть ионов алюминия в растворах подзолистых почв (до 85 % [9]) связана в комплексные ионы с анионами органических кислот [9-11], половина из них – с анионами низкомолекулярных органических кислот [10]. Многими исследователями показана высокая устойчивость комплексных соединений, образованных двух- и трехосновными кислотами, в частности, щавелевой, с ионами алюминия [8, 11]. Объясняется это с тем, что многоосновные карбоновые кислоты являются полидентатными лигандами и образуют прочные хелаты.

По мнению ряда авторов [12-20] более стабильные металлоорганические комплексы дают ароматические оксикислоты, далее менее устойчивые производные предельных кислот, затем незамещенные предельные кислоты. Более того, существенный вклад в стабильность комплексов вносит относительное расположение заместителей в бензольном кольце [13]. Наиболее высокой

прочностью обладают ортоизомеры (салициловая кислота, табл. 2) [14] в связи с максимальным сближением влияющих групп [21].

Менее устойчивы *мета*- и еще менее *пара*-изомеры. Дальнейшая стабилизация комплексного соединения, образованного ионами алюминия и анионом ароматической оксикислоты, возможна при наличии гидроксид- и метокси- групп за счет возникновения межмолекулярных водородных связей [21] (протокатехиновая, галловая, табл. 2). Среди ароматических кислот исследованных нами почв обнаружены метокси-производные протокатехиновой (ванилиновая) и галловой (сиреневая) кислот, а также изомер салициловой (4-оксибензойная) кислоты.

Таким образом, водорастворимые производные фенолов в подзолистых почвах средней тайги могут активно участвовать в концентрировании и рассеивании металлов как естественного, так и антропогенного происхождения в связи со способностью образовывать с ними прочные комплексные соединения.

Существенное влияние на устойчивость комплексов оказывают значения pH. Доля ионов алюминия в форме металлоорганических комплексов от общего содержания иона в растворе резко снижается при увеличении кислотности – при pH 4.5 она составляет более 90 %, при pH ниже 4 стремится к нулю [22]. Следует отметить, что фторидный комплексный ион  $AlF_6^{3-}$  ( $p\beta_6 = 20.67$  [23]), образующийся при определении обменной кис-

**Таблица 1**

Водорастворимые органические соединения, содержащиеся в почве и идентифицированные методом хромато-масс-спектрологии

Классы соединений			Определение соединений без их изменения	Определение соединений в виде производных
Карбоновые кислоты	Алифатические	Одно- и двухосновные	гексановая (капроновая), гептановая (энантовая), 2-этилгексановая, нонановая (пеларгоновая), декановая (каприновая), гексадекановая (пальмитиновая), октадекановая (стеариновая), октандиовая (субериновая, пробковая), нонандиовая (азелаиновая), 2-октенная, 10-ундеценовая (ундацеленовая), 8-ноненная	гексадекановая (пальмитиновая), 9Z-октадекановая (олеиновая), этандиовая (щавелевая), гександиовая (адипиновая), октандиовая (субериновая, пробковая), нонандиовая (азелоиновая)
		Оксикислоты	2-оксидекановая	оксиэтановая (гликолевая), 2-оксипропановая (молочная), 3-оксибутановая (3-оксимасляная), 3-оксипentanовая, 2-оксигексановая, 2,3-диоксипропионовая, 3-оксидоктановая, 2,3,4,5-тетраоксипentanовая (рибоновая), 2-оксибутандиовая (яблочная)
	Ароматические	Одноосновные	бензойная, фенилуксусная	-
		Оксикислоты	4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая), 4-оксибензойная, 4-окси-3,5-диметоксибензойная (сиреневая)	4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая), 3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)
Оксиальдегиды и оксикетоны			4-окси-3-метоксибензальдегид (ванилин)	4-оксиацетофенон
Сложные эфиры			2-этилгексилловый эфир гександиовой кислоты, гептадециловый эфир 3-хлорпропионовой кислоты	-
Спирты			-	глицерин
Углеводы			-	D-глюкоза, D-маннитол, глюкопираноза, D-арабиноза, D-гураноза

лотности по А.В. Соколову [24], может быть менее устойчивым по сравнению с алюмоорганическими комплексами (табл. 2). В результате ионы алюминия, связанные в комплексные соединения с анионами ароматических оксикислот, при определении обменной кислотности могут оказаться неучтенными, особенно при pH выше 4 [25]. Качественный состав водорастворимых органических соединений разных образцов почв имеет ряд различий. При объединении результатов двух методик оказалось, что образцам А0(П), О1(Пб1) и О2(Пб1) свойственно одинаковое разнообразие органических соединений, несколько меньший набор соединений в образце А0(П<sup>III</sup>), характеризующемся промежуточной степенью увлажнения.

Минимальный перечень оксикислот и наибольший насыщенных и ненасыщенных одноосновных кислот свойственен образцам

А0(П) и О2(Пб1). В образце О1(Пб1), характеризующемся максимальной степенью увлажнения, обнаружено наибольшее число ароматических кислот, что соответствует литературным данным [1], и оксикислот.

**Таблица 2**

Константы устойчивости комплексных соединений ионов алюминия с органическими кислотами (Куст), образующимися в почвах

Название кислоты	Куст	Источник
Янтарная	2,09	15
Лимонная	7,9	16
Щавелевая	6,1; 11,1; 15,12	17
Фульвокислоты	8,6	18
Протокатехиновая	15,33	19
Салициловая	12,9; 23,2; 29,8	17
Галловая	14,24; 25,36; 33,32	20

Самая сильная, щавелевая, кислота ( $pK_{a1} = 1.27$  [23]) идентифицирована в образцах А0(Ппг) и О1(Пб1), что подтверждает вывод [2] о накоплении наиболее сильных кислот в органогенных горизонтах гидроморфных почв. Следовательно, повышение поверхностного увлажнения почв способствует увеличению разнообразия ароматических и оксикислот, снижению набора алифатических незамещенных кислот, а также образованию наиболее сильных (прежде всего щавелевой) кислот.

На результат качественного анализа существенно влияет пробоподготовка образцов почв. При извлечении органических соединений бутилацетатом во всех образцах идентифицируются насыщенные и ненасыщенные одно- и двухосновные карбоновые кислоты, кислоты ароматического ряда, а также бензальдегид. Определение соединений в виде силильных производных в спиртовой фазе позволяет обнаружить, в основном, оксикислоты, углеводы и трехатомный спирт. Следует отметить, что в первом случае были определены соединения, содержащие не менее 6 атомов углерода, а во втором – начиная с этандиоловой кислоты (табл. 1). Можно назвать, по крайней мере, две причины этих различий. Во-первых, диэлектрическая проницаемость экстрагентов (бутилацетата и этилового спирта) существенно отличается ( $\epsilon_1 \approx 6$ ,  $\epsilon_2 \approx 25$ ), следовательно, их отношение к разным соединениям неодинаково. Во-вторых, не все соединения, перешедшие в водную вытяжку, например, сложные эфиры, способны силироваться, поэтому вторым способом они не идентифицированы.

Таким образом, две используемые методики пробоподготовки почв дают результаты качественного состава водных вытяжек из почв, дополняющие друг друга, так как идентифицированные органические соединения практически не дублируются.

## Заключение

**М**етодом хромато-масс-спектрологии проведен качественный анализ водных вытяжек из подзолистых почв средней тайги Республики Коми. Выделено шесть классов органических соединений: кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры и углеводы. Наиболее многочисленной является группа карбоновых кислот и их производных. Повышение поверхностного увлажнения почв способствует увеличению разнообразия ароматических и оксикислот, снижению набора алифатических незамещенных, а также образованию наиболее

сильных (прежде всего щавелевой) кислот. Показано, что результат анализа существенно зависит от пробоподготовки почвы – при детектировании органических соединений, экстрагированных бутилацетатом, идентифицированы насыщенные и ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты, кислоты ароматического ряда, а также бензальдегид. Определение водорастворимых соединений в виде силильных производных позволило обнаружить оксикислоты, углеводы и глицерин.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Почвенно-функциональные ресурсы биосферы Европейского северо-востока и биолитогенные экотоны - фундаментальная основа охраны и мониторинга почвенно-земельного фонда» программы ОБН РАН «Биологические ресурсы России: оценка состояния и фундаментальные основы мониторинга».*

## Литература

1. Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем. М.: Наука, 2002. 365 с.
2. Кауричев И.С. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях / И.С. Кауричев, И.М. Яшин, В.А. Черников М.: Изд-во МСХА, 1996. 142 с.
3. Mchalzik V. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in Central European Norway spruce ecosystem / Mchalzik V., Matzner E. // Europ. J. Soil Sci. 1994. № 50 (4). P. 579-590.
4. Шамрикова Е.В. Буферность к кислоте минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми / Е.В. Шамрикова, Т.А. Соколова, И.В. Забоева // Почвоведение, 2005. № 5. С. 533-542.
5. Шамрикова Е.В. Формы кислотности и буферность к основанию минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми / Е.В. Шамрикова, Т.А. Соколова, И.В. Забоева // Почвоведение, 2003. № 9. С. 958-967.
6. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. Методические указания. МУК 4.1.738-99. 1999. 12 с.
7. Творожникова Т.А. Сезонная динамика роста эктомикоризных корней ели сибирской и содержание в них сахаров / Т.А. Творожникова, С.В. Загирова, В.В. Пунегов // Физиология растений, 2009. № 1. С. 117-123.
8. Кауричев И.С. О миграции и качественном составе воднорастворимого органичес-



кого вещества в почвах лесолуговой зоны / И.С. Кауричев, Е.М. Ноздрунова // Изв. ТСХА. Почвоведение и агрохимия, 1962, № 5. С. 106-115.

9. Van Hees P.A.W. Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution / Van Hees P.A.W., Lundstrom U.S. // *Geoderma*. 2000. V. 94. № 2-4. P. 201-221.

10. Lundstrom U.S. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries / Lundstrom U.S., Van Breemen N., Bain D.C., Van Hees P.A.W. et al. // *Geoderma*, 2000. V. 94. P. 335-353.

11. Jansen B. Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios / Jansen B., Nierop K.G.J., Verstraten J.M. // *Geoderma*. 2003. V. 114. Iss. 1-2. P. 323-340.

12. Shuk-Ching T. Aluminium-Binding Ability of Soluble Organics in Douglas Fir Litter and Soil / Shuk-Ching T., McColl J. // *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 1991. № 5. P. 1421-1427.

13. Martell A.E. The determination and use of stability constants / Martell A.E., Motekaitis R.J. VCH Publishers Inc. New York, 1988. P. 77-142.

14. Sikora F.J. Aluminium Complexation by Protocatechuic and Caffeic Acids as Determination by Ultraviolet Spectrophotometry / Sikora F.J., McBride M.B. // *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 1990. № 54. P. 78-86.

15. Argen S. Aluminium from two glacial tills – flows and retention mechanisms / Argen S., Jacks G. // *Aqua Fennica*, 1991. № 21. P. 29-37.

**Ключевые слова:**

водорастворимые органические соединения почв, хромато-масс-спектроскопия

16. Bache B.W. Soluble aluminium and calcium-aluminium exchange in relation to pH of dilute calcium chloride suspensions of acids soils // *J. Soil Sci.*, 1974. № 25. P. 320-332.

17. Adams W.A. Effects of lime applications to upland catchment on soil properties and the chemistry of drainage waters / Adams W.A., Evans G.M. // *J. Soil Sci.*, 1989. № 40. P. 585-597.

18. Sposito G. *The chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford. 1989. 277 p.

19. Bache B.W. The release of Al into soil solutions and drainage waters in Acid Deposition: Origins, inputs and alsostatement statyies. Ed. J.W.S. Longhurst. 1991. 254 p.

20. Bertsch P.M. Speciation of Hydroxy-Aluminium Solution by Wet Chemical and Aluminium-27 NMR Methods / Bertsch P.M., Layton W.J., Barnhisel R.I. // *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 1986. № 50. P. 1449.

21. Моррисон Р. Органическая химия / Моррисон Р., Бойд Р. М.: Изд-во Мир, 1974. 1131 с.

22. Gerke J. Aluminium complexation by humic substances and aluminum species in the soil solution // *Geoderma*, 1994. № 63. P. 165-175.

23. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989, 447 с.

24. Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.

25. Шамрикова Е.В. Кислотность КС1-вытяжек из органогенных горизонтов почв: источники, возможные равновесия // *Почвоведение*, 2010. № 7. С. 1-8.



E.V. Shamrikova, I.V. Gruzdev, V.V. Punegov, E.V. Vanchikova, A.A. Vetoshkina

## WATER QUALITATIVE ANALYSIS OF PODZOLIC SOILS OF KOMI REPUBLIC BY CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

Chromatography-mass spectrometry method was used for qualitative analysis of aqueous extracts of organogenic horizons of podzolic soils in the middle taiga of the Komi Republic. More than 40

individual organic compounds of six classes have been identified, notably acids, alcohols, aldehydes, ketones, esters, and carbohydrates. The results depend on soil sample pretreatment.

**Key words:** chromatography-mass spectrometry, water soluble organic compounds

# ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

**Геологическая среда в пределах урбанизированных территорий представляет собой сложную постоянно изменяющуюся природно-техногенную систему. Здесь происходит интенсивная трансформация химического состава вод и изменение естественного взаимодействия в системе вода – порода. На основе натурных и экспериментальных исследований выяснены особенности формирования химического состава подземных вод, накопления супертоксиантов в подземных водах урбанизированных территорий на примере г. Уфа.**

## Введение

Объектом исследований является расположенный на востоке Русской равнины г. Уфа – один из наиболее крупных промышленных (нефтехимических, химических и др.) центров России с населением свыше 1 млн. человек. Большая часть города (жилая и промышленная), где проживает основная часть населения, находится в пределах т.н. «Уфимского полуострова» (Бельско-Уфимское междуречье). «Уфимский полуостров» от долин рек Белая и Уфа почти повсеместно отделяется крутым уступом высотой 50–100 м. Ширина «полуострова» колеблется от 2–2,5 км в центральной части до 5–7 км в северной и южной частях города, а протяженность его (с севера на юг) составляет около 30 км.

Он сложен пермскими (кунгурскими и уфимскими) терригенными, карбонатными и сульфатными (гипсы) породами, перекрытыми неоген-четвертичными песчано-глинистыми осадками. Первые заключают скопления межпластовых безнапорных или слабонапорных порово-трещинных и трещинно-карстовых вод, а вторые – воды грунтового типа, развитые как в долинах рек (Белая, Уфа, Шугуровка, Сутолока), так и на междуречном пространстве (рис. 1).

Питание всех водоносных горизонтов происходит путем инфильтрации атмосферных осадков. Кроме атмосферных осадков в последние десятилетия значительную роль в пополнении запасов подземных вод, особен-

## Р.Ф. Абдрахманов\*,

доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке, главный научный сотрудник лаборатории гидрогеологии и геоэкологии, Учреждение Российской академии наук Институт геологии Уфимского научного центра РАН

## О.В. Бурячок,

начальник геологического отдела, Проектно-исследовательский институт «Башгипроводхоз»

## С.А. Бахтиаров,

старший преподаватель, Башкирский государственный аграрный университет (БГАУ)

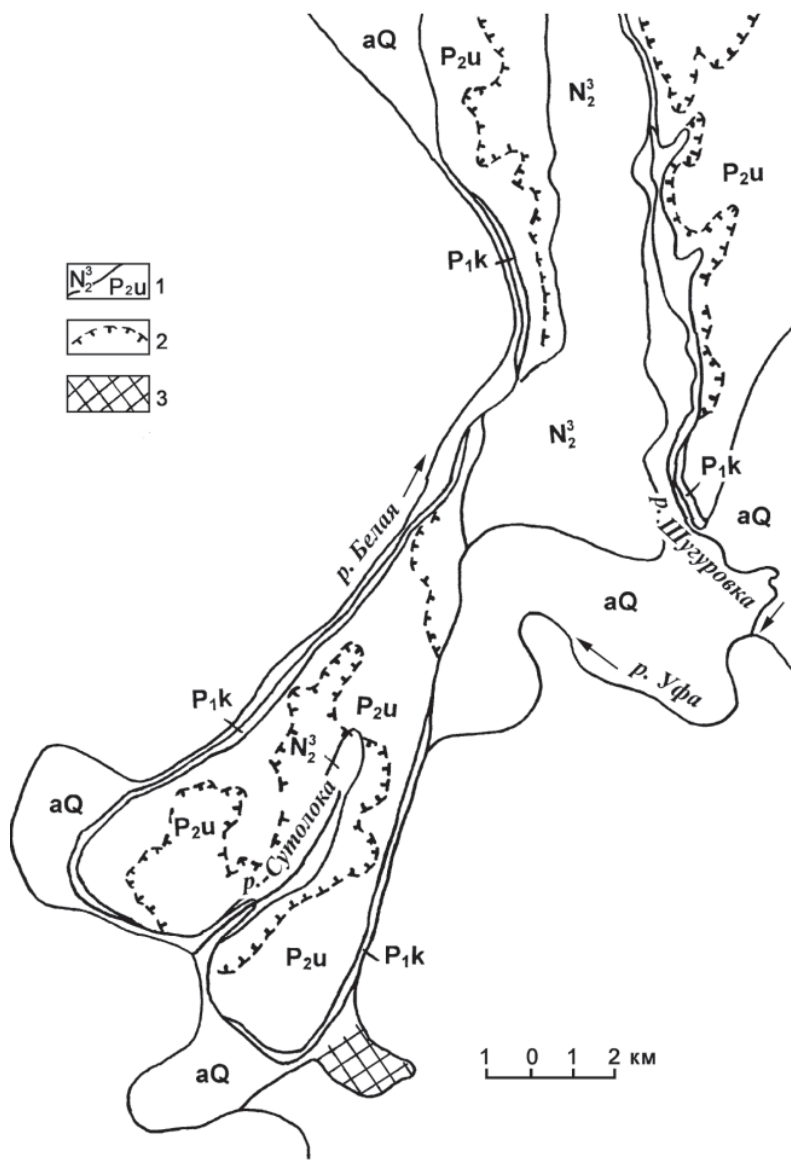


но первого от поверхности неоген-четвертичного водоносного горизонта грунтового типа, стали играть утечки из водопроводной и канализационной сетей, технологических установок, прудов-накопителей, биологических прудов и прочих искусственных емкостей. Доля техногенного источника в пополнении подземных вод составляет 25–30 %, местами достигая 50 % [1]. Именно этот горизонт в силу особенностей своего строения и залегания оказался наиболее подверженным загрязнению различными токсичными компонентами.

Глинистые отложения, являющиеся важным показателем при оценке защищенности подземных вод от загрязнения, здесь маломощны или имеют локальное развитие. Развиты горизонты, пласты, линзы со сложным соотношением уровней подземных вод (рис. 2).

В гидродинамическом отношении здесь наблюдается обратное соотношение уровней вод этажнорасположенных горизонтов с глубиной, что является необходимым условием для возникновения нисходящих межпластовых перетоков. Несмотря на сравнительно невысокие коэффициенты фильтрации глинистых разделяющих слоев ( $n \times 10^{-2}$  –  $n \times 10^{-3}$  м/сут), водообмен между

\* Адрес для корреспонденции: hydro@anrb.ru



← **Рис. 1.** Гидрогеологическая схема «Уфимского полуострова».

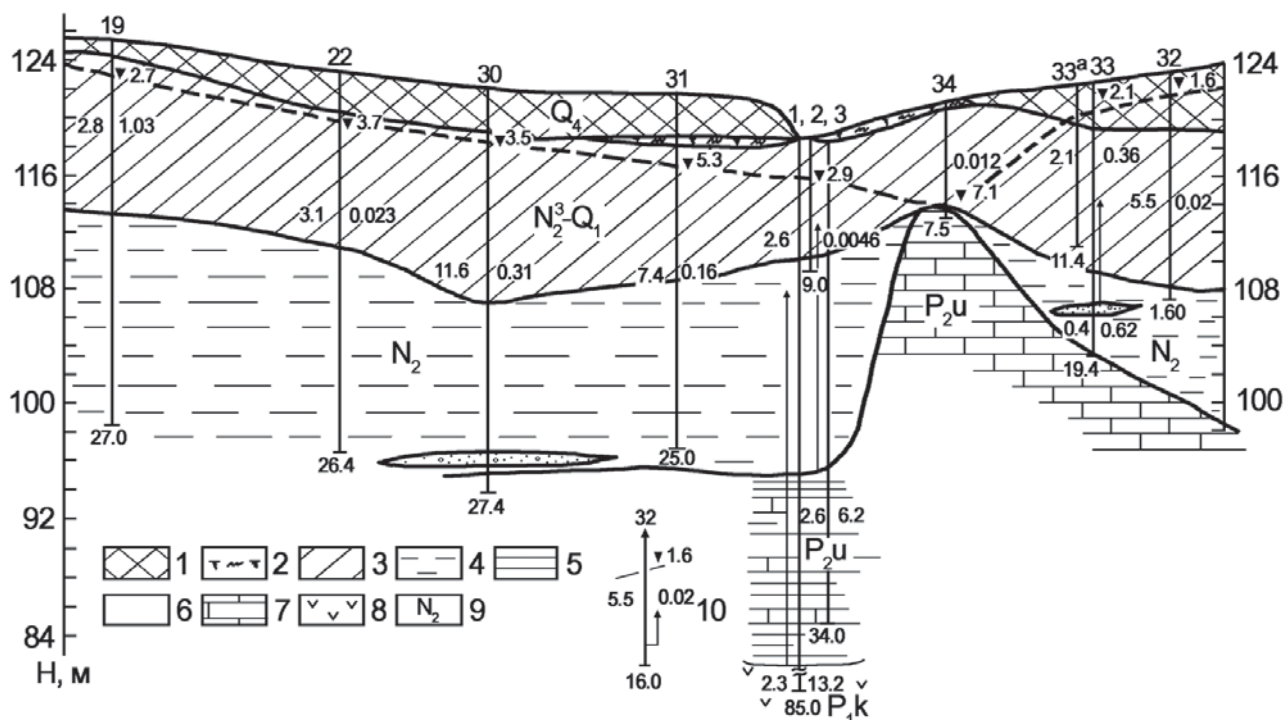
1 – гидростратиграфическая граница; 2 – граница развития грунтовых вод в неоген-четвертичных отложениях; 3 – участок Южного водозабора.

водоносными горизонтами, пластами имеет значительные объемы. Этому способствуют и высокие градиенты фильтрации. Экспериментальным путем установлено, что движение воды через глины начинается при достижении определенной величины градиента. В природных условиях фильтрация через глинистые породы происходит при величине градиентов 0,1-1. Минерализованные воды могут фильтроваться через них и при еще меньших градиентах.

Выполненные расчеты [1] времени проникновения загрязненных вод в этажнорасположенные водоносные горизонты свидетельствуют о том, что в верхнюю из них загрязняющие вещества проникают за время

↓ **Рис. 2.** Гидрогеологический разрез территории «Уфанефтехим» [1].

1 – насыпной слой, 2 – почвенно-растительный слой, 3 – суглинки, глины, 4 – глины плотные, 5 – глины аргиллитоподобные, 6 – песчано-галечниковые отложения, 7 – известняки, 8 – гипсы, 9 – индекс водоносного горизонта, 10 – скважина (вверху – номер по первоисточнику, внизу – глубина скважины, м, штрихи – уровень грунтовых вод, стрелка соответствует напору вод, число слева – минерализация воды, г/л, справа – коэффициент фильтрации пород, м/сут)





менее года. Время проникновения загрязнения в нижележащие (до 40-50 м) водоносные горизонты по мере их углубления увеличивается и составляет ~15 лет. По отдельным гидрогеологическим «окнам» этот процесс длится несколько лет.

## Материалы и методы исследования

**Д**ля решения сложных задач, касающихся эколого-гидрогеологического состояния территории г. Уфа, был проведен комплекс натуральных и экспериментальных исследований, включающий бурение скважин с отбором проб горных пород и подземных вод с разных горизонтов. Опробовались на территории города также естественные выходы (источники) подземных вод, атмосферные осадки и поверхностные воды. Кроме того, изучался общий ионно-солевой, микрокомпонентный и газовый состав подземных вод, анализировались водорастворимый и поглощенный комплексы почв и горных пород, их минералогический и гранулометрический составы, определялись концентрации диоксинов, фенолов, нефтепродуктов, пестицидов, тяжелых металлов в породах и подземных водах. Концентрации свинца, кадмия, меди определялись методом инверсионной вольтамперометрии на полярографе UVA-3, а кобальта, никеля, цинка, марганца – атомно-адсорбционной спектрофотометрии на приборе «Carl Zeiss Jena» марки AAS-3, ртути – на анализаторе «Юлия-2М» методом атомной адсорбции холодного пара.

Диоксины анализировались на хромато-масс-спектрометрах фирмы Finnigan MAT INCOS 50 (США) с чувствительностью 100 пг по 2,3,7,8 -ТХДД и Auto Spec-Ultima фирмы VG (Англия) чувствительностью 1 пг

## Ключевые слова:

геохимия,  
урбанизированные  
территории,  
подземные  
и поверхностные  
воды,  
загрязнение

по 2,3,7,8 – ТХДД. Методика анализа основана на экстракции диоксинов органическими растворителями из проб воды, почвогрунтов, в которые предварительно вводится изотопномеченый стандарт. Далее экстракт очищается от сопутствующих соединений, мешающих определению диоксинов, и анализируется с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии в режиме селективного детектирования ионов с заданными массами [2, 3].

## Результаты и их обсуждение

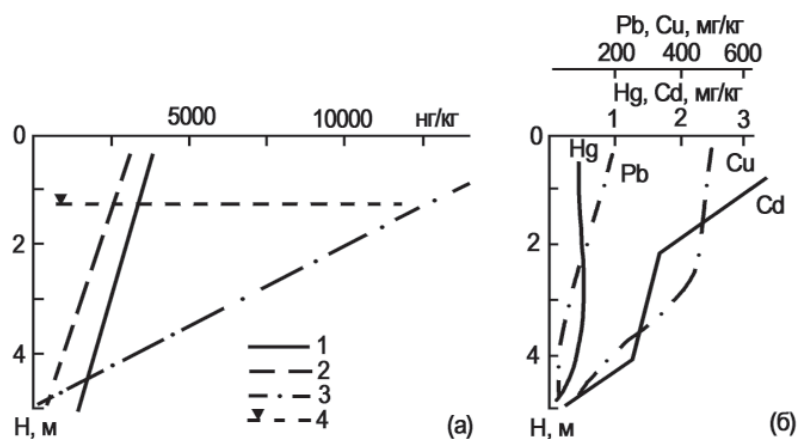
**В**ыполненные на территории города исследования показывают, что химический состав вод в южной (жилой) части города преимущественно гидрокарбонатный и сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевый, магниевый-кальциевый, типы их II и IIIa (по классификации Алекина-Посохова [4]), минерализация воды – 0,66-1,31 г/л. В отдельных случаях установлено присутствие  $\text{NO}_3^-$  (1,1-1,5 г/дм<sup>3</sup>), при этом минерализация воды достигала 2,9-3,0 г/дм<sup>3</sup>. Практически во всех источниках, используемых населением города для питьевых целей, определены высокие концентрации фенолов (до 30, а иногда до 50 ПДК), Мп (до 4 ПДК), Нг (до 2 ПДК), диоксинов (0,023-0,143 пг/дм<sup>3</sup>)<sup>1</sup>.

В промышленной (северной) части города (территории «Уфанефтехим», «Уфаоргсинтез», нефтеперерабатывающих заводов, городской свалки и др.) грунтовые воды часто характеризуются хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным, гидрокарбонатно-хлоридным и хлоридным кальциевым, натриево-кальциевым, магниевый-кальциевый составом. Тип воды II (сульфатно-натриевый) переходит в IIIб (хлоркальциевый), одновременно возрастает минерализация подземных вод от 0,4 до 13,6 г/л. В них присутствуют тяжелые металлы, нефтепродукты (40-161 мг/дм<sup>3</sup>), фенолы (до 0,5, иногда сотни и тысячи мг/дм<sup>3</sup>), диоксины. На территории свалки содержание тяжелых металлов в воде колеблется (мг/л): меди 0,002-27,9, свинца 0,05-9,4, кадмия 0,0003-1,29, цинка 13,0-63,6, железа 420,8-2540, марганца 7,2-31,6, хрома 0,8-15,3. Суммарное содержание диоксинов в грунтовых водах на свалке от 1,01 до 18,57 нг/л (51-929 ПДК), в том числе 2,3,7,8-ТХДД (полихлорированных дибензо-п-диоксинов) – от 0,25 до 1,45 нг/л. Кроме того, суммарное

<sup>1</sup> Максимально допустимое содержание диоксинов в воде, принятое в России в 1991 г. – 20 пг/л (до 1991 г. – 0,26, а в США – 0,013 пг/дм<sup>3</sup> [5])







**Рис. 3.** Изменение концентраций диоксинов (а) и тяжелых металлов (б) в горных породах на территории городской свалки. 1 – суммарное содержание ТХДД; 2 – содержание 2,3,7,8-ТХДД, 3 – суммарное содержание ТХДФ; 4 – уровень грунтовых вод

содержание полихлорированных дибензофуранов (ТХДФ) – от 1,05 до 6,72 нг/л, в том числе токсичных 2,3,7,8-ТХДФ от 0,25 до 0,9 нг/л.

Высокие концентрации диоксинов, фенолов, тяжелых металлов отмечаются и в горных породах, содержащих подземные воды. На территории свалки суммарное содержание ТХДФ на глубине 2 м достигает 12330 нг/кг, а наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД 7540 нг/кг (рис. 3).

На глубине 4 м концентрация 2,3,7,8-ТХДД составляет 500 нг/кг, а суммарное содержание ТХДД – 1510 нг/кг. Концентрация (мг/кг) меди изменяется с глубиной (мг/кг) от 9191-500 (глубина 2-3 м) до 46,0 (5 м) и до 28 (16 м), свинца, соответственно – 296-18,5, кадмия – 27,78-0,6, ртути – 2,8-0,04.

В подземных водах на территории «Уфанефтехим» суммарное содержание ТХДД составляет 300 (рис. 2, скв. 34) – 7500 (скв. 19, 31, 33а) пг/дм<sup>3</sup>, в том числе 2,3,7,8-ТХДД 300-2060 пг/дм<sup>3</sup>. Суммарное содержание ТХДФ составляет 250-300 пг/дм<sup>3</sup>.

В других (нижележащих) водоносных горизонтах отмечены также высокие концентрации нитратов и нефтепродуктов (например, до 300 мг/дм<sup>3</sup> нитратов и до 85 мг/дм<sup>3</sup> нефтепродуктов в уфимском водоносном горизонте)

Даже воды кунгурских отложений, залегающих на глубине >50 м, содержат в очень высоких концентрациях (мг/дм<sup>3</sup>) нефтепродукты (26-104), фенолы (0,035-9), Fe (18,8-44,4), Mn (0,67-1,4), Al (0,22-0,93).

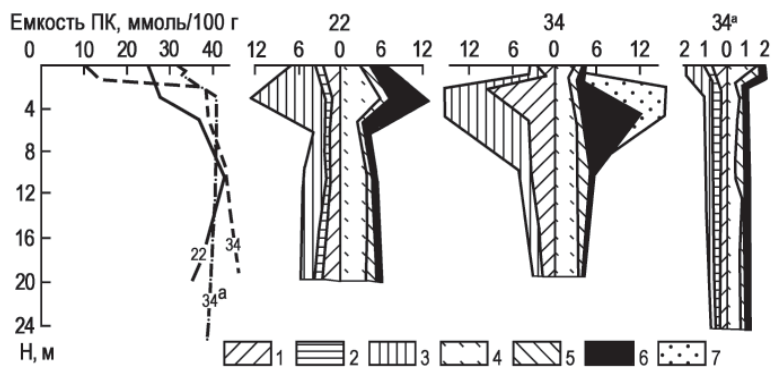
В промышленной части города, где нефтеперерабатывающие, нефтехимические, химические и другие промышленные предприятия образуют гигантский источник

загрязнения природной среды, в подземных водах, как указывалось, обнаруживаются anomalно высокие концентрации многих химических соединений (органических и неорганических). Исследования показывают, что наиболее интенсивному воздействию геологическая среда подвергнута с поверхности до глубины 15–20 м. Диоксины и тяжелые металлы в почвогрунтах на территории промышленных предприятий концентрируются в приповерхностной зоне (до 5–7 м). В интервале глубин от 5–7 до 20 м содержание их значительно уменьшается. Жидкие органические загрязнители и водорастворимые соли проникают практически на всю зону активной циркуляции.

На территории «Уфанефтехим», сложенной глинистыми плиоценовыми породами (рис. 1, 2), на глубинах до 20 м установлено присутствие как в подземных водах, так и в породах фенолов, пестицидов (2,4-Д, 2,6-Д, 2,4-6Т и др.). Содержание фенолов (мг/л) в воде колеблется от 0,4 до 2575 (в породах от 0,26 до 500), 2,4 Д – от 0,21 до 425 (в породах 0,03-584), 2,6 Д – от 0,04 до 100 (в породах 0,001-320), 2,4 6Т – от 0,004 до 230 (в породах 0,005-200). В скважине глубиной 75 м, пробуренной на территории «Уфаоргсинтез» и вскрывшей породы четвертичного, неогенового, уфимского и кунгурского возраста, отмечено присутствие фенолов во всех интервалах. Причем с глубиной содержание их увеличивается в интервале 59-75 м и достигает 9 мг/л.

Фенолы, удельная масса которых 1,071-1,453 г/дм<sup>3</sup>, при длительном поступлении путем свободной конвекции способны глубоко проникать в горные породы, что подтверждается натурными наблюдениями (присутствием их в подземных водах на глубине до 75 м). Они растворимы и в воде, и в органических растворителях.





**Рис. 4.** Изменение емкости поглощенного комплекса и состава поровых растворов глинистых пород на территории «Уфанефтехим» (рис. 2, скв. 22, 34) и за его пределами.

1-7 – ионы: 1 – кальциевый, 2 – магниевый, 3 – натриевый и калиевый, 4 – гидрокарбонатный, 5 – сульфатный, 6 – хлоридный, 7 – нитратный.

Неоген-четвертичные глинистые породы, развитые в промышленной зоне, обладают, в целом, высокими сорбционными свойствами. Емкость поглощенного комплекса (ПК) составляет 43,2-46,1 ммоль /100 г (рис. 4). В нем доминируют двухвалентные катионы (до 97,5-98,6 %): кальций 83,2-87,8 % и магний – 10,3-14,1 %. Глинистые минералы представлены группой монтмориллонита (80-85 %), содержание гидрослюд не превышает 10-15 %, а каолинита 3-5 % [6].

Воздействие стоков химических и других предприятий, как уже отмечалось, особенно интенсивно проявляется до глубины 10-20 м. В стоках этих предприятий обычно присутствуют поглощаемые и непоглощаемые вещества, а также лиганды (адденды), которые с катионами раствора образуют комплексные соединения, снижающие адсорбцию катионов и емкость ПК до 24,9-11,65 ммоль/100 г. При этом содержание кальция в ПК падает до 43,3 % и резко возрастает концентрация натрия (до 47,1 %). Калий в ПК пород присутствует в небольших количествах – 0,9-2,3 %.

На территории свалки и нефтехимических предприятий происходят резкие изменения и в составе водорастворимых солей глинистых отложений. Если за пределами этих предприятий водные вытяжки из пород имеют минерализацию всего 76,6-105,6 мг/100 г, то на их территории концентрация растворов достигает 936-1222 мг/100 г. Среди анионов преобладают хлоридный (23,5-41,1 %) и нитратный (22,9-59,5 %) ионы (рис. 4). Доля гидрокарбонат-иона падает до 12,9 %. Среди катионов доминирует ион натрия (39,1-74,4 %). При этом содержание кальция снижается до 23,1-12,4 % против 80,2-56,7 %. Концентрация магния

невысокая (3,1-10,4 %, иногда до 19,3 %), а калия в пределах 0,7-10,1 %. С глубины 8-10 м минерализация водных вытяжек снижается до 200-307 мг-экв/100 г. Здесь же максимальны показатели ПК (46,4-53,9 ммоль/100 г).

Тяжелые металлы активно сорбируются на поверхности глинистых частиц, входят в состав кристаллических решеток и дают собственные минералы в результате изоморфного замещения. На характер распределения по глубине тяжелых металлов влияют емкость ПК, наличие геохимического барьера, состав пород, содержание органических веществ и пр. Накопившиеся в почвогрунтах тяжелые металлы медленно удаляются при выщелачивании. Период полуудаления составляет для цинка 70-150, кадмия 13-110, меди 310-1500, свинца 740-5900 лет [7, 8]. Процесс самоочищения пород практически приближается к бесконечности.

Геохимическая судьба диоксинов в геологической среде слабо изучена. Известно [5, 9], что диоксины весьма стойкие соединения. Они слабо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях, образуются как побочные продукты при некоторых химических процессах. В геологической среде г. Уфа появление диоксинов, связано, главным образом, с крупнейшим в России и в мире производством хлорсодержащих гербицидов 2,4,5-Т и 2,4-Д в «Уфанефтехим». Диоксины сильно абсорбируются почвогрунтами, где они благодаря их химической стабильности к биоразложению могут сохраняться в течение многих лет. Период полураспада в почве наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД составляет 10-20 лет, причем он считается сильно заниженным [5].

Миграционные возможности диоксинов в подземной гидросфере не изучены. В ряде работ [5, 9] предполагалась возможность проникновения их в почвенный слой на незначительную глубину. В целом считалось, что диоксины накапливаются только в гумусовом горизонте (до глубины 20-30 см). Данные для г. Уфа, полученные в ходе исследований по программе «Диоксины» [2] позволяют судить о том, что диоксины вместе с другими органическими соединениями проникают в подземные воды на значительную глубину. По неполным пока данным на территории «Уфанефтехим» в высоких концентрациях они обнаруживаются на глубинах до 10-15 м, а на территории городской свалки до 20 м. [1]

Параметры миграции диоксинов и тяжелых металлов в подземной гидросфере, по-видимому, близки. Это подтверждается сравнени-

ем глубины проникновения диоксинов и тяжелых металлов в глинистые породы на территории городской свалки. Как видно из рис. 3, характер миграции и глубина проникновения этих веществ совпадают. Миграция происходит в водонасыщенной среде (рН-6,73-6,83).

## Заключение

**В** заключение важно подчеркнуть длительный период нахождения загрязняющих веществ в водоносных горизонтах. По данным натурных наблюдений и расчетам [1] он достигает многих десятков и сотен лет. Это связано с тем, что для полного вывода загрязненных вод из горизонта требуется несколько циклов полного водообмена. А продолжительность только одного цикла в зоне активной циркуляции Предуралья изменится от 10-20 лет для интенсивно трещиноватых и закарстованных пород до 100 лет для глинистых терригенных пород. Таким образом, процессы самоочищения водоносных горизонтов и восстановление природных условий даже после ликвидации источника загрязнения продолжаются в течение десятков и даже сотен лет, т.е. превышают время жизни одного поколения.

## Литература

1. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. Уфа: Информреклама, 2005. 344 с.
2. Диоксины: Экологические проблемы и методы анализа. ИППЭиП Уфа, 1995. 360 с.
3. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. М: Химия, 1996. 319 с.
4. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 442 с.
5. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность; ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
6. Попов В.Г. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере / В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов, И.И. Тугуши . БНЦ УрО РАН. Уфа, 1992. 156 с.
7. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. М.: Мир, 1989. 439 с.
8. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец М.: Наука, 2004. 677 с.
9. Диоксины в окружающей среде. Научный доклад по загрязнению № 27. Лондон: Ее Величества правительственное издательство, 1990. 130 с.



R.F. Abdrakhmanov, O.V. Buryachok, S.A. Bahtiarov

## GEOCHEMISTRY OF GROUND WATER IN URBAN AREAS

**G**eological environment within urban areas is a complex constantly changing natural and man-made system. There is an intense transformation of water chemical. On the basis of field and experimental

studies, features of groundwater formation have been clarified. The supertoxicants accumulation in ground waters of urban areas on the example of Ufa has been investigated.

**Key words:** geochemistry, urban area, groundwater and surface water pollution

# ОБРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД В РОТОРНО-ДИСКОВЫХ СМЕСИТЕЛЯХ

**Для повышения эффективности реагентной обработки сточных вод предлагается использовать роторные перемешивающие устройства с рабочими элементами в виде перфорированных дисков. Эти устройства были экспериментально апробированы в процессе обработки кальцийсодержащих стоков углекислым газом с получением товарного продукта – химически осаждённого мела.**

## Введение

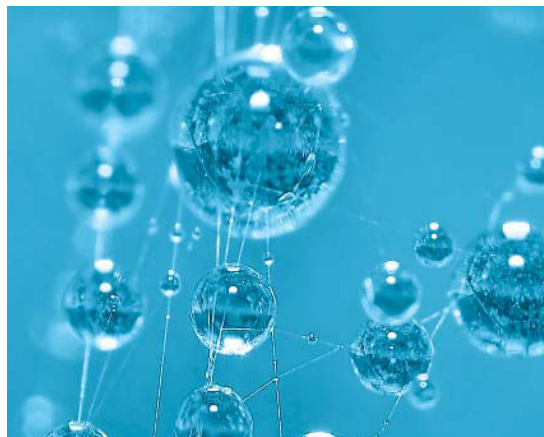
При химической обработке сточных вод различными реагентами необходимо быстро и равномерно распределить их в обрабатываемой среде. Достигается это путём турбулизации обрабатываемого потока в разных типах перемешивающих устройств.

Одним из направлений интенсификации процессов смешения является использование вихревого движения потоков газа или жидкости. Вихревое движение оказывает на обрабатываемую систему комплексное действие различных сил и явлений, к которым можно отнести центробежные и инерционные силы, локальную кавитацию, гидравлические удары, интенсивные турбулентные пульсации, различные вихревые эффекты и т.д. Поэтому вихревое движение приводит к интенсификации процесса смешения неоднородной системы и сопутствующее ей ускорение обменных процессов за счет увеличения удельной поверхности контакта фаз и гидродинамической неустойчивости межфазной поверхности.

Смесители вихревого типа можно разделить на две группы: аппараты без вращающихся элементов - статические смесители и аппараты с вращающимися элементами - динамические смесители.

В статических смесителях турбулизация потока производится за счет установки в корпусе аппарата неподвижных элементов, которые позволяют менять направление движения потока, приводящие к появлению локальных зон интенсивного завихрения. К

**Е.А. Николаев\***,  
кандидат технических  
наук, доцент,  
Уфимский  
государственный  
нефтяной технический  
университет



динамическим смесителям относят устройства, которые в качестве рабочего органа содержат ротор, при вращении которого и создаётся вихревое движение потока, поэтому их часто называют – роторные смесители. Существует множество особенностей конструктивного исполнения роторных смесителей. Так, устройства могут содержать только вращающиеся элементы, а могут вращающиеся элементы чередоваться с неподвижными (статорами). Наличие подвижных и неподвижных элементов, как правило, интенсифицирует процессы смешения. На вращающихся элементах может быть выполнена перфорация как простой, так и сложной геометрической формы, кроме этого на интенсивность гидродинамического воздействия на обрабатываемую среду существенно влияет положение, форма и размер перфораций. Статические смесители отличаются простой конструкцией, неприхотливостью в эксплуатации, низкими затратами на изготовление и эксплуатацию, но данная группа аппаратов не может конкурировать с динамическими по интенсивности воздействия на обрабатываемый поток [1-3].

Из перспективных разновидностей динамических перемешивающих устройств для обработки сточных вод можно выделить

\* Адрес для корреспонденции: [nikevan@rambler.ru](mailto:nikevan@rambler.ru)



роторно-дисковые смесители (РДС) [4-6]. В частности, эти устройства можно использовать для обработки кальцийсодержащих стоков, образующихся в виде невозвратных отходов при производстве таких химических продуктов, как кальцинированная сода или гипохлорит кальция [7, 8].

К примеру, стоки производства гипохлорита кальция представляют собой суспензию гидроксида кальция с общим массовым содержанием компонента  $7\div 10\%$ . Образованные стоки в настоящее время не перерабатываются и полностью сбрасываются в шламостойники. Для решения данной проблемы рациональным направлением является переработка стоков с получением товарного продукта.

Наиболее перспективно выбрать получение высококачественного химически осажденного карбоната кальция в связи с его возрастающей потребностью - он нашёл широкое применение в пищевой, медицинской, косметической, резинотехнической, кабельной, бумажной, лакокрасочной, химической промышленности, в производстве пластмасс и полимеров, в сельском хозяйстве и т. д.

Оптимальным с технологической точки зрения способом получения высококачественного синтетического карбоната кальция является карбонизация раствора гидроксида кальция в присутствии карбоната или гидроксида натрия [9]. Карбонат (гидроксид) натрия в реакционной смеси необходим для ускорения реакции перевода всего гидроксида кальция в карбонат, т.е. он служит катализатором реакции.

В настоящее время получение химически осаждённого карбоната кальция карбонизацией раствора гидроксида кальция осуществляют в аппаратах барботажного типа [10]. Недостатками проведения процесса в аппаратах барботажного типа является неэффективное использование карбонизирующего газа, длительность процесса, крупнодисперсность получаемых частиц.

Для выявления возможности применения аппаратов типа РДС в процессе карбонизации кальцийсодержащих стоков и исследование закономерностей проведения данного процесса под воздействием различных переменных физических факторов были проведены экспериментальные исследования.

#### Конструкции РДС

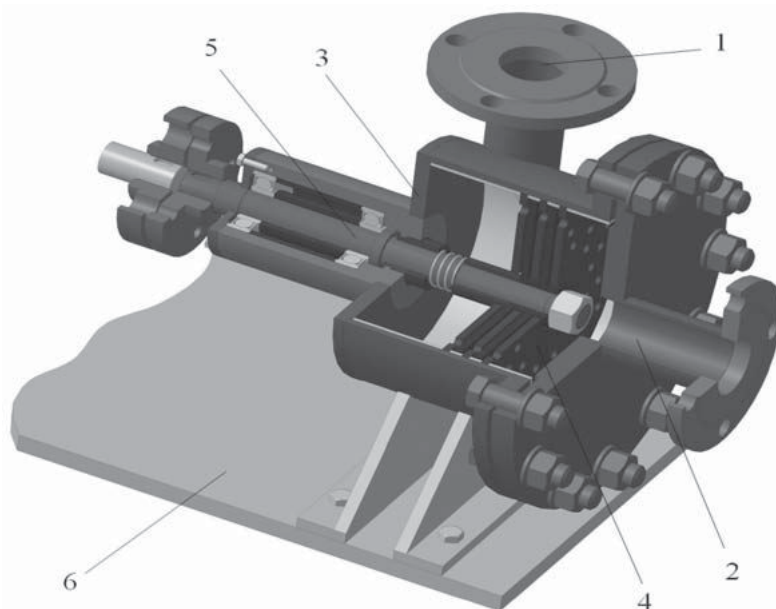
Типовые конструкции РДС состоят из загрузочного и разгрузочного патрубка, неподвижного цилиндрического корпуса, в объёме которого жёстко зафиксированы перфорированные диски, расположенные поочерёдно с аналогичными по конструкции перфориро-

ванными дисками, закреплёнными на вращающемся роторе. Причём отверстия перфорированных дисков могут быть выполнены в различном исполнении (круглые, прямоугольные, трапецеидальные и т.д.) и ориентироваться под различным углом в направлении от центра к периферии. Ротор с дисками может располагаться между двумя опорами или консольно на свободном конце вала (рис. 1). Пара, состоящая из одного подвижного и одного неподвижного диска, составляет рабочую ступень аппарата.

РДС может быть выполнен с возможностью регулирования зазора между подвижными и неподвижными перфорированными дисками с помощью регулирующего устройства или с помощью дистанцирующих колец. Возможность изменения величины зазора между вращающимися и неподвижными дисками позволит получать на выходе из аппарата дисперсные частицы требуемых размеров.

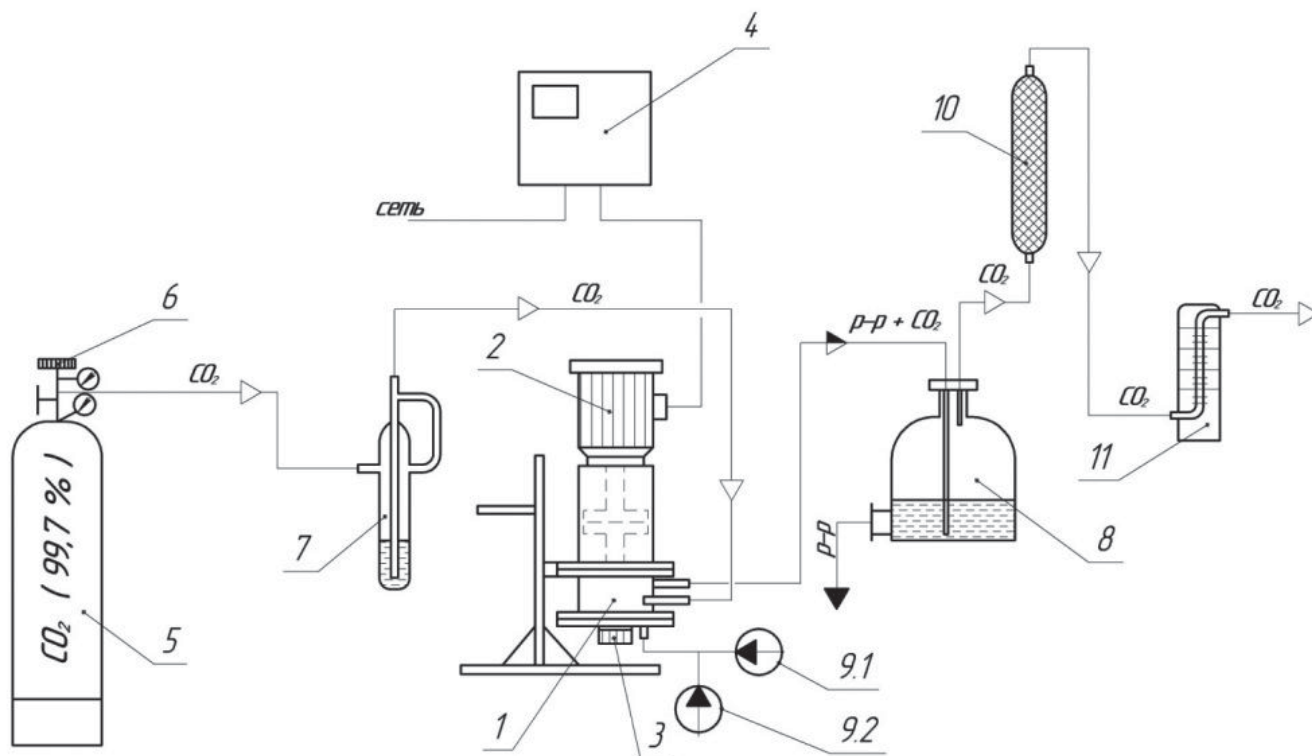
При работе РДС под действием массовых сил или искусственно создаваемого избыточного давления обрабатываемая смесь перемещается от загрузочного парубка к разгрузочному. При движении через перфорированные диски обрабатываемая смесь подвергается интенсивному механическому и гидродинамическому воздействию с проведением процесса диспергирования и перемешивания.

Интенсивность механического воздействия достигается относительно высокой частотой вращения ротора и возникающим в связи с этим высокотурбулентным движением



1 и 2 – загрузочный и разгрузочный патрубок, 3 - неподвижный цилиндрический корпус, 4 - перфорированные диски, 5 – вал, 6 - опора

Рис. 1. Схема РДС с двумя подвижными дисками на консоли.



обрабатываемой среды в зазорах между вращающимися и неподвижными перфорированными дисками и за счёт принудительного перекрытия каналов течения обрабатываемой среды с возникновением значительных значений градиента скорости и давления. Отверстия в роторе и статоре создают осевой поток, непрерывно ориентируют элементы объёма среды перпендикулярно направлению сдвигового воздействия, а также дробят потоки на малые объёмы, способствуя значительному увеличению площади поверхности раздела и равномерному распределению элементов объёма обрабатываемой смеси в аппарате. Кроме того, поскольку материал обрабатывается в малом зазоре, в нём возникают большие скорости сдвига, что позволяет достичь высокой интенсивности деформационного воздействия.

1 – РДС, 2 – электродвигатель, 3 – механизм регулирования зазора между рабочими элементами аппарата, 4 – преобразователь частоты вращения электродвигателя, 5 – баллон углекислого газа, 6 – редуктор баллона углекислого газа, 7 – реометр влажный, 8 – ёмкость газоотделения (сепаратор), 9.1 и 9.2 – насосы, 10 – адсорбер с цеолитом КА (размер пор  $3\text{Å}$ ), 11 – реометр сухой.

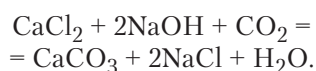
## Материалы и методы исследования

Испытания РДС проводились на экспериментальной установке, упрощённая схема которой представлена на рис. 2. Испытываемый в процессе карбонизации раствора аппарат выполнен с возможностью изменения числа ступеней и имеет следующие конструктивные параметры: радиус диска  $R_D = 6,125 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ; радиус вала  $R_B = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ; число отверстий диска  $z_{\text{отв}} = 16$ ; площадь одного отверстия  $S_{\text{отв}} = 17,66 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ ; величина зазора  $h = 1 \text{ мм}$  между вращающимися и неподвижными дисками.



Рис. 2. Схема экспериментальной установки и её внешний вид.

Суспензия гидроксида кальция (с концентрацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  120 г/л) насосом 9.1 подавалась в реакционный аппарат РДС 1, состоящий из 2 ступеней со скоростью 0,29 л/мин. Одновременно в аппарат насосом 9.2 подавался раствор щёлочи (с концентрацией  $\text{NaOH}$  114 г/л) со скоростью 0,11 л/мин, а также из баллона с диоксидом углерода 5 через редуктор 6 подавался карбонизирующий реагент – диоксид углерода (с содержанием  $\text{CO}_2$  92 %) со скоростью 6,9 л/мин. Расход подаваемого в аппарат диоксида углерода контролировался по влажному реометру 7. Частотный преобразователь 4 обеспечивал частоту вращения электродвигателя 2 в 700 об/мин. Основная реакция процесса:



Газожидкостная меловая суспензия после выхода из аппарата поступала в сепаратор 8, где происходило отделение газа. После сепаратора газ проходил через слой цеолита КА (размер пор  $3\text{A}^\circ$ ) в адсорбере 10, избирательно поглощающий из смеси газа только пары воды, не адсорбируя углекислый газ. Выход диоксида углерода регистрировался на сухом реометре 11. Меловая суспензия анализировалась на содержание  $\text{CaCO}_3$  методом нейтрализации, эффективность использования диоксида углерода  $\eta$  (%) находилась расчётным путём.

Оставляя без изменения скорость подачи реагентов в аппарат, эксперименты проводили при различных угловых скоростях вращения ротора, а также увеличивая число пар перфорированных дисков (т.е. ступеней) на валу аппарата. Величину зазора устанавливали с помощью механизма 3.

В ходе экспериментов исследовалось влияние конструктивных параметров аппарата, скорости вращения ротора на выход целевого продукта. Эффективность работы РДС при различных условиях оценивалась по следующим критериям:

- ◆ потребляемая мощность;
- ◆ массовая доля карбоната кальция в суспензии;
- ◆ эффективность использования диоксида углерода;
- ◆ коэффициент массопередачи.

### Результаты и их обсуждение

Основные результаты представлены на рис. 3 и 4 и табл. 1–3.

Значения коэффициента массопередачи  $K$ ,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , рассчитанного исходя из данных [11], представлены в табл. 2.

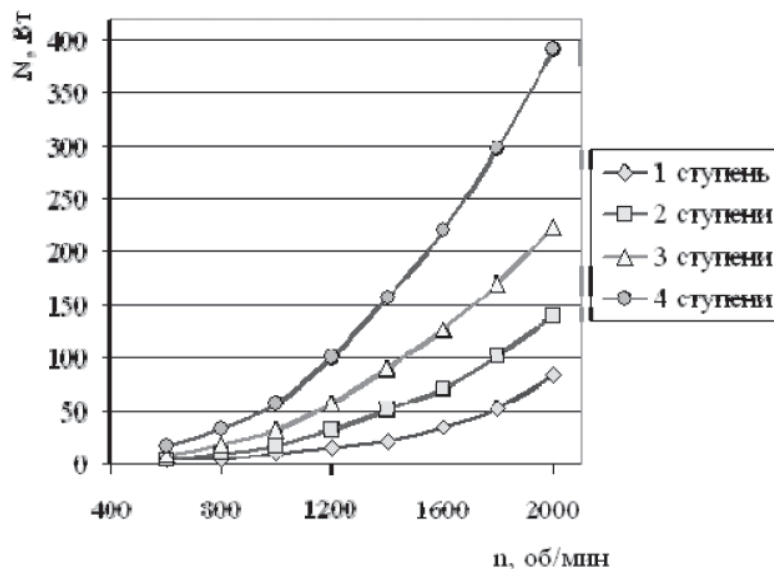


Рис. 3. Графики зависимостей потребляемой мощности от числа оборотов ротора для различных чисел ступеней.

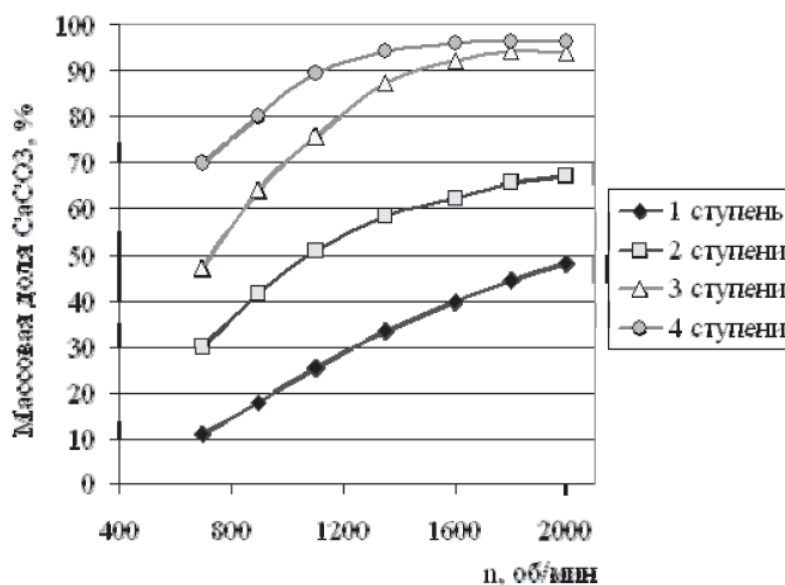


Рис. 4. График изменения массовой доли карбоната кальция от числа оборотов ротора для различных чисел ступеней.

Таблица 1

Эффективность использования диоксида углерода  $\eta$ , % от числа оборотов ротора для различных чисел ступеней аппарата

n, об/мин	Число ступеней			
	1 ступень	2 ступени	3 ступени	4 ступени
700	18,1	44,4	56,2	76,7
900	26,9	52,8	66,5	84,7
1100	34,3	61,4	77,2	91,5
1350	41,6	67,3	85,5	96,3
1600	48,6	71,7	92,3	97,2
1800	52,0	74,9	94,8	97,6
2000	55,2	76,5	95,0	97,7

**Таблица 2**

Коэффициент массопередачи К 103 от числа оборотов ротора для различных чисел ступеней аппарата

n, об/мин	Число ступеней			
	1 ступень	2 ступени	3 ступени	4 ступени
600	1,8	4,4	6,2	9,0
800	2,9	5,7	7,6	10,1
1000	3,9	7,1	9,1	11,1
1200	4,7	8,1	10,4	12,0
1400	5,5	8,9	11,3	12,5
1600	6,0	9,6	12,1	12,6
1800	6,7	10,0	12,5	12,8
2000	7,1	10,4	12,7	12,9

Анализ данных, представленных на *рис. 4* и в *табл. 1*, показывает, что для аппарата с числом ступеней, равным три и четыре, при числе оборотов ротора свыше 1700÷1800 об/мин наблюдается прекращение роста массовой доли карбоната кальция в суспензии и, соответственно, эффективности использования диоксида углерода. Кривые зависимости массовой доли карбоната кальция от числа оборотов ротора (*рис. 4*) для аппарата с тремя и четырьмя ступенями в интервале 1700÷2000 об/мин отличаются не более, чем на 5 % по величине массовой доли карбоната кальция; аналогичные данные по эффективности использования диоксида углерода приведены в *табл. 1*. На графике зависимости потребляемой мощности от числа оборотов ротора (*рис. 3*) в интервале 1700÷2000 об/мин значение мощности для аппарата с тремя и четырьмя ступенями отличается в 1,6÷1,8 раз. Таким образом, учитывая затраты мощности оптимальный режим работы аппарата наблюдается при числе оборотов ротора 1700÷1800 об/мин при трёх ступенях аппарата.

Для обоснования перспективности применения РДС в процессе карбонизации кальцийсодержащего раствора приведена таблица сравнения с аппаратом барботажного типа. Процесс карбонизации проводили в РДС с тремя ступенями при числе оборотов ротора в 1700 об/мин. Расход суспензии гидроксида кальция (с концентрацией Са(ОН)<sub>2</sub> 120 г/л), раствора щёлочи (с концентрацией NaOH 114 г/л) и диоксида углерода поддерживался в 0,29 л/мин, 0,11 л/мин и 6,9 л/мин соответственно. Аппарат барботажного типа представлял собой цилиндрическую ёмкость объёмом 2 л, на дне которого находился барботёр в виде спирали.

Меловая суспензия на выходе из аппарата подвергалась анализу на дисперсный состав частиц химически осаждённого мела в лабораторном аппарате «Норба Сара-700».

Как видно из *табл. 3*, при одинаковых количествах подаваемого диоксида углерода в аппарате барботажного типа степень использования диоксида углерода и продолжительность процесса карбонизации в десятки раз меньше, чем в РДС. Несмотря на то, что один из этих аппаратов динамический – РДС, а другой статический – аппарат барботажного типа, в их сравнении важное значение имеет дисперсный состав получаемого химически осаждённого мела. Наиболее востребованным и дорогостоящим считается мел с размерами частиц не более 20 мкм. Размеры частиц химически осаждённого мела, полученного в РДС, меньше частиц, полученных в аппарате барботажного типа в 5÷8 раз, а максимальные размеры их не превышают 20÷22 мкм.

В РДС с тремя рабочими ступенями при частоте вращения ротора в 1700 об/мин проводили карбонизацию реальных стоков производства гипохлорита кальция с концентрацией гидроксида кальция в них 112 г/л. Расход раствора щёлочи (с концентрацией NaOH 107 г/л), суспензии гидроксида кальция и диоксида углерода составлял 0,27 л/мин, 0,1 л/мин и 7,7 л/мин, соответственно. Полученную меловую суспензию промывали дистиллированной водой от хло-

**Таблица 3**

Сравнительные характеристика РДС и аппарата барботажного типа

№ Опыта	Показатели процесса карбонизации	Аппараты	
		Роторно-дискосый смеситель	Аппарат барботажного типа
1	Время карбонизации, мин	1,0	32,0
	η, %	70,8	2,1
	Расход СО <sub>2</sub> , л/мин	5,2	5,2
	Размер частиц тах, мкм более 50 %, мкм	25 10÷12	110 35÷70
2	Время карбонизации, мин	1,0	32,0
	η, %	78,9	2,47
	Расход СО <sub>2</sub> , л/мин	5,8	5,8
	Размер частиц тах, мкм более 50 %, мкм	20 8÷11	95 35÷70
3	Время карбонизации, мин	1,0	32,0
	η, %	85,9	2,68
	Расход СО <sub>2</sub> , л/мин	6,3	6,3
	Размер частиц тах, мкм более 50 %, мкм	20 6÷10	95 35÷65
4	Время карбонизации, мин	1,0	32,0
	η, %	93,8	2,9
	Расход СО <sub>2</sub> , л/мин	6,9	6,9
	Размер частиц тах, мкм более 50 %, мкм	18 4÷8	90 35÷60



**Таблица 4**

Основные физико-химические показатели опытного образца мела в сравнении с мелом первого сорта по ГОСТ 8253-79

Наименование показателей	Мел первого сорта по ГОСТ 8253-79	Мел - опытный образец
Массовая доля углекислого кальция, %, не менее	98	97
Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	0,1	0,1
Массовая доля железа в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не более	0,1	0,1
Остаток на сите № 0045, %, не более	0,4	0,2
Плотность, г/см <sup>2</sup> , не более	0,3	0,3
Массовая доля влаги, %, не менее	0,5	0,4
Массовая доля хлор-ионов, %, не более	не нормируется	0,47
Белизна, %, не менее	93	95

ридов натрия и фильтровали на лабораторном вакуум-фильтре. Осадок просушивали в печи и пропускали через лабораторную валковую дробилку. В табл. 4 приведены основные физико-химические показатели опытного образца мела в сравнении с мелом первого сорта по ГОСТ 8253-79.

В результате исследований процесса карбонизации реальных стоков производства гипохлорита кальция в РДС был получен образец химически осажденного мела [12, 13], показатели которого максимально приближены к аналогичным показателям мела первого сорта по ГОСТ 8253-79.

### Заключение

Таким образом, одно из возможных применений аппаратов типа РДС в химической промышленности - получение химически осажденного мела.

Для снижения материальных затрат вместо товарных продуктов (кальцинированная

сода, едкий натр) можно использовать полуфабрикаты, например, электрощелока.

Следует заметить, что в качестве поставщика карбонизирующего агента – CO<sub>2</sub>, может быть использован любой промышленный источник - печи обжига известняка, дымовые газы котельных и т.д., так называемые «парниковые газы», выбросы которых негативно влияют на окружающую среду.

### Литература

1. Богданов В.В. и др. Эффективные малообъемные смесители. Л.: Химия, 1989. 224 с.
2. Николаев Е.А. Статические и динамические смесители для компаундирования нефтепродуктов / Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2011. № 3. С. 29-34.
3. Николаев Е.А. Обзор статических смесителей в нефтеперерабатывающей промышленности / Е.А. Николаев, В.Г. Афанасенко, Е.В. Боев // Инженер-нефтяник. 2011. № 2. С. 47-50.





4. Шулаев Н.С. Малообъёмные роторно-дисковые смесители, / Н.С. Шулаев, Е.А. Николаев, С.П. Иванов. М.: Химия, 2009. 186 с.
5. Шулаев Н.С. Разработка конструкции малообъемного роторно-дискового дезинтегратора-смесителя для получения гетерогенных смесей / Н.С. Шулаев, Е.А. Николаев, С.П. Иванов, Е.В. Боев // Химическая промышленность сегодня. 2008. № 3. С. 42-44.
6. Николаев Е.А. Влияние конструктивных особенностей роторно-дисковых смесителей на гидродинамические режимы обработки жидких сред / Е.А. Николаев, Н.С. Шулаев/

**Ключевые слова:**  
ротор,  
диск,  
смеситель,  
кальцийсодержащие  
стоки,  
химически  
осаждённый мел

- Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2010. № 9. С. 11-12.
7. Мельников Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. / Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова. М.: Химия, 1983. 432 с.
  8. Сухотин А. М., Лабутич А.Л. Коррозия и защита химической аппаратуры: В 9 т. Л.: Химия, 1972. Т. 6. 376 с.
  9. Патент РФ № 2051101. С01F11/18 Способ получения химически осажденного мела / Тер-Аракелян К.А., Татевосян А.В., Финкельштейн Б.И., Оганян Р.С. // Заявлено 02.17.1992. Опубл. 12.27.1995. Бюл. № 17.
  10. Паус К.Ф. Химия и технология мела. / К.Ф. Паус, И.С. Евтушенко. М.: Стройиздат, 1977. 132 с.
  11. Зимин А.И. Абсорбция диоксида углерода водой в роторном аппарате с модуляцией потока / А.И. Зимин, В.Ф. Юдаев // ТОХТ. 1989. Т. 23. № 5.
  12. ГОСТ 21138.5-78. Мел. Метод определения массовой доли углекислого кальция и углекислого магния. М.: Изд-во стандартов, 1978. 16 с.
  13. ГОСТ 21138.0-85. Мел. Общие требования к методам анализа. М.: Изд-во стандартов, 1984. 13 с.



E.A. Nikolaev

## WASTE WATER TREATMENT IN ROTOR-TYPE DISK MIXER

Rotor-type disk mixers are suggested to improve the efficiency of reagent waste water treatment. These devices have been experimentally tested in the

process of calcium-sink treatment by carbon dioxide with generation of marketable product – chemically precipitated chalk.

**Key words:** rotor, disk, mixer, calcium-sinks, calcium carbonate precipitated

# ПЕРЕНОС ИОНОВ через ионообменные МЕМБРАНЫ в процессе электродиализного **КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

**Исследован массоперенос ионов через ионообменные мембраны при электродиализе в широком диапазоне плотности тока. Измерены числа переноса, а также потоки ионов соли и ионов среды, образующиеся при превышении предельно диффузионного тока.**

## Введение

**В**озможность концентрирования растворов является одним из основных свойств электродиализной техники. Концентрирование растворов можно рассматривать в двух аспектах:

концентрирование с целью выделения ценного продукта (например, извлечение металлов из сточных вод);

концентрирование с целью минимизации объема концентрата или рассола, подлежащего утилизации (чаще всего выпарке).

Работа электродиализных аппаратов в режиме «концентрирование» имеет свои особенности, связанные с наличием электрофоретического (электроосмотического) эффекта, сущность которого заключается в том, что при значительной разнице концентраций солей в рассольном и диализатном трактах концентрирование связано со значительными потерями опресненной воды, которая переходит в тракт концентрирования.

Описание процессов массопереноса в растворах электролитов при протекании электрохимических реакций необходимо при разработке и совершенствовании разнообразных промышленных процессов, аппаратов и является частью теоретических основ электрохимической технологии. Главная задача при этом состоит в установлении зависимости распределения плотности тока на электродах от всех условий проведения технологического процесса. Трудности ее решения в различных случаях связаны с необходимостью учета гидродинамического режима течения раствора, диффузии и миг-

**Е.С. Гуляева\***,  
аспирант,  
Московский  
государственный  
университет  
инженерной экологии  
(МГУИЭ)

**М.Г. Беренгартен**,  
кандидат химических  
наук, профессор,  
проректор,  
заведующий  
кафедрой ЮНЕСКО  
Техника экологически  
чистых производств,  
Московский  
государственный  
университет  
инженерной экологии  
(МГУИЭ)



рации ионов, тепловыделения, концентрационных зависимостей транспортных свойств растворов и др.

Целью данной работы является исследование массопереноса ионов соли и продуктов диссоциации воды через катионообменные и анионообменные мембраны в широком диапазоне плотности тока.

## Материалы и методы исследования

**В** работе использовалась электродиализная ячейка, камеры которой образованы ионообменными гетерогенными мембранами и расположенными между ними сепараторами из инертного материала. Гетерогенные мембраны – это полимерные композиции в виде пленок, которые получены механическим смешиванием размолотых ионитовых смол (65%) и полиэтилена. В работе использовались гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-40, МК-41, МА-41 производства ОАО «ЩекиноАзот» *табл. 1.*

\* Адрес для корреспонденции: [egulyaeva@mail.ru](mailto:egulyaeva@mail.ru)

**Таблица 1**

Характеристика мембран

Мембрана	Марка ионита	Функциональные группы
МК-40	КУ-2	-SO <sub>3</sub>
МА-40	ЭДЭ-10П	-NR <sub>3</sub> , =NH, ≡N
МК-41	КФ-1	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
МА-41	АВ-17	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Рабочая поверхность одной ионообменной мембраны составляла 56 см<sup>2</sup>, межмембранное расстояние 0,1 см, диапазон изменения скорости потока от 0,01 до 0,28 м/с.

Рассмотрим принцип работы электродиализного аппарата. Из каждой четной секции электродиализатора, называемой секцией деионизации (обессоливания), катионы мигрируют к катоду при наложении на систему градиента электрического потенциала и переносятся постоянным электрическим током через катионообменные мембраны в нечетные секции. Дальнейшая электромиграция катионов к катоду ограничена малопроницаемыми для них анионообменными мембранами. Анионы из растворов секции деионизации мигрируют по направлению к аноду через анионообменные мембраны, однако на пути к аноду их миграцию ограничивают малопроницаемые для анионов катионообменные мембраны и они накапливаются также, как и катионы, в нечетных секциях, которые называют секциями концентрирования (рассольными). При подборе оптимальных параметров процесса растворы равных концентраций, поступающие во все секции, увеличивают концентрацию в секциях концентрирования, а концентрация вытекающего раствора из секций деионизации близка к нулю.

После каждого эксперимента продукты из секций концентрирования и обессоливания анализировали и определяли в них содержание сульфат-иона фотометрическим методом. Реакцию среды определяли методом прямой потенциометрии, используя стеклянный электрод в качестве индикаторного, электропроводность раствора – кондуктометрическим методом.

По результатам анализа рассчитывали потоки ионов и числа переноса через ионообменные мембраны. Поток ионов определяли по формуле

$$J_i = \frac{M}{F_{эф} \cdot \tau}, \quad (1)$$

где  $M$  – число молей ионов, перенесенных через мембрану,

$F_{эф}$  – эффективная площадь мембраны,  
 $\tau$  – время проведения эксперимента.

Числа переноса были рассчитаны по уравнению

$$\bar{t}_i = \frac{z_i \cdot F \cdot J_i}{j}, \quad (2)$$

где  $j$  – плотность тока,  
 $z_i$  – число зарядов иона,  
 $F$  – число Фарадея.

Величина предельного тока пропорциональна концентрации раствора

$$i_{lim} = \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot \delta}, \quad (3)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии,  
 $C_0$  – начальная концентрация раствора,  
 $\bar{t}_i$  и  $t_i$  – числа переноса противоиона в мембране и растворе,  
 $\delta$  – толщина диффузионного пограничного слоя.

Поскольку сепараторы из инертного (не проводящего ток) материала являются непроницаемыми для противоионов соли и экранируют часть поверхности массообмена, то линии тока сгущаются на проводящих участках мембраны.

Поверхность мембран можно разбить на зоны, не участвующие в массопереносе (экранированная поверхность), и зоны активного массообмена. Следовательно, предельный ток можно описать формулой, полученной из уравнения (3):

$$i_{lim} = \frac{K \cdot z_i \cdot F \cdot D_i \cdot C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot \delta_k}, \quad (4)$$

где  $K$  – доля неэкранированной поверхности мембраны, доступной для протекания тока,  
 $\delta_k$  – средняя толщина диффузионного слоя на неэкранированных участках, доступных для массопереноса.

Толщина диффузионного пограничного слоя:

$$\delta = 1,02(y \cdot D \cdot h / \bar{w})^{1/3}, \quad (5)$$

где  $y$  – длина канала,  
 $h$  – межмембранное расстояние,  
 $\bar{w}$  – средняя скорость потока в канале [2].

Тот факт, что толщина диффузионного слоя в мембранном пустом канале и канале с сепаратором является функцией продольной координаты, представляет определенные неудобства при теоретической обработке и интерпретации экспериментальных данных. Как и в «пустом» канале, так и в канале с инертным материалом имеются зоны развивающегося и развитого диффузионного слоя. Однако в последнем случае протяженность начального участка, где происходит развитие



среднего диффузионного слоя (длина установления), гораздо короче, а толщина установившегося (развитого) диффузионного слоя – меньше. Из описанного в работе [3] модельного представления следует, что длина установления определяется межмембранным расстоянием  $h$ , а также расстоянием между поперечными потоку связями и расположением связей инертного материала относительно направления потока раствора. Часто удобно пользоваться безразмерными параметрами для характеристики массопереноса в мембранном канале. Скорость массопереноса определяется числом Шервуда, которое может быть выражено в двух формах:

$$Sh = \frac{i_{\text{лим}} \cdot d_{\text{экв}} \cdot (\bar{t}_i - t_i)}{F \cdot D \cdot C} = \frac{d_{\text{экв}}}{\delta}, \quad (6)$$

где  $C$  – концентрация электролита в ядре потока,  $d_{\text{экв}}$  – характерный размер (эквивалентный диаметр).

Обычно для щелевых каналов в качестве  $d_{\text{экв}}$  берется удвоенное расстояние между стенками канала  $d_{\text{экв}} = 2h$  [2]. Скорость течения жидкости в канале характеризуется числом Рейнольдса ( $Re$ ), а вязкость жидкости – числом Шмидта ( $Sc$ ):

$$Re = \frac{2 \cdot h \cdot \bar{w}}{\nu}, \quad (7)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (8)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость жидкости. Критериальное уравнение, с учетом ранее полученных данных, приняло вид:

$$Sh = 0,255 Re^{0,42} Sc^{0,33}. \quad (9)$$

Для оценки эффективности процесса использовалась величина фактора концентрирования:

$$F_k = \frac{C_{\text{конц}}}{C_0} \quad (10)$$

## Результаты и их обсуждение

В соответствии с матрицей планирования полного четырехфакторного эксперимента типа  $2^n$  были получены функции  $C_k = f(C_H)$ ,  $C_k = f(F_{\text{эф}})$ ,  $C_k = f(w)$ ,  $C_k = f(I)$ , где  $C_k$  – конечная концентрация иона в растворе,  $C_H$  – начальная концентрация иона в растворе. В результате математической обработки массива экспериментальных данных получены зависимости чисел переноса и

### Ключевые слова:

анионообменная мембрана, катионообменная мембрана, перенос, электролиз, сульфат натрия

потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока, плотности тока нормированной на предельно-диффузионную величину (рис.1-4). Результаты представлены в виде регрессионных зависимостей:

♦ для мембраны МК-40  
 $t_{Na} = I^{-0,14}$

♦ для мембраны МК-41  
 $t_{Na} = 0,88I^{-0,165}$

♦ для мембраны МА-40  
 $t_{SO_4^{2-}} = 0,83I^{-0,24}$

♦ для мембраны МА-41  
 $t_{SO_4^{2-}} = 0,72I^{-0,36}$

где  $I$  – безразмерная плотность тока, технологические параметры изменялись в следующих диапазонах:  $w_{\text{потока}} = 0,01 \div 0,28$  м/с,  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,005 \div 0,1$  М,  $F_{\text{эф}} = 224 \div 1120$  см<sup>2</sup>,  $I = 0 \div 6$ .

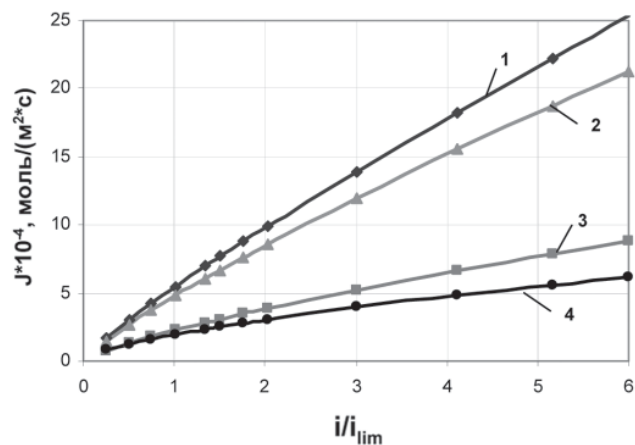


Рис. 1. Зависимость потоков ионов соли от безразмерной плотности тока при  $w = 0,124$  м/с,  $C_H = 0,02$  М: 1 –  $\text{Na}^+$  МК-40; 2 –  $\text{Na}^+$  МК-41; 3 –  $\text{SO}_4^{2-}$  МА-40; 4 –  $\text{SO}_4^{2-}$  МА-41.

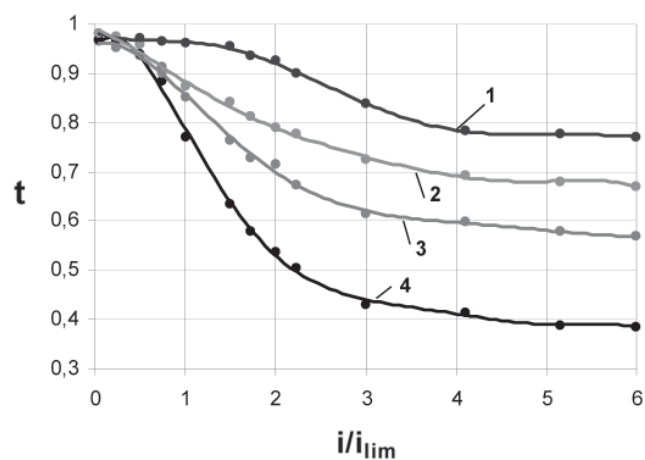
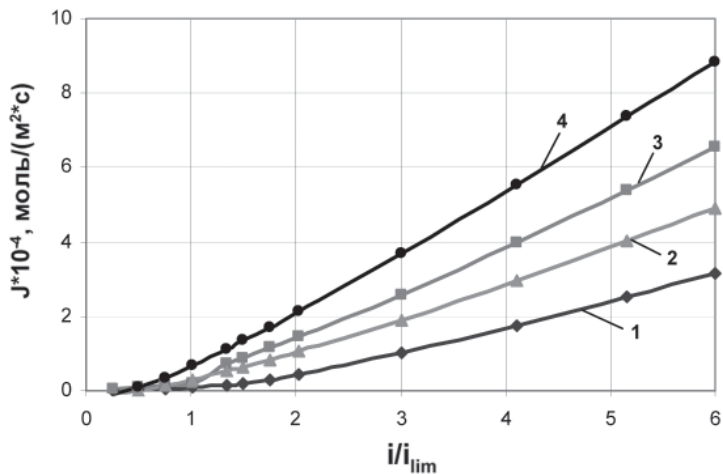
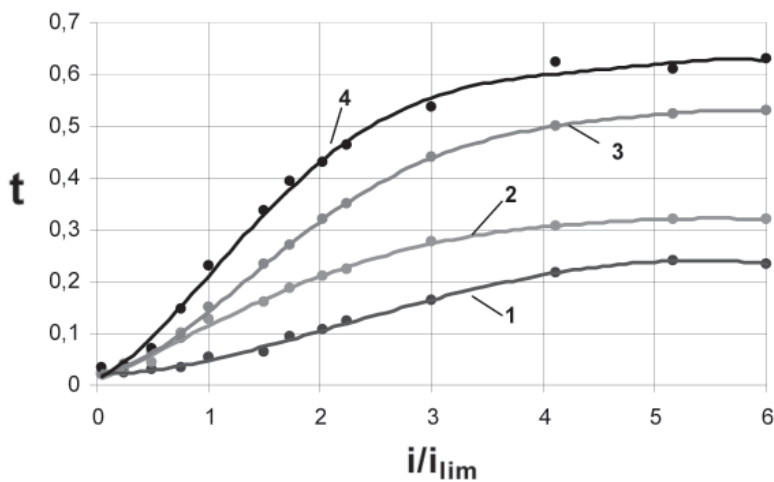


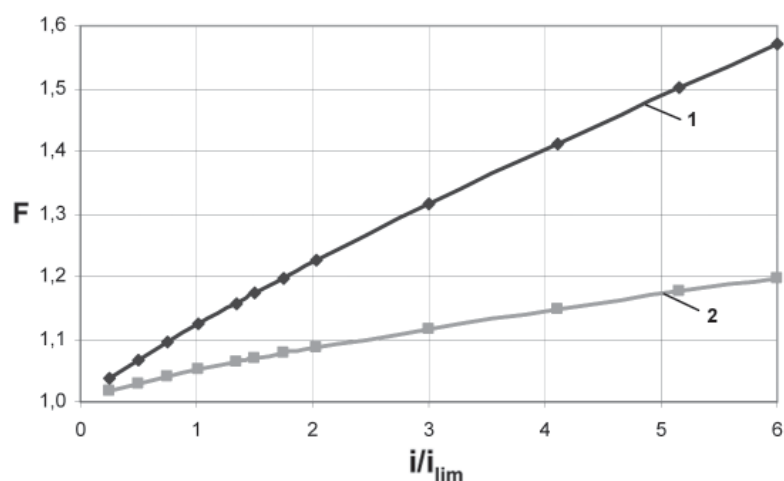
Рис. 2. Зависимость чисел переноса соли от безразмерной плотности тока: 1 –  $\text{Na}^+$  МК-40; 2 –  $\text{Na}^+$  МК-41; 3 –  $\text{SO}_4^{2-}$  МА-40; 4 –  $\text{SO}_4^{2-}$  МА-41.



**Рис. 3.** Зависимость потоков ионов продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока при  $w=0,124$  м/с,  $C_{H^+}=0,02$  М: 1 –  $H^+$  МК-40; 2 –  $H^+$  МК-41; 3 –  $OH^-$  МА-40; 4 –  $OH^-$  МА-41.

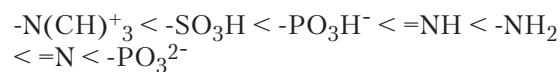


**Рис. 4.** Зависимость чисел переноса ионов продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока: 1 –  $H^+$  МК-40; 2 –  $H^+$  МК-41; 3 –  $OH^-$  МА-40; 4 –  $OH^-$  МА-41.



**Рис. 5.** Зависимость фактора концентрирования от безразмерной плотности тока:  $F_M=448$  см<sup>2</sup>,  $C(Na_2SO_4)=0,02$  М,  $w=0,124$  м/с, 1 –  $Na^+$  МК-40; 2 –  $SO_4^{2-}$  МА-40.

При плотности тока выше предельной электродиффузионной наблюдается резкий рост значений чисел переноса ионов  $H^+$  через катионообменные и  $OH^-$  через анионообменные мембраны, что свидетельствует о начале интенсивного разложения воды и переходе мембран в водородную (гидроксильную) форму. При этом наблюдается уменьшение значений чисел переноса ионов  $Na^+$  и  $SO_4^{2-}$ . Различия в числах переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды объясняется различием каталитической активности ионогенных групп мембран. В работе [4] на основании обобщенных результатов экспериментальных исследований был составлен ряд каталитической активности ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды:



Каталитическая активность фиксированных ионов мембраны МА-41 самая большая, что не соответствует приведенному ряду. Однако при протекании постоянного электрического тока четвертичные аммониевые основания, являющиеся фиксированными ионами у мембраны МА-41, переходят в третичные аминогруппы, каталитическая активность которых выше, чем каталитическая активность сульфогрупп [3].

Влияние плотности тока на фактор концентрирования при электродиализе показано на рис.5.

Видно, что при увеличении плотности тока значение фактора концентрирования растет. Однако при интенсивных токовых режимах наблюдается снижение селективности мембраны. При увеличении скорости потока величина фактора концентрирования уменьшается. Чем меньше скорость, тем больше время пребывания раствора в аппарате и тем большее количество ионов успевает перейти через мембрану, что увеличивает эффективность концентрирования. Увеличение концентрации раствора приводит к снижению значений фактора концентрирования. Одной из причин является обратная диффузия ионов из секции концентрирования в секцию обессоливания, где концентрация значительно меньше.

## Заключение

На основании проведенных исследований показано, что увеличение плотности тока выше предельной диффузионной приводит к росту чисел переноса

гидроксильных и водородных ионов и, напротив, к снижению чисел переноса ионов соли за счет эффекта необратимой диссоциации воды. Проведенные исследования указывают на активное участие ионогенных групп в реакции диссоциации воды и на необходимость учета этого эффекта при количественном описании процесса генерации ионов водорода и гидроксила в мембранных системах. Показано, что фактор концентрирования возрастает при увеличении плотности электрического тока, уменьшении скорости потока и исходной концентрации электролита.

### *Литература*

1. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах. / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. М.: Наука, 1996. 392 с.
2. Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах. / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, В.О. Григорчук М.: Издательство МФТИ, 2001. 200 с.
3. Заболоцкий В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембра-



- нами / В.И.Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // Успехи химии. 1988. Т. 57, № 8. С. 1403-1414.
4. Шапошник В.А. Внутренние источники теплоты при электродиализе / В.А. Шапошник, А.К. Решетникова, В.Р. Ключников // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 12. С. 1683-1685.



E.S. Gulyaeva, M.G. Berengarten

## TRANSPORT OF IONS THROUGH ION-EXCHANGE MEMBRANE IN THE COURSE OF ELECTRODIALYSIS CONCENTRATION

Ion mass transfer through ion-exchange membrane has been investigated over a wide range of current density. We measured the

transference number and flows of the salt ions generated in the excess of the maximum limiting current density.

**Key words:** anion-exchange membrane, cation-exchange membrane, transport, electrodialysis, salt cake

# ЗАГРЯЗНЕНИЕ МАРГАНЦЕМ РЕК ЧУВАШСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

**В статье проанализирована информация о состоянии рек Чувашской Республики и выявлены приоритетные загрязнители, в число которых входит марганец. Рассмотрены техногенные и природные источники поступления марганца в водные объекты. Загрязнение марганцем малых рек Чувашии обусловлено природными особенностями местности, высоким содержанием в воде органических соединений, заболачиванием пойм малых рек и повышенной кислотностью лесных почв.**

## Введение

В конце XX века перед мировым сообществом встал ряд глобальных экологических проблем, к числу которых относится загрязнение пресных вод. Особенно остро стоит проблема состояния малых рек. В пределах Чувашской Республики полностью или частично протекает 2356 рек и ручьев общей протяженностью 8650 км. Все они относятся к Волжскому бассейну.

Водный режим малых рек отличается устойчивой, но низкой водностью в межень и высокой в половодье. Устойчивая межень их формируется, в основном, водами подземного питания. Расходы воды в межень, как правило, не превышают 1,0 м<sup>3</sup>/сек. Только в среднем течении рек Большой Цивиль и Кубня, а также в нижнем течении рек Бездна и Киря расход воды составляет 1-3 м<sup>3</sup>/сек [1].

Согласно опубликованным данным по уровню загрязненности в 2007-2008 гг. реки Чувашии относятся к 4-6 классам качества воды (от загрязненных до очень грязных) [2]. Среди загрязнителей лидером является марганец, далее следуют медь, железо, алюминий, реже фенолы и цинк. Кроме того, качество воды не соответствует нормативам по величине БПК<sub>5</sub> и ХПК. Кислородный режим удовлетворительный.

Марганец относится к группе тяжелых металлов. Предельно допустимые концентрации в водоемах культурно-бытового и хозяйственно-питьевого водоснабжения – 0,1 мг/л, в водоемах рыбохозяйственного назначения – 0,001 мг/л.

## Л.И. Мухортова\*,

кандидат технических наук, доцент кафедры Охрана окружающей среды

и рациональное использование природных ресурсов химико-фармацевтического факультета, ФГОУ ВПО Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

## П.М. Лукин,

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов химико-фармацевтического факультета, ФГОУ ВПО Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова



В биосфере марганец играет важную роль. Он способствует утилизации CO<sub>2</sub> растениями, чем повышает интенсивность фотосинтеза, участвует в процессах восстановления нитратов и ассимиляции азота растениями. Марганец способствует переходу активного двухвалентного железа в трехвалентное, что предохраняет клетки от отравления и ускоряет рост организмов. В организме человека марганец активно влияет на обмен белков, углеводов и жиров. Суточная потребность человека в марганце составляет 5,0-10,0 мг. Организмы страдают как от недостатка марганца, так и от его избытка. Соединения марганца относятся к числу сильных протоплазматических ядов. Они действуют на центральную нервную систему, вызывая в ней органические изменения, поражают почки, легкие, органы кровообращения [3]. На *рис. 1* представлено ранжирование рек Чувашии в зависимости от содержания марганца в 2008 г.

Из *рис. 1* видно, что наименее загрязнены марганцем реки Волга и Сура, а наиболее – р. Киря. В 2005-2006 гг. содержание марганца в воде рек Чувашии несколько варьировалось, но общая тенденция сохранялась. Загрязнение р. Волга в пределах Чувашской Республики (Чебоксарское водохранилище)

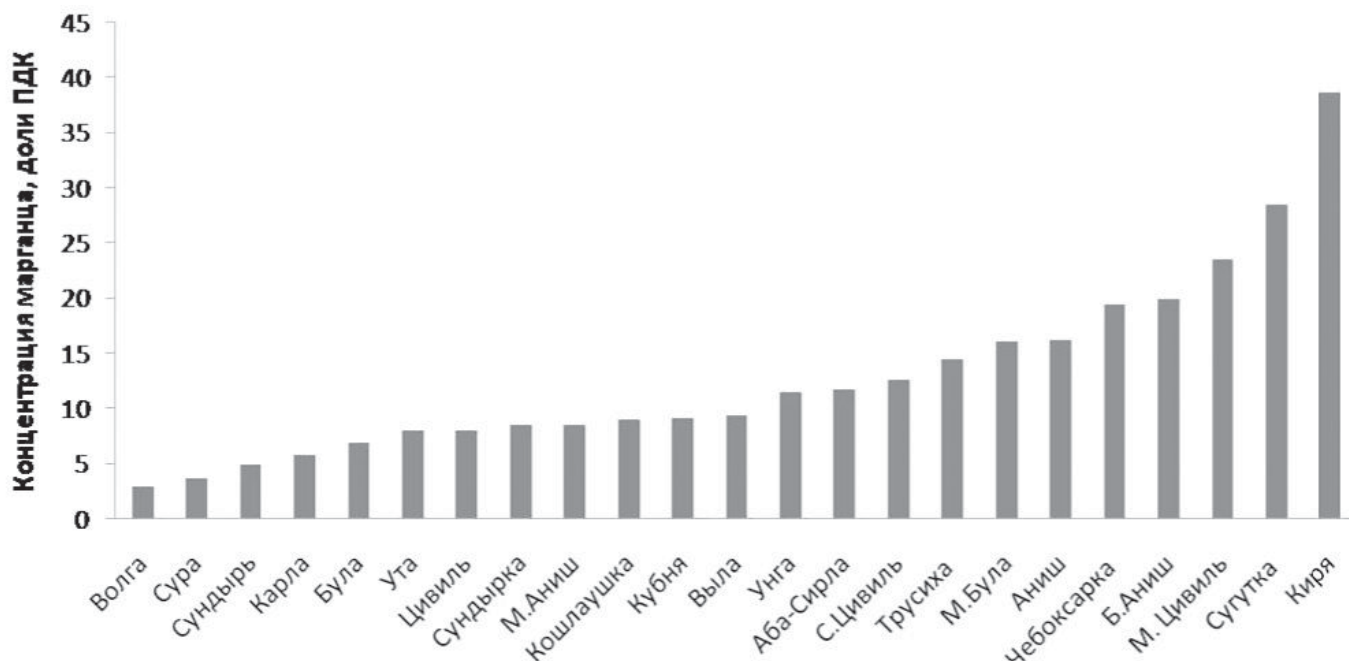
\* Адрес для корреспонденции: [mlimait@rambler.ru](mailto:mlimait@rambler.ru)



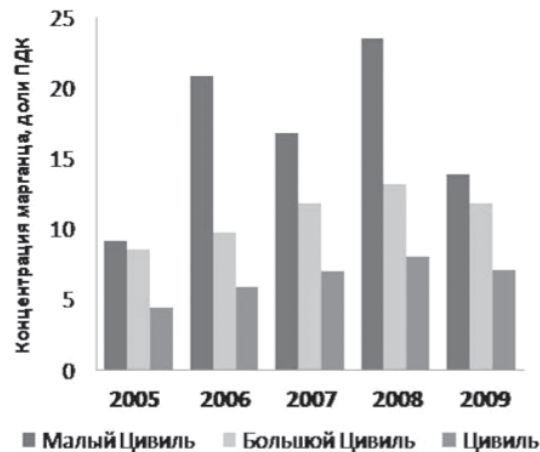
происходит за счет трансграничного переноса с вышележащих субъектов Российской Федерации. Отсутствие самоочищающей способности водохранилища, наличие большого количества мелководий способствуют накоплению различных загрязнителей в приплотинном отделе водохранилища, усилению процессов загрязнения донных отложений. Частично в этом играет роль и отсутствие системы очистки ливневых стоков городов Чебоксары и Новочебоксарск. Р. Сура, протекающая по западной части Чувашии, в большей части загрязняется межсубъектным переносом загрязняющих веществ с территорий Пензенской, Ульяновской, Нижегородской областей и Республики Мордовия. В пределах Чувашской Республики основными источниками загрязнения реки являлись ПУ «Водоканал» городов Алатырь, Шумерля и Ядрин.

Большое значение для республики имеет р. Цивиль - правый приток Волги. Цивиль является самой крупной рекой, протекающей только в пределах Чувашской Республики. В бассейне р. Цивиль расположена четвертая часть территории Чувашии. Река пересекает возвышенное Чувашское плато, сильно изрезанное овражно-балочной и речной сетью. Территория бассейна реки имеет не только глубокую, но и очень густую (до 2 км/км<sup>2</sup>) эрозионную сеть. Длина реки 172 км, водосборная площадь 4,69 тыс. км<sup>2</sup>. На качество воды в р. Цивиль влияют промышленные и сельскохозяйственные предприятия г. Новочебоксарск, Вурнарского, Канашского, Красноармейского, Шумерлин-

↓ **Рис.1.** Ранжирование рек Чувашии по степени загрязнения марганцем в 2008 г.



**Т.Г. Константинова,**  
кандидат химических наук, доцент кафедры  
Охрана окружающей  
среды  
и рациональное  
использование  
природных ресурсов  
химико-  
фармацевтического  
факультета,  
ФГОУ ВПО  
Чувашский  
государственный  
университет  
им. И.Н.Ульянова



↑ **Рис.2.** Содержание марганца по годам в реках Цивиль, Малый Цивиль и Большой Цивиль.

ского, Цивильского и Чебоксарского районов [4].

Река Цивиль образована слиянием рек Большой и Малый Цивиль в 2 км северо-восточнее г. Цивильск. По уровню загрязнения марганцем приоритетной является р. Малый Цивиль (рис. 2)

Р. Кирия (правый приток р. Сура) протекает по лесным массивам Ибресинского и Порецкого районов. Река загрязняется стоками предприятий этих районов. Длина реки 91,2 км, водосборная площадь 820 км<sup>2</sup>.

Загрязнение малых рек в пределах г. Чебоксары (Сугутка, Трусиха и Чебоксарка) происходит преимущественно за счет ливневых стоков с селитебных территорий и промышленных предприятий.

Антропогенные пути поступления марганца в окружающую среду включают производственные и коммунальные сточные воды



и выбросы в атмосферный воздух. В 2008 г. государственный статистический отчет об использовании воды по форме 2-ТП (водхоз) представили 525 водопользователей. Объем сточных вод, сброшенных в поверхностные водные объекты и имеющие загрязняющие вещества, составил 122,65 млн м<sup>3</sup>. Вместе со сточными водами в водные объекты поступило 173,3 тыс. т загрязняющих веществ, но марганец отсутствует в сточных водах предприятий и коммунальных хозяйств [5].

Подпитка рек из подземных источников не оказывает большого влияния на загрязнение их марганцем. По данным Управления Роспотребнадзора по Чувашской Республике приоритетными загрязнителями воды подземных источников являются железо, бор и сульфаты, что обусловлено природными особенностями [6].

В атмосферу марганец поступает от выбросов предприятий черной металлургии, машиностроения и металлообработки, цветной металлургии и многочисленных мелких источников, например, от сварочных работ. В Чувашии марганец содержится в выбросах ОАО «Агрегатный завод» и ОАО «Промтрактор». В атмосферном воздухе гг. Чебоксары и Новочебоксарск зафиксированы единичные случаи содержания марганца на уровне ПДК<sub>МР</sub> 0,01 мг/м<sup>3</sup> при фоновой концентрации марганца в атмосферном воздухе 0,77 мкг/м<sup>3</sup>. По данным ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Чувашской Республике» в пробах атмосферного воздуха других городов и населенных пунктов республики не установлено превышение содержания тяжелых металлов [6].

Поступающий в атмосферу марганец является составляющей промышленной пыли. Он мигрирует в окружающей среде с частичками пыли и осаждается в радиусе до 2 км от источника выброса. Следовательно, марганец из атмосферного воздуха может загряз-

нять р. Волга и малые реки г. Чебоксары, но вероятность загрязнения водных объектов в других районах республики невелика.

Второй путь поступления марганца в водные источники - естественный. Марганец широко распространен в природе и содержится как в земной коре, так и водах морей и рек. Содержание марганца в земной коре оценивается около 0,1 %, где он находится в рассеянном состоянии в форме Mn<sup>2+</sup> (аналог Fe<sup>2+</sup>). В большинстве изверженных пород его массовая доля достигает 0,06-0,2 %, небольшие количества марганца содержатся во многих горных и осадочных породах, например в глинах, известняке и доломите (до 0,1 % MnCO<sub>3</sub>). На земной поверхности Mn<sup>2+</sup> легко окисляется, здесь известны также минералы Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>. Встречаются скопления кислородных соединений марганца, главным образом в виде минерала пиролюзита - MnO<sub>2</sub> [7].

В речных водах содержание марганца колеблется от 1 до 160 мкг/дм<sup>3</sup>. Значительные количества марганца поступают в процессе разложения водных животных и растительных организмов, особенно сине-зеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений, а также в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец (пиролюзит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). В биосфере марганец энергично мигрирует в восстановительных условиях и малоподвижен в окислительных условиях. Наиболее подвижен марганец в кислых водах тундры и лесных ландшафтах, где он находится в форме Mn<sup>2+</sup>. Содержание марганца здесь часто превышает нормативы.

В геологическом строении территории Чувашской Республики принимают участие докембрийские кристаллические образования и залегающие на них девонские, каменноугольные, пермские, юрские, меловые, палеогеновые, неогеновые и четвертичные образования. На кристаллическом докембрийском фундаменте на глубине около 1,5 км залегают песчаники, алевролиты и глины. Сверху они перекрыты известняками, доломитами, мергелями, глинами, а также гипсоносными доломитами и известняками. Они расположены на глубине от 800 до 1,2 км. Пермская система представлена только нижним отделом и сложена доломитами с кремнями и прослоями гипса внизу и гипсами с ангидритами и прослоями доломитов вверху.

Площадь болот в Чувашии составляет 5,2 тыс.га. Они расположены преимущественно в юго-западных районах. Однако изменения гидрологического режима рек

привели к тому, что поймы многих рек подвержены заболачиванию. Крупные запасы торфа сосредоточены в долинах рек, например, в долинах Малого и Большого Цивилья. Кроме того в Присурье и Заволжье по берегам рек встречаются мохово-торфяные и лугово-торфяные болотистые почвы. Торф образован в результате отложения на дне болот остатков отмерших растений и неполного их разложения под влиянием деятельности микроорганизмов в условиях повышенной влажности и затрудненного доступа воздуха. Торф является сложной полидисперсной многокомпонентной системой, включающей органическую массу, влагу (86-95 % по массе) и минеральные примеси, образующие при сжигании золу. В состав золы входят оксиды кремния и различных металлов, в том числе оксид марганца (MnO) в количестве до 0,5 % [8].

Негативно влияют на состояние рек такие природные явления как водная эрозия, оползни, абразия берегов, донный размыв русел. По характеру и масштабам подверженности водной эрозии республика относится к наиболее эродированным районам Европейской части Российской Федерации. Большая часть территории республики занята сельскохозяйственными землями (46,6%). При этом часто в водоохраных зонах рек расположены сельскохозяйственные угодья, на которых используются минеральные удобрения. Известно, что некоторые из них, например, суперфосфаты, содержат соли марганца. Дождь и талые воды смывают с полей частицы почвы и содержащиеся в ней удобрения, что ведет к загрязнению рек.

Главная форма миграции соединений марганца в поверхностных водах - взвеси, состав которых определяется составом пород, дренируемых водами, а также коллоидные гидроксиды тяжелых металлов и сорбированные соединения марганца. Существенное значение в миграции марганца в растворенной и коллоидной формах имеют органические вещества и процессы комплексообразования марганца с неорганическими и органическими лигандами. Например, распространенный минерал марганца пиролюзит (MnO<sub>2</sub>) легко растворяется в воде, содержащей фульвокислоты (ФК). При этом происходит восстановление до Mn<sup>2+</sup> включающегося в комплексы [MnФК]. Такую же способность проявляют и гуминовые кислоты. Mn<sup>2+</sup> образует растворимые комплексы с бикарбонатами и сульфатами [9].

Следовательно, основными процессами, обуславливающими загрязнение рек марганцем, можно считать выщелачивание осадочных пород, торфа и донных отложений, вод-

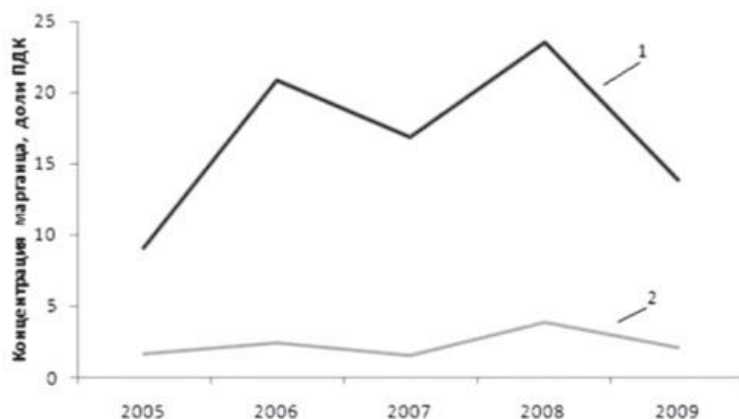
ную эрозию и дождевые и талые стоки с сельскохозяйственных полей.

Концентрация марганца в реках подвержена сезонным колебаниям. Факторами, определяющими изменения содержания марганца, являются соотношение между поверхностным и подземным стоком, интенсивность потребления его при фотосинтезе, разложение фитопланктона, микроорганизмов и высшей водной растительности, а также процессы осаждения его на дно водных объектов или выщелачивания. Процессы осаждения связаны с реакцией окисления кислородом Mn<sup>2+</sup> до Mn<sup>4+</sup> с образованием труднорастворимого MnO<sub>2</sub>, что ведет к очищению сточных вод от марганца и накоплению его в донных отложениях. Процесс выщелачивания связан, прежде всего, с реакциями восстановления. В роли восстановителей могут выступать различные органические вещества. Косвенной характеристикой восстановительной способности природных вод являются интегральные гидрохимические характеристики ХПК и БПК. На *рис. 3* представлены изменения содержания марганца и величины БПК<sub>5</sub> в р. Малый Цивиль в 2005-2009 гг.

Из *рис.3* видно, что зависимость содержания марганца в воде от величины БПК<sub>5</sub> имеет сложный характер, но при этом прослеживается тенденция - с увеличением БПК<sub>5</sub> возрастает содержание марганца в воде.

## Заключение

Исходя из вышеизложенного, загрязнение малых рек Чувашии марганцем можно отнести ко вторичным. Для р. Цивиль с притоками оно обусловлено природными особенностями местности и высоким содержанием в воде органических



*Рис. 3.* Изменение содержания марганца (1) и величины БПК<sub>5</sub> (2) в озере Малый Цивиль.

соединений, прежде всего гумусовых кислот. Высокое содержание марганца в р. Киря связано с повышенной кислотностью лесных заболоченных почв.

Как было отмечено выше, марганец может находиться в водных системах в различных состояниях. Однако в настоящее время отсутствуют систематизированные данные о состоянии марганца в экосистемах водных объектов. Важная экологическая и физиологическая роль марганца вызывает необходимость изучения распределения марганца в природных водах.

### Литература

1. Дубанов Н.С. Озёра, реки и родники Чувашской Республики. Чебоксары: Чуваш. кн. изд-во, 2005. 320 с.
2. О состоянии поверхностных водных объектов, водохозяйственных систем и сооружений на территории Чувашской Республики за 2008 год: Информационный бюллетень// Верхне-Волжское бассейновое водное управление. Отдел водных ресурсов по Чувашской Республике. Электронный ресурс Министерства природы и экологии Чувашской республики: <http://www.gov.cap.ru/hieraihy.asp?page=13/73421/7337/101586/645628>.
3. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. Киев: Выща шк. Головное изд-во, 1989. 225 с.

### Ключевые слова:

вода,  
загрязнение,  
марганец,  
источники

4. Корнилов А.Г. Мониторинг экологического состояния малых рек Чувашской республики (Цивиль, Кубня, Люля и Киря) / А.Г. Корнилов, С.В. Васюков, А.В. Димитриева, С.С. Максимов, В.И. Кириллова, В.Н. Подшивалина // Экологический вестник Чувашской Республики. 2007. Вып. 58. 159 с.
5. Доклад об охране окружающей среды в Чувашской республике в 2007 году. Чебоксары: Чуваш. кн. изд-во, 2008. 132 с.
6. О санитарно-эпидемиологической обстановке в Чувашской Республике в 2008 году: Государственный доклад// Управление Роспотребнадзора по Чувашской Республике - Чувашии. Электронный ресурс: <http://www.gov.cap.ru/hieraihy.asp?govid=/83994/923791/326944/>
7. Химическая энциклопедия: В 5 т. М.: Научное изд-во Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 2. 641 с.
8. Карягин Ф.А. Роль хозяйственной деятельности в изменении природной среды Чувашской Республики: В 2 т. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2001.
9. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. М.: Высш. шк., 2002. 334 с.



L.I. Mukhortova, P.M. Lukin, T.G. Konstantinova

## MANGANESE POLLUTION OF CHUVASH REPUBLIC RIVERS

Data on Chuvash Republic rivers state have been analyzed in the article, main polluting agents including manganese were outlined. Anthropogenic and natural factors of

manganese water pollution are described. Manganese pollution of Chuvash Republic rivers is governed by natural features of territory, high content of organic compounds, water-

logging processes and high acidity of forest soils.

**Key words:** water, pollution, manganese, pollution source



# ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК Нижегородского Поволжья НА ОСНОВАНИИ АНАЛИЗА индикаторных видов ЗООПЛАНКТОНА

Приводится оценка качества воды 50 малых и средних рек  
Нижегородского Поволжья на основании анализа  
индикаторных видов зоопланктона.

## Введение

**А**нтропогенная нагрузка наиболее сильно проявляется на территориях городов и крупных промышленных центров. В связи с этим актуальной является оценка качества вод и состояния населяющих их гидробиоценозов. Эта оценка может проводиться как с помощью физико-химических, так и биологических методов анализа. Известно, что результаты физико-химических и биологических методов контроля качества вод не всегда совпадают. Если химический анализ оценивает свойства воды, то биологический анализ характеризует водоток в целом, дает интегрированную оценку влияния всей совокупности загрязняющих веществ на состояние гидробиоценозов. При этом необходимо учитывать, что на структуру и функционирование водных сообществ влияют не только химические параметры, но и физико-географические особенности водоема [1], а также особенности его гидрологического режима.

Исследования многих авторов показали, что анализ видовой структуры зоопланктоценозов позволяет давать сравнительную оценку уровня антропогенного воздействия на разные водоемы и водотоки. Известно, что зоопланктон, обладающий высокой скоростью роста и большой интенсивностью обмена, играет существенную роль в трансформации энергии и биогенном круговороте веществ, в том числе и в переработке органических веществ как автохтонного, так и аллохтонного происхождения. Кроме того, сообщества

**Г.В. Шурганова\***,  
доктор биологических  
наук, профессор  
кафедры экологии,  
Нижегородский  
государственный  
университет  
им. Н.И. Лобачевского  
(Национальный  
исследовательский  
университет)

**М.Л. Тарбеев**,  
аспирант кафедры  
экологии,  
Нижегородский  
государственный  
университет  
им. Н.И. Лобачевского  
(Национальный  
исследовательский  
университет)

**А.В. Голубева**,  
магистрант  
кафедры экологии,  
Нижегородский  
государственный  
университет  
им. Н.И. Лобачевского  
(Национальный  
исследовательский  
университет)



зоопланктона, населяющие и, следовательно, характеризующие состояние всей толщи водной массы, являются хорошими индикаторами изменений условий их существования. При этом отдельные виды и группы зоопланктона обладают разными биоиндикационными свойствами [2-5].

Сведения об уровне сапробности, оцененном на основании анализа индикаторных видов зоопланктона крупных водотоков и водоемов Нижегородского Поволжья (Чебоксарского водохранилища и его притоков, а также городских озер г. Нижний Новгород), приводятся во многих работах [6-21]. В литературе имеются также сведения о результатах оценки качества воды городских малых рек г. Нижний Новгород [22-26]. Малые реки Нижегородской области изучены в этом плане недостаточно полно [27-32]. Целью нашей работы явилась оценка качества воды 50 малых и средних рек Нижегородского Поволжья с использованием индекса сапробности Пантле и Букк в модификации

\* Адрес для корреспонденции: [shurganova@bio.unn.ru](mailto:shurganova@bio.unn.ru)

Сладчека [33; 34]. Класс качества вод устанавливали по «Правилам контроля качества воды в водоемах и водотоках» [35]. Как известно, малая река – это водоток, имеющий длину не более 200 км [36]. К их числу относится большинство исследованных нами водотоков. К средним рекам принадлежат Ветлуга, Уста, Керженец, Сура и Пьяна.

## Материалы и методы исследования

Отбор проб проводился в летние месяцы (преимущественно в июле) 2004-2010 гг. путем процеживания 100 л. воды через сеть Джеди (капроновое сито № 64). Обработка материала проводилась общепринятым в практике гидробиологических исследований методом [37].

Для всех средних и некоторых малых рек отбор проб зоопланктона проводился на нескольких станциях (7-12), при этом рассчитывались средние значения показателей количественного развития планктона.

## Результаты и их обсуждение

За весь период наших наблюдений в водотоках было обнаружено 147 видов зоопланктона: 64 вида коловраток, 59 видов ветвистоусых (3 морфы р. *Bosmina*, считавшиеся раньше отдельными видами - *B. coregoni*, *B. crassicornis*, *B. obtusirostris*, как виды не учтены) и 22 вида веслоногих. 29 % видов зоопланктеров являлись истинно планктонными, 48 % видов – прибрежно-зарослевыми и 23 % видов – планкто-бентическими. Большинство обнаруженных видов относилось к тепловодному комплексу

**А.А. Тарасова**,  
студент кафедры  
экологии,  
Нижегородский  
государственный  
университет  
им. Н.И. Лобачевского  
(Национальный  
исследовательский  
университет)

(89 %), представителями холодноводного комплекса являлись 11 % видов. Зоопланктон обследованных рек представлен, в основном, типичными для водоемов и водотоков Европейской части России видами. Большинство обнаруженных видов являются эврибионтными с высокой экологической пластичностью.

Большинство идентифицированных видов зоопланктона (62 % от общего числа видов) являлись показателями  $\beta$ -мезосапробной зоны, 27 % - показателями олигосапробной, 1 % - полисапробной зоны.

Индикаторные виды зоопланктона всех исследованных рек составляли 80-90 % от общего числа видов. Между значениями индексов сапробности, рассчитанных по численности и биомассе индикаторных видов зоопланктона наблюдалась значимая корреляция (при доверительной вероятности 90 %). Результаты работы показали, что наиболее чистыми реками Нижегородской области являются Керженец с его притоками, Большая Какша (приток р. Ветлуга 1 порядка), Варнава (приток р. Мокша 1 порядка), Ежать (приток р. Пьяна 1 порядка), Вая и Черная (притоки р. Уста 1 порядка) за счет доминирования в них таких видов зоопланктона – олигосапробов, как *Colloteca sp.*, *Trichocerca cylindrica* (Imhof, 1891), *Kellicottia longispina* (Kell., 1879), *Bosminopsis deitersi* Richard, 1895, *Eudiaptomus gracilis* (Sars, 1863) и др. (табл. 1).

Качество воды большинства рек соответствует III классу (вода «умеренно-загрязненная»). Р. Теша в нижнем течении соответствует IV классу («загрязненная вода») за счет присутствия в пробе таких полисапробных видов, как *Moina brachiata* (Jurine, 1820) и *Daphnia pulex* (Linnaeus,



**Таблица 1**

Индексы сапробности, рассчитанные по численности ( $S_n$ ) и биомассе ( $S_b$ ) индикаторных видов зоопланктона и класс качества воды по гидробиологическим показателям малых и средних рек Нижегородского Поволжья.

Ландшафтная зона	Река	$S_n$	$S_b$	Зона сапробности	Класс качества воды по гидробиологическим показателям
Северное Заволжье	Ветлуга	1,59±0,13	1,53±0,11	в-мезосапробная	III
	Большая Какша	1,48	1,36	б- мезосапробная	II
	Малая Какша	1,60	1,41	в-мезосапробная	III
	Вол	1,57	1,61	олиго-в -мезосапробная	III
	Малая Дуга	1,53	1,51	в-мезосапробная	III
	Уста	1,57±0,06	1,54±0,08	в-мезосапробная	III
	Вая	1,55	1,44	олиго-в -мезосапробная	II
	Черная	1,5	1,51	олиго-в -мезосапробная	II
	Шаранга	1,63	1,63	в-мезосапробная	III
	Пижма	1,52	1,51	в-мезосапробная	III
	Шмиль	1,8	1,9	в-мезосапробная	III
Моча	1,76	1,6	в-мезосапробная	III	
Южное Заволжье	Керженец	1,4±0,23	1,46±0,24	б- мезосапробная	II
	Козленец	1,30	1,28	олиго-в -мезосапробная	II
	Ухтышь	1,48	1,50	олиго-в -мезосапробная	II
	Линда	1,54±0,09	1,57±0,11	в-мезосапробная	III
	Везлома	1,56	1,9	в-мезосапробная	III
	Узола	1,7±0,05	1,59±0,24	в-мезосапробная	III
Волжско-Окское междуречье	Сейма	1,67±0,02	1,73±0,21	в-мезосапробная	III
	Дорок	1,44	1,25	олиго-в -мезосапробная	II
	Троца	1,51	1,54	в-мезосапробная	III
	Санахта	1,50	1,42	олиго-в -мезосапробная	II
Предволжье	Кудьма	1,34-2,1	1,22-2,56	олиго-полисапробная	II-IV
	Озерка	1,4	1,7	в-мезосапробная	III
	Великая	1,7	1,8	в-мезосапробная	III
	Сундовик	1,65	1,7	в-мезосапробная	III
	Ушаковка	1,45	1,7	в-мезосапробная	III
	Пужава	1,5	1,5	олиго-в -мезосапробная	II
	Перedelка	1,6	1,53	в-мезосапробная	III
	Теша	2,84	2,85	полисапробная	IV
	Ельтма	1,48	1,50	олиго-в -мезосапробная	II
	Сережа	1,64	1,72	в-мезосапробная	III
	Велетьма	1,51±0,18	1,52±0,15	в-мезосапробная	III
Кишма	1,74	1,77	в-мезосапробная	III	
Пьянско-Сурский лесостепной возвышенный край	Мокша	1,77	2,17	в-мезосапробная	III
	Сарма	1,62	1,57	в-мезосапробная	III
	Варнава	1,48	1,44	олиго-в -мезосапробная	II
	Сатис	1,72±0,17	1,74±0,30	в-мезосапробная	III
	Вичкинза	1,78	1,93	в-мезосапробная	III
	Пуза	1,56	1,81	в-мезосапробная	III
	Сура	1,6±0,09	1,57±0,12	в-мезосапробная	III
	Медяна	1,70	1,8	в-мезосапробная	III
	Пьяна	1,8	1,9	в-мезосапробная	III
	Ежать	1,5	1,5	олиго-в -мезосапробная	II
	Сердезь	1,7	1,9	в-мезосапробная	III
	Сарга	1,65	1,7	в-мезосапробная	III
	Вадок	1,6	1,6	в-мезосапробная	III
	Анда	1,65	1,7	в-мезосапробная	III
	Чека	1,4	1,6	в-мезосапробная	III
Алатырь	1,60	1,2	в-мезосапробная	III	



1758). К IV классу качества относится также р. Кудьма у н.п. Митино (граница среднего и нижнего течения) и у н.п. Зеленый город. Для формирования более полного представления об экологической ситуации исследуемых рек было проведено сопоставление оценки качества их вод по гидрохимическим показателям и по видовой структуре зоопланктона. Нами выявлено, что в отдельных случаях результаты этих оценок совпадали, но в большинстве случаев класс качества воды по гидрохимическим показателям оказывался выше (вода более загрязненная), чем по биологическим. Примером могут послужить реки Везлома и Кудьма (притоки I порядка Чебоксарского водохранилища), р. Ушаковка (приток III порядка Чебоксарского водохранилища), р. Ежать (приток I порядка р. Пьяна) и др. Аналогичные результаты были получены для других водоемов и водотоков [38; 39].

## Заключение

**В** целом экологическое состояние обследованных водотоков по зоопланктону может быть оценено как «относительно удовлетворительное», типичное для малых рек, не испытывающих влияния чрезмерно высокого антропогенного воздействия.

## Литература

1. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. / Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
2. Кутикова Л. А. Коловратки речного планктона как показатели качества воды // Методы биологического анализа пресных вод. Л., 1976. С. 80–90.
3. Дзюбан Н.А. Упрощенное определение степени сапробности по зоопланктону // Гидробиологический журн. 1982. Т. 18, № 3. С. 70–71.
4. Иванова М.Б. Экспресс-метод определения степени загрязнения равнинных рек по составу планктонных ракообразных // Биол. Внутр. Вод. 1997. № 3. С. 51–56
5. Кренева С.В. Возможности использования коловраток в оценке состояния водных экосистем / Кренева С.В., Кренева К.В., Свистунова Л.Д. // Коловратки (таксономия, биология и экология) Борок: ИБВВ РАН, 2005. С. 104–114.
6. Охупкин А.Г. Оценка качества воды нижнего течения реки Оки по фито- и зоопланктону в условиях антропогенного воздействия / Охупкин А.Г., Шурганова Г.В. // Проблемы

## Ключевые слова:

зоопланктон,  
сапробность,  
качество воды,  
Нижегородское  
Поволжье

охраны вод и рыбных ресурсов Поволжья. Казань: КГУ, 1980. С. 56–59.

7. Шурганова Г.В.. Изменения в структуре зоопланктона трассы Чебоксарского водохранилища в первый год его существования / Шурганова Г. В., Кузнецова М. А. // Проблемы охраны вод и рыбных ресурсов. Казань: КГУ, 1983. С. 204–206.
8. Шурганова Г. В. Структурные изменения в планктонном ценозе водохранилища как показатель антропогенного воздействия // Наземные и водные экосистемы: Межвуз. сб. Горький: ГГУ, 1986. С. 26–32.
9. Тарасова Т.Н. Сравнение некоторых оценок качества воды (на примере Чебоксарского водохранилища) / Тарасова Т.Н., Охупкин А.Г., Шурганова Г.В., Разгулов Ю.Н., Кравченко А.А. // Гидробиол. журн. 1990. Т. 26. Вып. 6. С. 32–36.
10. Шурганова Г.В. Многолетняя динамика видовой структуры зоопланктоценозов водохранилища в условиях антропогенного прессы // Матер. VII съезда гидробиол. об-ва РАН. Казань, 1996. Т. 1. С. 223–224.
11. Гелашвили Д.Б. Интегральная оценка уровня антропогенного загрязнения озер Н. Новгорода методом сапробиологического анализа / Гелашвили Д. Б., Шурганова Г. В., Макеев И. С., Гурова О. В., Гурьянова А. В. // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Тез. докл. III научно-практич. конф. с международным участием. СПб, 1998. Т. 3. С. 538–542.
12. Шурганова Г.В. Оценка экологического состояния некоторых водоемов, подверженных антропогенному прессу / Шурганова Г.В., Макеев И.С., Махин П.В. Гурова О.В. // Экологические проблемы бассейнов крупных рек 2: Тезисы докладов Международной конференции, 14-18 сентября. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1998. С. 42–43.
13. Шурганова Г.В. Динамика видовой структуры зоопланктоценозов речного участка Чебоксарского водохранилища в многолетнем аспекте / Шурганова Г. В., Махин П. В. // Экологические проблемы бассейнов крупных рек Тез. докл. Междунар. конф. Тольятти, 1998. С. 266–267.
14. Макеев И.С. Мониторинг химического загрязнения озёр Канавинского района г. Н.Новгорода на основе биоиндикации сообществ зоопланктона / Макеев И.С., Шурганова Г.В., Васильева А.Г. // Проблемы регионального экологического мониторинга: Матер. I регион. научно-практ. конф. (25-26 апр. 2002 г.). - Н.Новгород, 2002. С. 81-83
15. Шурганова Г.В. Видовая структура зоопланктона Чебоксарского водохранилища как показатель антропогенного воздействия // Зоологические исследования регионов



России и сопредельных территорий. Материалы Междунар. научн. конф. 28–29 ноября 2002, Н. Новгород, Россия. Н. Новгород: НГПУ, 2002. С. 68–70.

16. Шурганова Г.В. Изменения видовой структуры зоопланктоценозов Чебоксарского водохранилища в многолетнем аспекте // Актуальные проблемы водохранилищ: Тез. докл. Всерос. конф. с участием специалистов из стран ближнего и дальнего зарубежья. Ярославль, 2002. С. 329–330.

17. Шурганова Г.В. Перестройки видовой структуры зоопланктона Чебоксарского водохранилища вследствие процессов эвтрофикации и изменения гидрологического режима // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Биология. Н. Новгород: ННГУ, 2005. Вып. 2 (10). С. 134–140.

18. Шурганова Г.В. Гидрохимический режим и современное состояние сообществ зоопланктона Горьковского и Чебоксарского водохранилищ / Шурганова Г.В., Кочеткова М.Ю. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Биология. Н. Новгород: ННГУ, 2006. Вып. 1 (11). С. 63–68.

19. Шурганова Г.В. Многолетняя динамика видовой структуры зоопланктоценозов Керженского, Сурского и Ветлужского отрогов Чебоксарского водохранилища // Зоологические исследования регионов России и сопредельных территорий. Материалы II Международной научной конференции. Нижний Новгород, 15-16 ноября 2007 г. С. 90-94.

20. Шурганова Г.В. К оценке качества воды водохранилищ Средней Волги на основании анализа индикаторных видов зоопланктона // Проблемы охраны вод и рыбных ресурсов Поволжья. Тезисы докл. У Поволжской гидроэкологической конф. Казань, 29 сентября 2009. Казань: КГУ, 2009. С. 148–150.

21. Шурганова Г.В. Оценка качества воды Горьковского и Чебоксарского водохранилищ на основании анализа индикаторных видов зоопланктона // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов. Т.1. Гидро- и геодинамические процессы. Химический состав и качество воды. Труды Междунар. научн.-практ. конф. Пермь, 26–28 мая 2009. Пермь: Перм. Гос. ун-т., 2009. С. 331–334.

22. Шурганова Г.В. Оценка состояния зоопланктонных сообществ малых рек Н. Новгорода / Шурганова Г.В., Макеев И.С., Валькова О.В., Павлова Л.В. // Тез. докл. Международной научн. конф. “Малые реки: Современное экологическое состояние, актуальные проблемы”. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2001. С. 233.

23. Шурганова Г.В. Оценка современного состояния зоопланктоценозов малых рек заречной части г. Нижнего Новгорода / Шурганова Г.В., Валькова О.В. // Проблемы регионального экологического мониторинга. Материалы первой научно-практ. конф. Н. Новгород: ННГУ, 2002. С. 155–157.

24. Валькова О.В. Современное состояние зоопланктона городских малых рек – притоков Чебоксарского водохранилища / Валькова О.В. Шурганова Г.В. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Биология. Нижний Новгород: ННГУ, 2005, Вып. 2(10). С. 129-133.

25. Шурганова, Г.В. Зоопланктон. / Г.В. Шурганова, И.С. Макеев // Экологическое состояние водных объектов Нижнего Новгорода: Монография/ Под ред. Д.Б. Гелашвили. Н. Новгород: изд. ННГУ, 2005. С. 89-98.

26. Шурганова, Г.В. Зоопланктон. Гидробиологическая характеристика водных объектов Нижнего Новгорода / Г.В. Шурганова, И.С. Макеев / Экология Нижнего Новгорода : Монография/ Под ред. Д.Б. Гелашвили. Н. Новгород: ННГАСУ, 2008. С. 185-192.

27. Шурганова Г.В. Зоопланктон среднего течения р.Теши как показатель качества воды / Шурганова Г.В., Лобанова Т.В., Сабурцев А.А. // Экологический ежемесячник: Нижегородский экологический журнал. Н.Новгород, 2002. № 7 (94). С. 20-24

28. Сабурцев А.А. Комплексная экологическая характеристика малых рек агропромышленной территории (на примере бассейна реки Теши). Автореферат дис..... канд. биол. наук. Н. Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2003. 24 с.



29. Шурганова Г.В. Видовая структура зоопланктоценозов р. Керженец и некоторых ее притоков / Шурганова Г.В., Худякова Т.В. // Экосистемы малых рек: биоразнообразие, биология, охрана. Тез. докл. Всеросс. конф. (16-19 ноября 2004. Борок). Борок, 2004. С. 101-102.
30. Шурганова Г.В. Оценка экологического состояния реки Сereжи и её притоков / Шурганова Г.В., Валькова О.В. // Естественное и гуманитарное: Межвуз. сб. Томск: Томский госун-т. 2006. Т. 3, № 1. С. 111-112.
31. Шурганова, Г.В. Зоопланктон реки Керженец: история изучения и современное состояние / Г.В. Шурганова, М.Л. Тарбеев // Вестник Мордовского госуниверситета. 2010. № 1. С. 42-49
32. Шурганова Г.В. Видовая структура зоопланктона р. Керженец и Керженецкого отрога Чебоксарского водохранилища / Шурганова Г.В., Тарбеев М.Л. // Экология водных беспозвоночных: Сборник материалов Международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Ф.Д. Мордухай-Болтовского. Ин-т биологии внутр. вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок, 30 октября–2 ноября 2010 г. Ярославль: Принтхаус, 2010. С. 357-361
33. Унифицированные методы исследования, качества вод // Методы биологического анализа вод. Т. 3. М.:СЭВ, 1976. 185 с.
34. Wegl R. Index fur die Limnosaprobität // Wasser und Abwasser. 1983. Т.26. 175 p.
35. ГОСТ 17.1.3.07-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды в водоемах и водотоках. М.: Гос. ком. СССР по стандартам, 1982
36. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных малых рек. М.: Наука, 2005. 263 с.
37. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах // Зоопланктон и его продукция. Л., 1982. 33 с.
38. Мингазова Н.М. Концепция и методология восстановления малых озер / Мингазова Н.М., Деревенская О.Ю. // Гидробиол. журн. 1998. Т. 34. № 34. №5. С. 22–31.
39. Шибаева М. Н. Экологическая характеристика малых рек Калининградской области: Автореф. дис..... канд. биол. наук. Калининград, 1997. 18 с.



G.V. Shurganova, M.L. Tarbeev, A.V. Golubeva, A.A. Tarasova

## WATER QUALITY ASSESSMENT OF RIVERS OF NIZHNY NOVGOROD REGION

The water quality assessment of 50 small and medium-sized rivers of Nizhny Novgorod Volga region has

been carried out by analyzing indicator species of zooplankton.

**Key words:** zooplankton, saprobity, water quality, Nizhny Novgorod Volga



# РАЗВИТИЕ СООБЩЕСТВА

## МАКРООБРАСТАНИЯ и динамика коррозии НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т В ТРОПИЧЕСКИХ ВОДАХ

**В натуральных условиях на морском испытательном стенде в Южно-Китайском море (Вьетнам, залив Нячанг) в течение 12 месяцев изучалось коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т под действием морского обрастания. Показано, что в этих условиях коррозия происходит крайне неравномерно. Это вызывает быстрое нарушение целостности образцов, несмотря на сравнительно невысокую скорость коррозии. Как и в умеренных водах, одной из наиболее коррозионноопасных групп макрообрастания являются усонгие раки, которые в условиях эксперимента являлись эдификаторами сообщества обрастания на протяжении всего периода исследования.**

### Введение

**К**оррозионноустойчивые сплавы, в том числе нержавеющие стали, представляют собой удобный объект для исследования взаимодействия биологического и электрохимического факторов, составляющего явление морской биокоррозии. Вследствие отсутствия мощного слоя продуктов коррозии, характерного для многих быстро разрушающихся металлов, колонизация поверхности таких сталей живыми организмами протекает беспрепятственно. Вместе с тем, в хлоридсодержащих средах, таких как морская вода, нержавеющие стали склонны к питтингу и другим видам локальной коррозии, на интенсивность развития которых в значительной степени влияют биологические факторы окружающей среды [1]. Коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т под действием морского обрастания было детально изучено в умеренных водах (бухта Золотой Рог Японского моря) [2-7], а также в лабораторных условиях [8]; это позволяло сравнить полученные ранее данные с результатами настоящего исследования. С учётом вышесказанного высоколегированная сталь 12Х18Н10Т была выбрана

**Ю.Л. Ковальчук,**

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (ИПЭЭ РАН)

**О.П. Полтаруха\*,**

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (ИПЭЭ РАН)

нами в качестве оптимального модельного объекта для впервые проведенного всестороннего изучения явления биологической коррозии в тропических водах.

Целью настоящего исследования было изучение развития сообщества макрообрастания нержавеющей стали 12Х18Н10Т в тропических водах на фоне процессов ее коррозионного разрушения. Сразу отметим, что связь коррозионных процессов с развитием сообщества микрообрастания, представляющего собой совокупность микроорганизмов, преимущественно бактерий и одноклеточных диатомовых водорослей, развивающихся на колонизируемой поверхности, составляла тему отдельного исследования, результаты которого приведены в других публикациях [9-11].

### Материалы и методы исследования

**И**сследования проводились на морском испытательном стенде Приморского отделения Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра (Вьетнам, г. Нячанг, залив Нячанг Южно-Китайского моря) (рис. 1). Стенд стационарно установлен под пирсом на расстоянии 150 м от берега.

Место расположения морского испытательного стенда Приморского отделения Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра.

Глубина в месте установки стенда составляет 11 м. Конструкция стенда позволяет проводить длительную экспозицию образцов в условиях полного погружения в море на глубину 1,0-2,0 м. Основные гидрохимические показатели верхнего слоя воды в заливе

\* Адрес для корреспонденции: [poltarukha@rambler.ru](mailto:poltarukha@rambler.ru)



Рис 1. Схема района проведения исследований.

**В.А. Карпов,**  
кандидат технических наук, заведующий лабораторией тропических технологий, Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (ИПЭЭ РАН)

Ньянганг в районе установки стенда приведены в *табл. 1*.

Образцы стали 12Х18Н10Т размером 150×100×1 мм готовились к установке по стандартной методике [12], помещались по 12 шт. в специальные кассеты (*рис. 2*). и экспонировались на стенде.

Было выставлено 36 образцов на срок от 1 до 12 месяцев. Материалом для анализа сообщества макрообрастания послужили количественные пробы, собранные с экспериментальных образцов.

Ежемесячно с экспозиции снималось по 3 образца, которые фотографировались с обеих сторон. Далее с них при помощи скальпеля отделялось все обрастание и фиксировалось в 70 %-ном этиловом спирте. Затем с образцов по стандартной методике [13] удалялись продукты коррозии, после чего образцы вновь фотографировались и взвешивались. На основании полученных данных вычислялась потеря массы и скорость коррозии образцов. Пробы обрастания взвешивались и разбирались по отдельным группам гидробионтов. Затем определялась биомасса и, в необходимых случаях, численность гидробионтов каждой группы.



Рис 2. Внешний вид кассеты для экспозиции образцов на морском испытательном стенде.

## Результаты и их обсуждение

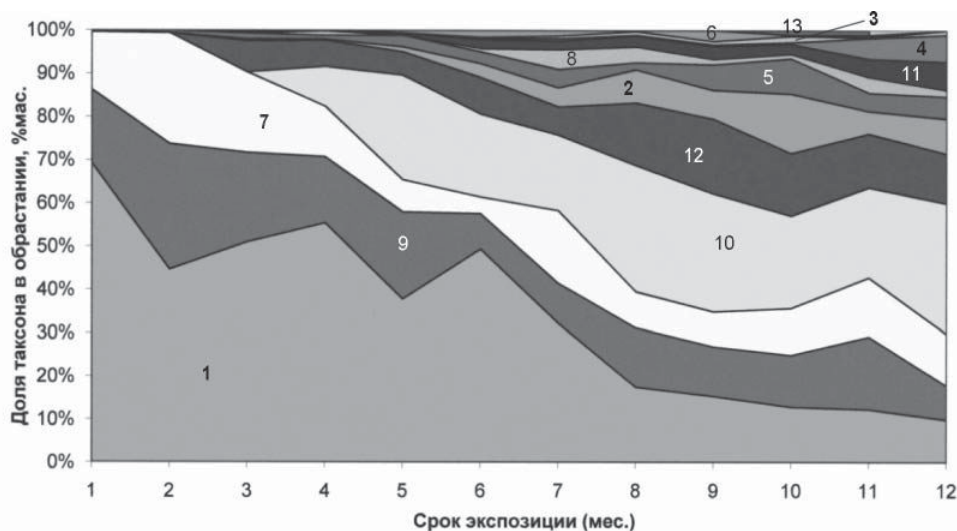
**В** исследованных пробах были обнаружены следующие группы гидробионтов: свободноживущие плоские черви (Turbellaria); гидроида (Cnidaria); нематоды (Nematoda); бродячие полихеты (Errantia); сидячие полихеты (Sedentaria); моллюски (Mollusca); усногие раки (Cirripedia); высшие ракообразные (Malacostraca); сипункулиды (Sipunkula); мшанки (Bryozoa); офиуры (Ophiuroidea); асцидии (Ascidia); рыбы (в виде икры и личинок) (Pisces). В целом структура исследованного сообщества соответствует литературным данным по прибрежным водам Вьетнама [14-18]. Общий ход сукцессии сообщества обрастания показан на *рис. 3*.

### Таблица 1

Среднегодовое значения основных гидрохимических показателей верхнего слоя воды в заливе Ньянганг в районе морского испытательного стенда

Показатель	Соленость, ‰	Температура, °С	Растворенный кислород, мл/л	рН
Пределы колебаний	11-35	24-29	2,5-16,8	7,0-8,2
Среднее значение по сезонам				
Влажный сезон (ноябрь-февраль)	15,5	26,5	4,25	7,25
Сухой сезон (март-октябрь)	33,5	27,5	6,65	7,15





- 1 – Живые усоногие раки
- 2 – Высшие ракообразные
- 3 – Турбеллярии
- 4 – Мшанки
- 5 – Асцидии
- 6 – Нематоды
- 7 – Полихеты сидячие
- 8 – Актинии
- 9 – Рыбы
- 10 – Политехи бродячие
- 11 – Сипункулиды
- 12 – Моллюски
- 13 – Офиуры

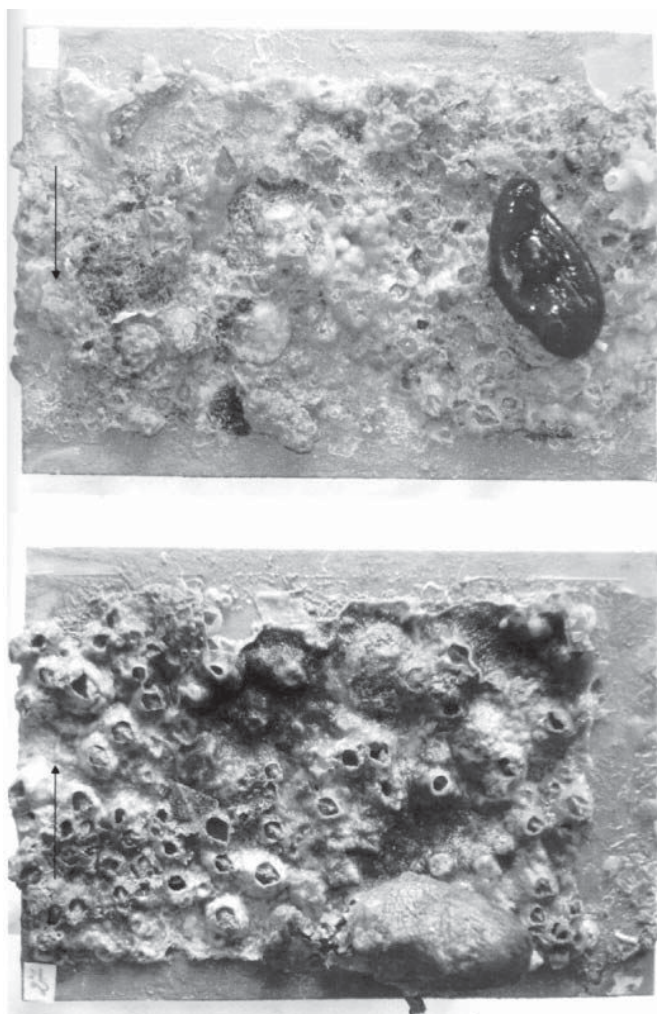
**Рис. 3.** Изменение доли биомассы различных групп гидробионтов в живом обрастании опытных образцов.

При этом наблюдается заметное увеличение биологического разнообразия сообщества. В сообществе возрастом 1-2 месяца сидячие формы представлены только усоногими раками, сидячими полихетами и мшанками, а подвижные формы отсутствуют. В сообществе возрастом 12 месяцев среди сидячих форм обнаруживаются также асцидии и актинии, кроме того появляется большое разнообразие подвижных форм, относящихся к турбелляриям, нематодам, моллюскам, бродячим полихетам, высшим ракообразным, сипункулидам, офиурам. Внешний вид одного из образцов после шести месяцев экспозиции показан на *рис. 4*.

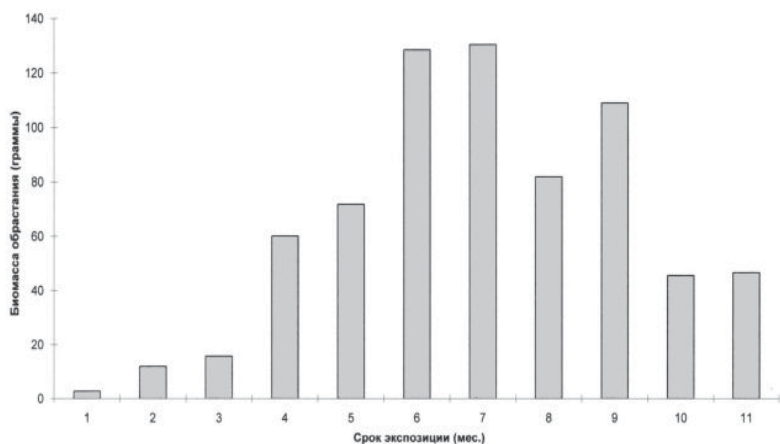
Суммарная биомасса обрастания быстро растёт в первые 5-6 месяцев, затем непродолжительное время (6-7-й месяц) держится на максимуме, после чего начинает снижаться и к 10-11 месяцам уменьшается примерно втрое, что происходит из-за периодического отделения части обрастателей вместе с рыхлыми продуктами коррозии (*рис. 5*).

Несмотря на то, что в исследованных пробах найдены практически все крупные таксономические группы, известные в морском обрастании, наибольшее значение имеют представители небольшого числа таксонов - полихеты, моллюски, усоногие раки и мшанки. Из-за того, что в результате коррозии образцов часть обрастателей периодически отваливается, сукцессия сообщества обрастания стальных пластин в сравнении с аналогичными сообществами на не подверженных быстрому разрушению субстратах (бетон, камень и т.д.) носит несколько сглаженный характер, поскольку на участках, где обрастатели отваливаются, сукцессия возобновляется с одной из начальных стадий. При этом на протяжении всего периода

исследования эдификаторами сообщества и наиболее коррозионноопасной группой макрообрастателей являлись усоногие раки. Такое значение данной группы связано с особенностями ее биологии. Усоногие раки способны быстро оседать на подходящий субстрат, где они интенсивно растут, образуя большую биомассу, а их пустые известковые



**Рис. 4.** Опытный образец с макрообрастанием после шести месяцев экспозиции. Фото сверху и внизу - две стороны образца.



**Рис. 5.** Изменение суммарной биомассы обрастания опытных образцов.

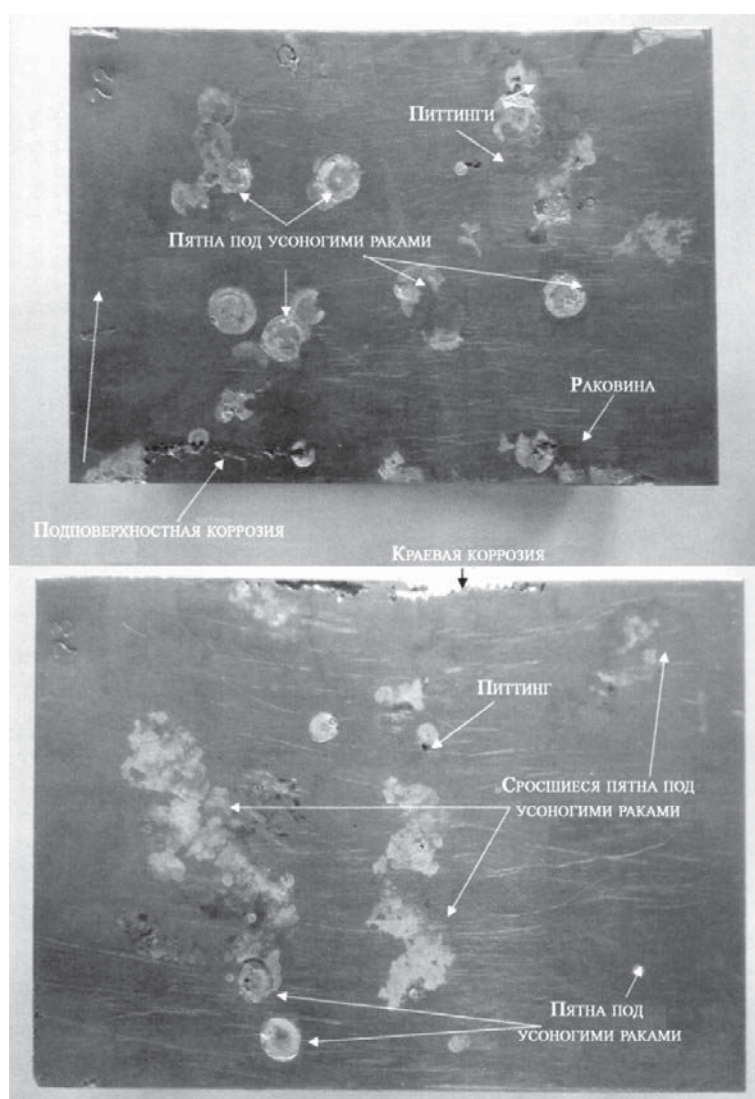
домики могут длительное время после гибели животных оставаться прочно прикрепленными к субстрату, до тех пор, пока они не отвалятся вместе с рыхлыми продуктами коррозии. При этом пустые домики усоногих раков создают среду обитания для многих других видов-обрастателей. Значение данной группы в биокоррозии связано с тем, что под их домиками, преимущественно пустыми, создаются хорошие условия для развития коррозионноопасных микроорганизмов. Это приводит к быстрому образованию на металле под домиками усоногих раков коррозионных следов в виде пятен, раковин, питтингов и сквозных отверстий. Данное явление неоднократно отмечалось в литературе [2-4] и наблюдалось в наших экспериментах (рис. 6).

Всего на опытных образцах было найдено 5 видов усоногих раков - *Amphibalanus amphitrite* (Darwin, 1854), *A. reticulatus* (Utinomi, 1967), *Megabalanus tintinnabulum* (Linnaeus, 1758), *M. volcano* (Pilsbry, 1916) и *Striatobalanus amaryllis* (Darwin, 1854). Наиболее распространены первые два вида, 3-й и 5-й – встречаются спорадически, а *M. volcano* обнаружен в единичном экземпляре. Временная динамика заселения усоногими раками образцов стали и динамика их отмирания изображена на рис. 7 (за последний месяц экспозиции данные отсутствуют).

Оседание личинок усоногих раков на поверхность опытных образцов начиналось через 2 недели после их погружения в морскую воду, а через месяц численность молодых особей достигала в среднем 117 особей на пластину, причём 20 % из них к этому времени погибало. Дальнейший рост популяции усоногих раков также сопровождался их интенсивным отмиранием. В результате только в течение трёх первых месяцев экспозиции численность живых особей превыша-

ла количество пустых домиков. Наибольшее число живых усоногих раков (112 экз.) было зарегистрировано через 5 месяцев наблюдений, затем их численность достаточно резко пошла на спад. На образцах 8-11 месяцев экспозиции её среднее значение не превышало 18,5 особей на пластину. Между тем, число пустых домиков на пластине могло быть очень велико. Так, через 6 месяцев экспозиции оно приближалось к 300 (284 экз.), затем также пошло на спад. Доля пустых домиков усоногих раков неуклонно повышалась до восьмого месяца экспозиции, когда она достигла своего максимального значения 90,23 % и в дальнейшем оставалась на высоком уровне.

Гравиметрические показатели - данные по потерям металла и скорости коррозии за 1-11 месяцы, отражены на рис. 8.



**Рис. 6.** Типичные коррозионные повреждения опытных образцов после механического удаления обрастания и химического удаления продуктов коррозии. Образец сверху – после восьми месяцев экспозиции; образец внизу – после десяти месяцев экспозиции.



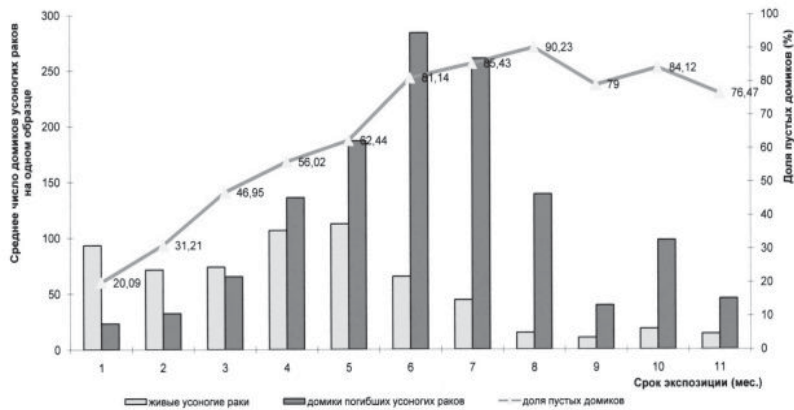


Рис. 7. Изменение числа живых усонogie раков и их пустых домиков на поверхности опытных образцов.

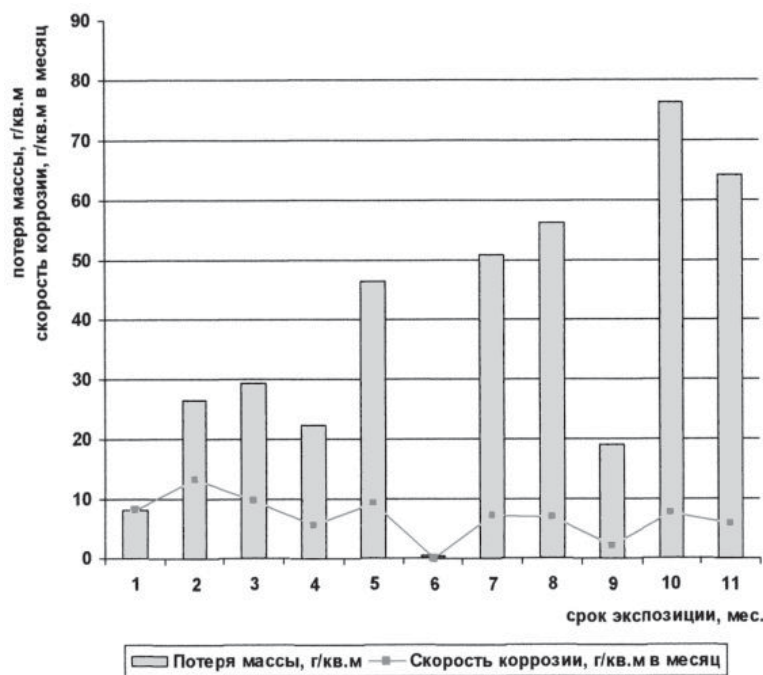


Рис. 8. Данные по потерям металла и скорости коррозии за 1-11 месяцы.

К сожалению, мы пока не можем объяснить два выпадающих значения, полученные после 6 и 9 месяцев экспозиции. В целом, можно отметить, что скорость коррозии достигает максимума на второй месяц экспозиции – 13,325 г/м<sup>2</sup> в месяц, после чего несколько снижается и в дальнейшем не превышает 10 г/м<sup>2</sup> в месяц. Несмотря на то, что скорость коррозии исследованных образцов была сравнительно невелика, разрушение образцов происходило крайне неравномерно. В результате этого нарушение целостности стальных пластин с образованием сквозных отверстий и щелей различного размера происходило очень быстро, как правило, в течение 1-3 мес. Типичные коррозионные повреждения опытных образцов показаны на рис. 6.

## Заключение

Результаты наших исследований свидетельствуют, что в прибрежных тропических водах коррозия нержавеющей стали происходит крайне неравномерно, что вызывает быстрое нарушение целостности образцов, несмотря на сравнительно невысокую скорость коррозии. Как и в умеренных водах, одной из наиболее коррозионноопасных групп макрообращения являются усонogie раки, которые в условиях эксперимента являлись эдификаторами сообщества обрастания на протяжении всего периода исследования – 11 месяцев. Выявленные особенности развития коррозионного процесса и обрастания необходимо учитывать при прогнозировании эксплуатации изделий и конструкций, выполненных из нержавеющей стали, в тропических морских водах.

## Литература

1. Морская коррозия: справочное издание. Пер. с англ. / под ред. М.М. Шумахера. М.: Металлургия, 1983. 512 с.
2. Каплин Ю.М. Механизм коррозии стали под основанием баянуса / Ю.М. Каплин, М.Д. Корякова, В.М. Никитин, А.П. Супонина // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 1. С. 89-93.
3. Корякова М.Д. Исследование коррозии высоколегированных сталей в морской воде под баянусами / М.Д. Корякова, Н.Ю. Филоненко, Ю.М. Каплин // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 2. С. 219-221.
4. Корякова М.Д. Роль бактериальной пленки под баянусами в коррозии высоколегированной стали в морской воде / М.Д. Корякова, В.М. Никитин, Н.В. Спешнева // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 2. С. 208-211.
5. Корякова М.Д. Локальная коррозия высоколегированных сталей под биоотложениями / М.Д. Корякова, В.М. Никитин, Н.В. Спешнева // Защита металлов. 1999. Т. 35, № 1. С. 72-75.
6. Корякова М.Д. Влияние загрязненных портовых вод на обрастание и биокоррозию стали / М.Д. Корякова, В.М. Никитин, А.Ю. Звягинцев, Л.С. Белогурова // Биология моря. 2002. Т.28, № 2. С. 138-142.
7. Корякова М.Д. Обрастание и биокоррозия высоколегированной стали в бухте Золотой Рог / М.Д. Корякова, В.М. Никитин, А.П. Супонина, А.Ю. Звягинцев, У.В. Харченко // Защита металлов. 2002. Т. 38, № 5. С. 544-548.
8. Харченко У.В. Влияние аэробных морских бактерий на катодное поведение некоторых

сплавов в морской воде // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 5. С. 46-48.

9. Беленёва И.А. Коррозионные свойства и таксономический состав гетеротрофной микрофлоры биопленок со стальных пластин в тропических водах Нячанга (Вьетнам) / И.А. Беленёва, У.В. Харченко, Н.В. Жукова, В.А. Карпов // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 6. С. 40-47.

10. Беленева И.А. Применение метода мульти-субстратного тестирования для характеристики морских микробных сообществ обрастания металлов и сплавов / И.А. Беленева, У.В. Харченко, Ю.Л. Ковальчук // Биология моря. 2010. Т. 36, № 2. С. 145-150.

11. Харченко У.В. Микробиологическая активность сообществ обрастания как индикатор биокоррозионной агрессивности морской воды / У.В. Харченко, И.А. Беленева, В.А. Карпов, Е.П. Резник // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 9. С. 42-46.

12. ГОСТ 9.905-82. Методы коррозионных испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1983. 5 с.

13. ГОСТ 9.907-08. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. М.: Изд-во стандартов, 2008. 29 с.

14. Зевина Г.Б. Усоногие раки побережья Вьетнама и их роль в обрастании / Г.Б. Зевина, А.Ю. Звягинцев, С.А. Негашев. Владивосток: ДВО АН СССР, 1992. 143 с.

**Ключевые слова:**

макрообрастание,  
морская коррозия,  
нержавеющая сталь,  
Южно-Китайское  
море

15. Карпов В.А. Сравнение сукцессии обрастания судовых красок и нейтральных субстратов в южном Вьетнаме / В.А. Карпов, Ю.Л. Ковальчук, О.П. Полтаруха // Сборник материалов III Всерос. науч.-практ. конф. «Экологические проблемы биодеградации промышленных материалов и отходов производств». Пенза, 2000. С. 29-31.

16. Карпов В.А. Изучение развития морского обрастания на медьсодержащих красках и нетоксичных субстратах в тропиках / В.А. Карпов, О.П. Полтаруха, Ю.Л. Ковальчук // Поволжский экологический журнал. 2002. № 1. С. 28-34.

17. Ковальчук Ю.Л. Динамика обрастания в бухте Нячанг Южно-Китайского моря / Ю.Л. Ковальчук, С.Э. Негашев // Материалы науч.-практ. конф. «Экологические проблемы стойкости техники и материалов. Теория и практика натуральных испытаний», Адлер, 1996. М.: ИПЭЭ РАН, 1997. С. 101-105.

18. Полтаруха О.П. Усоногие раки (*Cirripedia Thoracica*) Вьетнама и их значение в сообществах обрастания / О.П. Полтаруха, А.Ю. Звягинцев. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. 335 с.



Yu.L. Kovalchuk, O.P. Poltarukha, V.A. Karpov

## THE MACROFOULING COMMUNITY DEVELOPMENT AND CORROSION DYNAMICS ON 12X18H10T STAINLESS STEEL IN TROPICAL WATERS

The corrosion behaviour of a steel 12X18H10T under the influence of marine fouling was studied within 12 months under natural conditions on the sea test bed in the South-China Sea (Vietnam, Nha Trang Bay). It has been shown that in these conditions

corrosion occurs extremely non-uniformly. It causes fast infringement of integrity of samples, despite rather low speed of corrosion. As well as in the moderate waters, one of the most causing corrosion groups of macrofouling are barnacles which

were edificators of fouling communities in experimental conditions throughout all period of research.

**Key words:** macrofouling, marine corrosion, stainless steel, South-China Sea