





Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	11	
Название статьи		Страницы	Цит.			
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	СОВРЕМЕННОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ КУРШСКОГО И ВИСЛИНСКОГО ЗАЛИВОВ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ Александров С.В.				3-9	0
	АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА НА УСТЬЕВУЮ ОБЛАСТЬ Р. ТЕРЕК В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ Никаноров А.М., Брызгало В.А., Косменко Л.С., Кондакова М.Ю.				10-15	0
	НЕГАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНОЙ ОТРАСЛИ НА ГИДРОСФЕРУ ЮЖНОГО УРАЛА Шафигуллина Г.Т., Носарева С.П.				16-21	0
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ						
	ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ РЕК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АНАЛИЗА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ Пирумян Г.П., Вардумян Л.Э., Минасян С.Г., Вардумян Э.Э.				22-27	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ХЛОРФЕНОЛА И ФЕНОЛА Краснова Т.А., Горелкина А.К., Тимошук И.В., Ожерельева А.В.				28-32	4
	ПРЕРЫВИСТАЯ РЕАГЕНТНАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ ЭВТРОФИРОВАННЫХ ВОДОЕМОВ НА РАДИАЛЬНЫХ ФИЛЬТРАХ Нежлукченко В.М.				33-38	0
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ						
	ГРАДИРНИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ. ЧАСТЬ 1. ОСОБЕННОСТИ ИСПАРИТЕЛЬНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ Боев Е.В.				39-46	4
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	РЕАЛИЗАЦИЯ БИОМАТЕМАТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ БИОЦЕНОЗА АКТИВНОГО ИЛА В ПРОЦЕССАХ ПРОДЛЕННОЙ АЭРАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Балымова Е.С., Ахмадуллина Ф.Ю., Закиров Р.К.				52-57	1
	ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ НА ГИДРОБИОНТОВ Морозов А.А., Юрченко В.В.				58-63	5
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КОНКУРИРУЮЩИХ ИОНОВ НА ТРЕХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ И ВОЛОКНИСТОМ ИОНООБМЕННОМ МАТЕРИАЛЕ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Байгозин Д.В., Ситникова Ю.А., Митилинеос А.Г.				64-70	3
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ Карпукова О.М., Неретина С.А., Ставицкая М.В., Минеева Л.А.				71-75	0
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА АДСОРБЦИЮ АНИЛИНА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ Беляева О.В., Краснова Т.А., Аникина А.В., Шишкин В.С.				76-80	1
SHORT COMMUNICATIONS						

	МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТА ДО И ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДЫ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА <i>Ковалев С.Г., Биккулова В.Ж., Латыпова, Ф.М., Мухаметдинова Л.Х.</i>	81-84	1
	ПРОЦЕСС ДЕНИТРИФИКАЦИИ В БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И МЕТОДИКИ РАСЧЕТА <i>Боровых Е.П.</i>	85-89	0
	РЕГУЛИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ В БАСЕЙНЕ ДЛЯ СОДЕРЖАНИЯ КИТООБРАЗНЫХ ПРИ ПОМОЩИ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА <i>Серпоккрылов Н.С., Кожин С.В.</i>	90-96	1
	ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕКИ ШУГУРОВКА <i>Магасумова А.Т., Смирнова Т.П., Ступин А.П., Сафарова В.И., Хатмуллина Р.М., Фатьянова Е.В.</i>	97-101	0

СОВРЕМЕННОЕ экологическое состояние и загрязнение Куршского и Вислинского заливов **БАЛТИЙСКОГО МОРЯ**

Куршский и Вислинский заливы – крупнейшие лагуны Европы, относящиеся к гипертрофным водоемам. В лагунах продолжаются процессы эвтрофирования и «гиперцветения» водорослей. Природные факторы (потепление климата, водообмен с морем) определяют уровень эвтрофирования, тогда как значение антропогенных факторов, влияющих на внешнюю биогенную нагрузку, меньше. Эпизодически наблюдается локальное загрязнение и превышение ПДК по нефтепродуктам, фосфатам, синтетическим поверхностно-активным веществам (СПАВ) в районах поступления сточных вод. «Гиперцветение» водорослей приводит к ухудшению гидрхимических показателей и замору рыб.



Введение

Куршский и Вислинский заливы Балтийского моря – крупнейшие лагунные экосистемы Европы, с отличными от моря гидрологическими и гидрхимическими режимами, специфическими биоценозами и условиями эвтрофирования. Природная особенность, определяющая функционирование экосистем обоих водоемов, заключается в отчленении их акваторий от моря узкими песчаными косами (рис. 1, 2).

Лагунные экосистемы характеризуются сложной, уязвимой экологической структурой и имеют высокую чувствительность к воздействию внешних факторов среды, в том числе связанных с изменением климата и антропогенным эвтрофированием [1]. Геоморфологические особенности водоемов в совокупности с благоприятным гидрологическим режимом, хорошей кормовой базой обуславливают существование уникального комплекса промысловой ихтиофауны, которая характеризуется высокой промысловой продуктивностью и интенсивно эксплуатируется (рис. 3, 4) [2, 3].

С.В. Александров*,
кандидат биологических наук, заведующий лабораторией гидробиологии, ФГУП Атлантический научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГУП «АтлантНИРО»)

Рис. 1. Куршская коса и берег Куршского залива.

Вислинский и Куршский заливы относятся к важнейшим рыбохозяйственным водоемам северо-западной части России и Прибалтики.

Куршский и Вислинский заливы расположены в густонаселенных районах с развитой промышленностью, сельским хозяйством, судоходством, имеют большое рекреационное значение. Особенности управления и использования ресурсов обусловлены тем, что заливы относятся к трансграничным водоемам и интенсивно используются как Россией, так и странами Европейского союза (Литвой, Польшей).

Начиная с 1958 г. ФГУП «АтлантНИРО», проводит специальные рыбохозяйственные исследования, включающие изучение ихтиофауны и его кормовой базы (зоопланктона,

* Адрес для корреспонденции: hydrobio@mail.ru

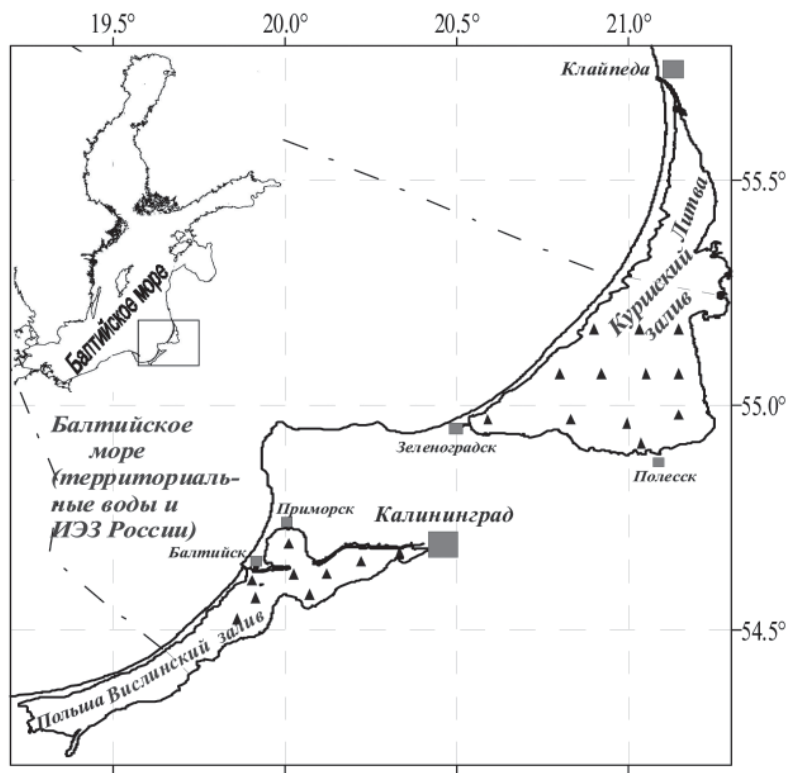


Рис. 2. Расположение станций мониторинга загрязнения и эвтрофирования вод в пределах российских акваторий Куршского и Вислинского заливов Балтийского моря.



Рис. 3. Рыбацкий поселок на берегу Куршского залива.

бентоса). С 1991 по 2011 гг. в рамках комплексных исследований водных биологических ресурсов и среды их обитания ФГУП «АтлантНИРО» выполняет мониторинг загрязнения и эвтрофирования вод в пределах российских акваторий Куршского и Вислинского заливов. Многолетние регулярные комплексные гидрологические, гидрохимические, радиоэкологические, паразитологические, ихтиологические и гидробиологические

исследования позволяют целостно оценивать современное состояние и тенденции изменения экосистем Куршского и Вислинского заливов.

Материалы и методы исследования

ФГУП «АтлантНИРО», начиная с 1958 г., проводит специальные рыбохозяйственные исследования, а с 1991 по 2011 гг. - мониторинг загрязнения и эвтрофирования вод в пределах российских акваторий Куршского и Вислинского заливов. Мониторинг выполняется ежемесячно на протяжении безледного периода с марта-апреля по октябрь-ноябрь на 12 стандартных станциях в Куршском и 9 станциях в Вислинском заливах (рис. 2). Расположение станций соответствует гидрологическому и гидрохимическому делению и позволяет охватить всю российскую акваторию. Изучаются гидрологические (прозрачность воды, температура, соленость), гидрохимические (рН, кислород, БПК₅, концентрации биогенных элементов, лигносульфонатов, СПАВ, нефтепродуктов), радиоэкологические и гидробиологические (видовой состав, численность, биомасса фитопланктона и зоопланктона, первичная продукция и деструкция, концентрация хлорофилла) показатели. Гидрологические и гидрохимические показатели определяются по стандартным методикам в пробах воды из поверхностного слоя, а гидробиологические на разных горизонтах либо интегрально для столба воды [4].

Результаты и их обсуждение

Гидрохимический режим и структура биоценозов лагунных экосистем Вислинского и Куршского заливов во многом определяется особенностями гидрологического режима (речным стоком и водообменом с морем), а также мелководностью. Водоёмы существенно различаются по величине материкового стока и солености воды. Соотношение объемов речного стока и морской воды, поступающей через пролив, составляет 1:5 в солоноватоводном Вислинском заливе и 4:1 в преимущественно пресноводном Куршском заливе. По интенсивности затока морских вод и скорости водообмена Куршский залив можно отнести к лагунам «закрытого» типа, а Вислинский залив – к лагунам «полуоткрытого» типа [1, 5]. Интенсивность водообмена с морем определяет многие процессы, в частности, скорость антропогенного эвтрофирования.

Лагуны испытывают интенсивную внешнюю биогенную нагрузку с речным стоком и со сточными водами городов. На протяжении XX века на акватории Балтийского моря и водоемов его бассейна (в том числе в Вислинском и Куршском заливах) наблюдалось увеличение биогенной нагрузки. В конце 80-х годов XX века годовое поступление фосфора в Куршский залив составляло 3,7-8,5 гP/м² и азота 61-110 гN/м², в Вислинский залив – 2,8-5,2 гP/м² и 37-59 гN/м² и многократно превышало предельные нагрузки, вызывающие эвтрофирование. Уменьшение промышленного производства и применения удобрений в 1990-2000 гг. привело к снижению внешней биогенной нагрузки в 4-5 раз по фосфору и 2-3 раза по азоту. Азот, в основном, поступает с сельскохозяйственных угодий, а фосфор – со сточными водами (особенно из г. Калининград) в Вислинский залив [6, 7].

Результаты комплексных экологических исследований заливов, проводимых с 1991 г., не показывают заметного улучшения показателей эвтрофирования водоемов.

Куршский залив

Куршский залив в современный период по гидрохимическим и гидробиологическим показателям можно характеризовать как гиперэвтрофный водоем. Несмотря на снижение внешней биогенной нагрузки устойчивых тенденций уменьшения концентраций минеральных и органических форм биогенных элементов не выявлено. В летний период соотношение минеральных форм азота и фосфора (N:P<7) и концентрация фосфатов (>30-50 мкгP/л) создают условия для



Рис. 4. Малый рыболовный бот - основной тип судов в заливах.

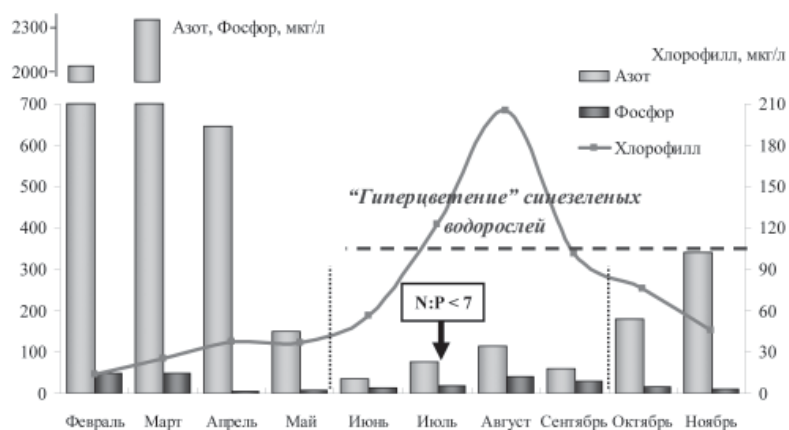


Рис. 5. Сезонные изменения концентрации минерального азота (1), фосфора (2) и хлорофилла (3) в Куршском заливе (средние за период в 2001-2010 гг.).

«гиперцветения» синезеленых водорослей (концентрация хлорофилла «а» >100 мкг/л) (рис. 5).

Из-за эвтрофных условий на протяжении года показатель содержания органических веществ (БПК₅) превышает ПДК для рыбохозяйственных водоемов, что свидетельствует о постоянном вторичном (органическом) загрязнении, особенно в период «гиперцветения», когда средняя для водоема величина БПК₅ в 10 раз выше ПДК. По ряду критериев эвтрофирование уже превысило допустимые нормы, однако экосистема Куршского залива обладает мощной самоочищающей способностью. Она складывается из гидрологических особенностей лагун - водообмена с морем, мелководности, ветрового перемешивания вод, проточности, что положительно сказывается, в частности, на кислородном режиме (обычно >100 % насыщения во всем столбе воды) и предотвращает деградацию экосистемы. Только в периоды «гиперцветения» синезеленых водорослей (при концентрации хлорофилла «а» выше 400-500 мг/м³) на мелководных участках в южной и центральной частях залива и прибрежных районах периодически ночью за счет минерализации избыточной биомассы водорослей формируется дефицит кислорода (<1-2 мг/л) и происходит локальный замор рыб (рис. 6, 7).

Биомасса водорослей может достигать 1200-2500 г/м³, содержание хлорофилла – 700-3400 мг/м³, а величины аммонийного азота (800-1000 мкгN/л) значительно превышать ПДК [5, 8]. Наиболее сильно эвтрофирование и «цветение» воды выражены в российской акватории (южная и центральная части залива, ≈75 % акватории), где условия исключительно благоприятны для «цветения» синезеленых водорослей: замедленный



Рис. 6. «Цветение» водорослей и замор рыб в открытой части Куршского залива.



Рис. 7. Скопление водорослей и гибель гидробионтов в прибрежной зоне Куршского залива.

водообмен ($\approx 1 \text{ год}^{-1}$), нет затока морской воды, пресноводность и сильный летний прогрев воды (до $25-26 \text{ }^\circ\text{C}$). В северной, литовской части (25 % акватории) показатели эвтрофирования ниже, так как район прилегает к морскому проливу и находится под влиянием речного стока и Балтийского моря, что препятствуют интенсивному развитию синезеленых водорослей [9].

Эвтрофирование отражается на всех трофических уровнях и, прежде всего, на низших (бактериопланктон, фитопланктон, зоопланктон). В фитопланктоне и зоопланктоне доминируют виды, обильное развитие которых характерно для эвтрофных вод. На протяжении всего периода регулярных исследо-

ваний Куршского залива (1981-2010 гг.) биомасса потенциально токсичных синезеленых водорослей (*Aphanizomenon flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*) в летний период всегда была на уровне «интенсивного цветения» ($>10 \text{ г/м}^3$), а в течение 12 сезонов достигала состояния «гиперцветения» ($>100 \text{ г/м}^3$), из них 9 отмечались после 1991 г. [5, 8, 10]. Продолжающемуся эвтрофированию способствует потепление климата. Установлена прямая зависимость между прогревом воды ($>20 \text{ }^\circ\text{C}$) и началом «гиперцветения» потенциально токсичных синезеленых водорослей [5]. Повышение температуры воды, в частности увеличение числа «теплых» лет в 1990-2000-х гг., в сочетании с рядом других факторов (пресноводность, слабая проточность, высокие концентрации биогенов при соотношении $\text{N:P} < 7$) создает условия «гиперцветения» водорослей и обуславливает продолжающееся эвтрофирование «закрытой» лагунной экосистемы Куршского залива.

По величине первичной продукции и содержанию хлорофилла в воде Куршский залив можно отнести к гиперэвтрофным водоемам, это один из самых высокопродуктивных водоемов Европы. Среднеголетняя первичная продукция ($\approx 500 \text{ гС}/(\text{м}^2\text{-год})$) в начале XXI века примерно на 60 % выше, чем в середине 1970-х годов, что свидетельствует о значительном эвтрофировании «закрытой» лагуны в условиях «цветения» водорослей. Превышение первичной продукции над деструкцией в планктоне (на 50-60 %) и замедленный водообмен ($\approx 1 \text{ год}^{-1}$) ведет к накоплению органики в воде и донных отложениях, увеличению внутренней биогенной нагрузки и дальнейшему эвтрофированию лагуны «закрытого» типа.

По микробиологическим показателям воды залива в среднем можно охарактеризовать как α -мезосапробные (в южной части как полисапробные). В зоопланктоне наблюдается увеличение числа видов, развивающихся в эвтрофных условиях. В период летнего «цветения» потенциально-токсичных видов синезеленых водорослей увеличивается число мертвых зоопланктонных организмов или имеющих аномалии (опухолевидные наросты), что, возможно, связано с воздействием альготоксинов, высокие концентрации которых (микроцистина) установлены в литовской части залива (в российской части исследования не проводились) [11, 12].

Куршский залив - важнейший рыбохозяйственный водоем. Наиболее многочисленны пресноводные виды (лещ, судак и др.), которые являются основными объектами промысла. Благодаря регулируемому рыболов-

ству с 1960-х годов сохраняются устойчивые уловы промысловых рыб на уровне 25-30 кг/га. Эвтрофирование вод отразилось на сокращении рыбопродуктивности требовательных к чистоте вод ценных видов (сига, рыба). В частности, запас сига уменьшился за последние десятилетия в 20 раз и находится в депрессивном состоянии из-за эвтрофикации залива, следствием которой является заиление нерестилищ [3]. У леща (основного промыслового объекта) выявлены морфопатологические и гистологические изменения, сходные с симптомами воздействия альготоксинов водорослей [13]. Летом при скоплении водорослей в прибрежной зоне локально формируются анаэробные условия и заморы рыб [5, 9]. На данный момент составляющая естественной смертности по этим причинам в популяциях основных промысловых видов рыб пока относительно небольшая и не оказывает существенного влияния на многолетние показатели рыбопродуктивности.

Вислинский залив

Вислинский залив по гидрохимическим и гидробиологическим показателям также можно отнести к высокоэвтрофным водоемам. В летний период соотношение минеральных форм азота и фосфора ($N:P < 7$) и концентрация фосфатов ($> 30-50$ мкгР/л) как и в Куршском заливе создают условия для «гиперцветения» синезеленых водорослей (хлорофилл «а» > 100 мкг/л) (рис. 8). Интенсивный водообмен с морем способствует выносу загрязняющих веществ и снижению биогенной нагрузки. Наибольшее содержание биогенов и загрязняющих веществ (периодически превышающее ПДК по минеральному фосфору, нефтепродуктам и СПАВ) наблюдается в восточной части залива (в районе устья р. Преголя у г. Калининград и Приморской бухте у г. Приморск), куда поступают сточные воды г. Калининград и основной речной сток с водосборной площади, а наименьшие - в районе морского пролива у г. Балтийск (рис. 2). Из-за эвтрофных условий БПК₅ в течение года превышает ПДК, хотя и в меньшей степени, чем в Куршском заливе [5]. Среднегодовое значение первичной продукции (≈ 420 гС/(м²·год)) в начале XXI века примерно на 30 % выше, чем в середине 1970-х годов, что свидетельствует о продолжающемся эвтрофировании Вислинского залива, хотя и с меньшей скоростью по сравнению с Куршским заливом [5]. Более интенсивный водообмен с морем в «полуоткрытой» лагуновой экосистеме Вислинского залива способствует аутовентилированию (выносу) биогенных и органических веществ через пролив в Балтийское море, снижению внутренней биогенной нагрузки и снижению антропогенного загрязнения водоема.

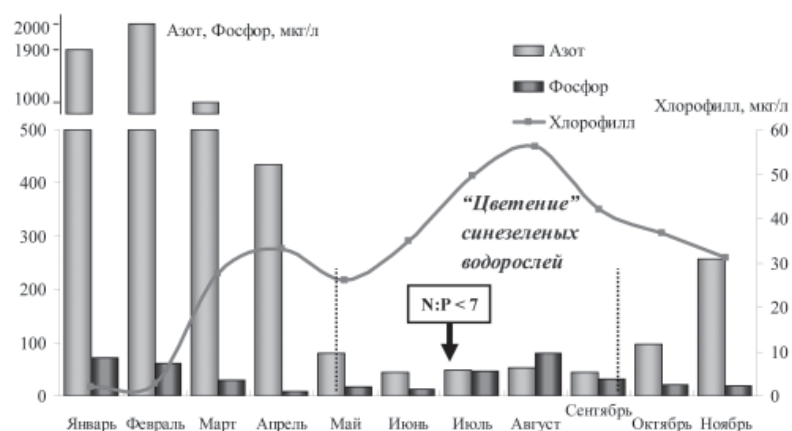


Рис. 8. Сезонные изменения концентрации минерального азота (1), фосфора (2) и хлорофилла (3) в Вислинском заливе (средние за период в 2001-10 гг.)

Первичная продукция, содержание хлорофилла и обилие фитопланктона в Вислинском заливе соответствуют эвтрофным, а в последние годы гиперэвтрофным водоемам. Однако эти показатели ниже, чем в Куршском заливе. Эвтрофирование Вислинского залива («полуоткрытой» лагуны) ниже потенциально возможного уровня, так как солоноватоводность (2-8 %) и интенсивный водообмен (≈ 9 год⁻¹) препятствует длительному «гиперцветению» пресноводных синезеленых водорослей (потенциально-токсичных видов *Aphanizomenon flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*, доминирующих в Куршском заливе), хотя в отдельные годы в июле-августе наблюдается кратковременное «гиперцветение» устойчивых к солоноватоводным условиям видов [5].

В данных гидрологических условиях температура воды не является ключевым фактором, определяющим «цветение» синезелеными водорослями. Как следствие, локальное потепление климата и более сильный летний прогрев воды в 1990-2000-х годах оказали меньшее влияние на первичную продуктивность и уровень эвтрофирования «полуоткрытой» лагуны (Вислинского залива). В Вислинском заливе значительно слабее выражены неблагоприятные последствия эвтрофирования. В период «цветения» не наблюдаются анаэробные условия и заморы рыб в открытой части залива, не отмечено увеличения мертвых организмов в зоопланктоне или заболеваемости промысловых рыб. Вислинский залив - важнейший рыбохозяйственный водоем, нерестилище для балтийской сельди, которая доминирует в промысле. Наиболее многочисленны пресно-

водные виды (лещ, судак и др.). Благодаря регулируемому рыболовству сохраняются устойчивые уловы рыб на уровне 20 кг/га (с сельдью до 50-60 кг/га) [2].

Заключение

Куршский и Вислинский заливы Балтийского моря – крупнейшие лагуны Европы, относящиеся к гипертрофным водоемам. Они представляют собой трансграничные водоемы и интенсивно используются как Россией, так и странами Европейского союза (Литвой, Польшей). Лагуны характеризуются отличными от моря гидрологическими и гидрохимическими режимами, специфическими биоценозами и условиями эвтрофирования. В настоящее время в отличие от многих внутренних и прибрежных морских вод в Куршском и Вислинском заливах продолжаются процессы эвтрофирования и «гиперцветения» водорослей. Эпизодически наблюдается локальное загрязнение и превышение ПДК по нефтепродуктам, фосфатам, СПАВ в районах поступления сточных вод. «Гиперцветение» водорослей приводит к ухудшению гидрохимических показателей и замору рыб в Куршском заливе. Природные факторы (потепление климата, водообмен с морем) определяют уровень эвтрофирования в лагунах, тогда как значение антропогенных факторов, влияющих на внешнюю биогенную нагрузку, меньше. В гиперэвтрофных водоемах внутренняя нагрузка (за счет накопившегося фосфора и азота в донных отложениях) может превышать внешнюю, и на

Ключевые слова:
эвтрофикация,
биогены,
цветение водорослей,
Куршский
и Вислинский заливы

определенной стадии развития функционирования системы биогены - фитопланктон может уже не зависеть от их поступления извне. Поэтому маловероятно ожидать в ближайшие годы значительного снижения эвтрофирования и уменьшения неблагоприятных последствий «цветения» водорослей даже при снижении поступления биогенов с речным стоком. Важную роль также оказывает отмечаемое повышение летнего прогрева воды, которое в существующих гидрохимических условиях стимулирует «цветение» синезеленых водорослей.

Литература

1. Coastal Lagoon Processes. Oceanography Series № 60 /ed. B. Kjerfve. New York: Elsevier Science Publishers, 1994. 577 p.
2. Голубкова Т.А. Современное состояние запасов основных промысловых видов рыб в Калининградском (Вислинском) заливе Балтийского моря / Т.А. Голубкова, В.А. Рябчун // Промыслово-биологические исследования АтлантНИРО в 2006-2007 годах. Т. 1. Балтийское море и заливы. Калининград: Изд-во АтлантНИРО, 2009. С. 113-122.
3. Хлопников М.М. Куршский залив. Ихтиофауна / М.М. Хлопников, Т.А. Голубкова, Р. Репечка // Рыбохозяйственный кадастр трансграничных водоемов России (Калининградская область) и Литвы. Калининград, 2008. С. 37-54.
4. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для районов Мирового океана. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.



5. Александров С.В. Первичная продукция планктона в лагунах Балтийского моря (Вислинский и Куршский заливы). Калининград: Изд-во АтлантНИРО, 2010. 228 с.
6. Cetkauskaite A. Water-quality control, monitoring and wastewater treatment in Lithuania 1950 to 1999 / A. Cetkauskaite, D. Zarkov, L. Stoskus // *Ambio*. 2000. Vol. 30. № 4-5. P. 297-305.
7. Александров С.В. Биогенная нагрузка на Вислинский залив со стоком реки Преголя / С.В. Александров, Ю.А. Горбунова // *Вода: химия и экология*. 2010. № 1. С. 4-8.
8. Александров С.В. Первичная продукция и показатели фитопланктона как критерии евтрофирования Куршского залива Балтийского моря / С.В. Александров, О.А. Дмитриева // *Водные ресурсы*. 2006. Т. 33, № 1. С. 104-110.
9. Александров С.В. Влияние «цветения» сине-зеленых водорослей на экологическое состояние Куршского залива // *Вода: химия и экология*. 2009. № 4. С. 2-6.
10. Olenina I. Long-term changes in the Kursiu Marios lagoon: Eutrophication and phytoplankton response // *Ecologija*. 1998. № 1. P. 56-65.
11. Семенова А.С. Доля мертвых особей в зоопланктоне Куршского залива как показатель качества воды // *Вода: химия и экология*. 2010. №6. С.2-7.
12. Paldaviciene A. Toxic cyanobacteria blooms in the Lithuanian part of the Curonian Lagoon / A. Paldaviciene, H. Mazur-Marzec, A. Razinkovas // *Oceanologia*. 2009. V. 51 (2). P. 203-216.
13. Chukalova N. Main results of fish disease monitoring in the Curonian Lagoon (the South East Baltic Sea) / N. Chukalova, O. Dmitrieva // *Health and diseases of aquatic organisms: Bilateral Perspectives*. Living Ocean Foundation Publication: Michigan State University. 2010. p. 24-31.



S.V. Aleksandrov

ECOLOGICAL STATEMENT OF CURONIAN AND VISTULA LAGOONS OF BALTIC SEA

Curonian and Vistula Lagoons are the largest lagoons of the Europe, relating to the hypertrophic water bodies. In the lagoons eutrophication and "hyperblooming" of Cyanobacteria continue. Natural factors (warming climate, water exchange with sea) determine the level

of eutrophication, while the influence of anthropogenic factors that determine the external nutrient load is smaller. Occasionally there is a local pollution and excess of MPC of oil, phosphates, detergents in the areas of wastewater flow. Hyperblooming of Cyanobacteria leading to the

deterioration of the water chemical parameters, and death of fish.

Key words: eutrophication, nutrients, algal blooming, Curonian and Vistula Lagoons

АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА

НА УСТЬЕВУЮ ОБЛАСТЬ р. Терек

в современных условиях

ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

На основе многолетней режимной информации Государственной службы наблюдений по гидрохимическим показателям состояния устьевой области р. Терек проведен расчет притока растворенных химических веществ, выявлены основные тенденции его изменчивости. Возможная антропогенная нагрузка на устьевую область за весь период исследований была оценена как малая по азоту аммонийному, умеренная по легкоокисляемым органическим веществам и высокая по нефтепродуктам.

Введение

Занимая особое место на земной поверхности, устьевые области рек играют важную роль в социально-экономическом развитии прибрежных морей и представляют большой интерес в связи с задачами использования и охраны природных ресурсов России.

В последние годы в условиях продолжающегося антропогенного воздействия экологическое состояние устьевых экосистем подвержено заметным изменениям и зачастую в негативную сторону.

Приток растворенных химических веществ является одним из важнейших факторов формирования гидролого-экологического состояния устьевых областей рек, в том числе и р. Терек – одной из крупных рек Северного Кавказа [1].

Целью исследований явилось изучение изменчивости объемов притока растворенных химических веществ и оценка антропогенной нагрузки на устьевую область р. Терек (рук. Новый Терек, Каргалинский гидроузел – замыкающий створ).

Материалом исследований стала многолетняя (1992-2007 гг.) режимная информация Государственной службы наблюдений (ГСН) за состоянием окружающей среды по внутри- и межгодовым колебаниям значений

А.М. Никаноров*,

доктор геолого-минералогических наук, профессор, чл.-корр. РАН, директор, ФГБУ Гидрохимический институт

В.А. Брызгалю,

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ Гидрохимический институт

Л.С. Косменко,

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ Гидрохимический институт

М.Ю. Кондакова,

научный сотрудник, ФГБУ Гидрохимический институт



объемов водного стока и концентраций таких растворенных химических веществ, как хлориды, сульфаты, легкоокисляемые органические вещества (по БПК₅), минеральные формы азота и фосфора, кремниекислота, фенолы, нефтепродукты и соединения железа, меди, цинка.

В качестве критериев оценки временной изменчивости объемов притока химических веществ использованы их среднегодовые и среднемесячные многолетние значения.

Результаты и их обсуждение

Устьевая область р. Терек как природная экосистема

Устьевая область р. Терек общей площадью более 13 тыс. км² включает в себя собственно дельтовую равнину (8900 км²), Аграханский полуостров с о. Чечень (450 км²) и устьевое взморье (около 3700 км²) (рис. 1). Устьевое взморье включает акваторию Кизлярского залива, северную часть бывшего Аграханского залива и зону актив-

* Адрес для корреспонденции: ghi6@aanet.ru

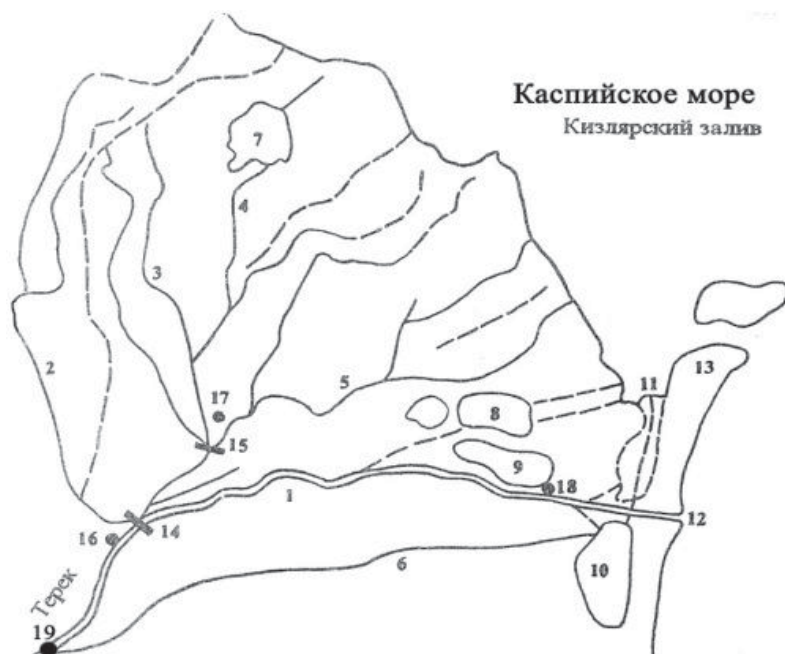


Рис. 1. Карта-схема устьевой области р. Терек [1].

Рукава и каналы: 1 - Каргалинский прорыв; 2 – Сулу-Чубутла; 3 – Бороздинка; 4 – Таловка; 5 - Старотеречный (Старый Терек); 6 – им. Дзержинского; 7 - Каракольские; 8 – Аракумские; 9 - Нижнетерские.

Части Аграханского залива: 10 – южная; 11 – северная; 12 – «новая» дельта; 13 – Аграханский п-ов; 14 – Каргалинский гидроузел; 15 – Дельтовый водоотделитель.

Населенные пункты: 16 – ст. Каргалинская; 17 – г. Кизляр; 18 – с. Аликазган; 19 – с. Степное

ных устьевых процессов в месте выхода в Каспийское море основного рукава р. Терек – Каргалинского прорыва (район «новой» дельты р. Терек) [1].

Большая часть бассейна р. Терек (длина реки 623 км, площадь бассейна 43,2 тыс. км²), как и дельты, используется сельским хозяйством. Всю реку подразделяют на три участка: горный – от истока до впадения р. Малка, предгорный – до впадения р. Сунжа, и рав-

Таблица 1

Многолетняя изменчивость степени и характера загрязненности водной среды на замыкающем створе р. Терек

Пункт наблюдений	Изменчивость показателей загрязненности							
	1992-1994 гг.		1995-1999 гг.		2000-2004 гг.		2005-2007 гг.	
	Степень загрязненности	КПЗ*	Степень загрязненности	КПЗ*	Степень загрязненности	КПЗ*	Степень загрязненности	КПЗ*
рук. Новый Терек, Каргалинский гидроузел	переходная от слабо загрязненной к очень загрязненной	нефтепродукты	переходная от весьма загрязненной к грязной	нефтепродукты, БПК ₅	переходная от весьма загрязненной к очень загрязненной	нефтепродукты	переходная от весьма загрязненной к грязной	нефтепродукты

нинный, включающий нижнее течение и дельту. Устье р. Терек относится к дельтовому типу [2, 3].

Особенности антропогенного воздействия на устьевую область р. Терек

Заметные изменения экологического состояния устьевой области р. Терек происходят за счет влияния, в первую очередь, таких региональных факторов, как:

- ◆ сброс недостаточно очищенных и загрязненных сточных вод промышленных и сельскохозяйственных предприятий, расположенных на водосборе р. Терек;
- ◆ транзитный перенос растворенных химических веществ, в том числе и загрязняющих, вниз по течению реки.

По комплексу приоритетных загрязняющих веществ степень загрязненности водной среды оценивалась в период 1992-1999 гг. как переходная от «слабо загрязненной» к «очень загрязненной» и, далее, к «грязной» (критические показатели загрязненности, КПЗ, – нефтепродукты и легкоокисляемые органические вещества, определяемые по БПК₅), а в новом тысячелетии – как переходная от «загрязненной» к «грязной» (КПЗ – нефтепродукты) (табл. 1).

Приток растворенных химических веществ в устьевую область на замыкающий створ р. Терек и антропогенная нагрузка

Анализ диапазонов колебания среднегодовых объемов притока растворенных химических веществ за многолетний период на устьевой участок р. Терек у Каргалинского гидроузла показал, что максимальные диапазоны колебания объемов притока наблюдались (табл. 2):

- ◆ в 1995-1999 гг. по хлоридам, сульфатам, азоту нитратному, нефтепродуктам, соединениям меди;
- ◆ в 2000-2004 гг. по фосфору общему, фосфору фосфатному, фенолам, соединениям цинка;

Таблица 2

Временная изменчивость объемов притока растворенных химических веществ на замыкающий створ р. Терек (рук. Новый Терек, Каргалинский гидроузел)

Ингредиент	Объем притока химических веществ, тыс. т в год									
	1990-1994 гг.		1995-1999 гг.		2000-2004 гг.		2005-2007 гг.		Средний за период	Диапазон колебания
	Общий диапазон колебания	Средне-многолетний	Диапазон колебания	Средний за период	Диапазон колебания	Средний за период	Диапазон колебания	Средний за период		
Хлориды	117,05-351	209,4	162,3-343,2	241,3	117,05-350,8	222,3	149,1-209,7	178,9	164,2-272,8	201,9
Сульфаты	507,20-1279	908,4	693,5-1193	996,3	507,20-1279	916,1	565,7-1131	820,2	766,3-908,7	940,7
Азот аммонийный	0,22-1,30	0,67	0,30-0,86	0,62	0,58-1,08	0,79	0,27-0,73	0,48	0,22-1,30	0,82
Азот нитритный	0,04-0,32	0,130	0,04-0,100	0,070	0,057-0,203	0,14	0,050-0,164	0,117	0,11-0,32	0,200
Азот нитратный	5,41-25,38	12,8	6,82-10,7	8,42	5,41-25,38	16,4	7,89-17,6	11,9	6,77-14,3	9,92
Фосфор фосфатный	0,025-0,134	0,070	0,102-0,134	0,118	0,040-0,098	0,067	0,025-0,122	0,062	0,033-0,079	0,058
Фосфор общий	0,23-1,13	0,41	0,31-0,43	0,37	0,25-0,48	0,376	0,23-1,13	0,39	0,23-0,32	0,28
Легкоокисляемые органические вещества по БПК ₅	6,44-21,03	13,0	7,47-17,2	11,7	8,87-21,0	14,4	6,65-14,8	11,0	6,44-21,03	14,8
Фенолы	0,002-0,046	0,022	0,002-0,012	0,008	0,016-0,032	0,022	0,010-0,046	0,026	0,017-0,032	0,024
Нефтепродукты	0,18-17,6	4,34	0,18-6,66	3,42	1,52-17,6	5,36	0,77-10,4	4,18	0,39-1,75	1,12
Соединения железа	н.о.-2,33	0,40	н.о.-0,14	0,14	0,16-0,34	0,27	0,11-0,66	0,31	0,17-2,33	1,30
Соединения меди	0,025-0,051	0,038	0,026-0,028	0,027	0,027-0,051	0,038	0,025-0,048	0,040	0,042-0,044	0,043
Соединения цинка	0,030-0,097	0,059	0,045-0,069	0,061	0,040-0,072	0,050	0,030-0,097	0,062	0,053-0,086	0,067
Водный сток (км ³)	4,67-10,5	7,52	4,67-8,58	7,10	5,78-9,24	7,33	5,01-10,5	7,51	6,93-10,3	8,26

Таблица 3

Среднемноголетние и допустимые по ПДК объемы притока приоритетных загрязняющих веществ на замыкающий створ р. Терек (рук. Новый Терек, Каргалинский гидроузел)

Ингредиент (ПДК, мг/л)	Объем притока химических веществ, тыс. т в год			
	Среднемноголетний	Допустимый по ПДК	Кратность превышения	
			Среднемноголетняя	Максимальная по среднегодовому
Азот аммонийный (0,39)	0,67	2,93	0,23	0,44
Азот нитритный (0,020)	0,13	0,15	0,87	2,11
Легкоокисляемые органические вещества по БПК ₅ (2,0)	13	15,04	0,86	1,84
Фенолы (0,001)	0,022	0,008	2,75	5,80
Нефтепродукты (0,05)	4,34	0,38	11,42	46,43
Соединения железа (0,10)	0,40	0,752	0,53	3,1
Соединения меди (0,001)	0,038	0,008	4,75	6,35
Соединения цинка (0,010)	0,059	0,075	0,79	1,29

♦ в 2005-2007 гг. по азоту аммонийному, азоту нитритному, легко окисляемым органическим веществам, соединениям железа. Обращает на себя внимание тенденция снижения к 2007 г. средних за исследуемые периоды объемов притока азота нитратного, фосфора общего и фосфатного, нефтепродуктов на фоне повышения поступления на замыкающий створ легкоокисляемых органических веществ (по БПК₅), соединений цинка, меди, фенолов, азота нитритного, азота аммонийного, железа общего.

Учитывая естественную внутригодовую изменчивость содержания в водной среде биогенных элементов, особое внимание было уделено оценке внутригодовой динамики объемов их притока. Результаты расчетов выявили совпадение сроков максимальных объемов притока азота нитритного, азота аммонийного и водного стока (июль), тогда как максимальный объем притока фосфора общего приходится на март, фосфора фосфатного на апрель, а притока азота нитритного на ноябрь.

В январе, июне, сентябре, декабре наблюдения не проводились.

Если сравнивать среднемноголетние объемы притока исследуемых веществ с их условно допустимыми по ПДК значениями, можно заключить, что поступление в дельту р. Терек у Каргалинского гидроузла растворенных химических веществ превышало допустимые объемы по (табл. 3):

- ♦ нефтепродуктам в 11,42 раза;
- ♦ соединениям меди в 4,75 раза;
- ♦ фенолам в 2,75 раза.

Ключевые слова:

устьевая область
р. Терек,
антропогенное
воздействие,
приток химических
веществ,
загрязняющие
и биогенные
вещества,
антропогенная
нагрузка

В тоже время по азоту аммонийному, азоту нитритному, легкоокисляемым органическим веществам, соединениям железа и соединениям цинка среднемноголетние объемы притока не превышали условно допустимые по ПДК.

Для оценки антропогенной нагрузки на устьевую область р. Терек в районе Каргалинского гидроузла авторы использовали модуль притока химических веществ.

На основе полученных данных многолетних рядов значений модуля притока и сравнения их с разработанным в Гидрохимическом институте классификатором антропогенной нагрузки [4] оценен уровень возможной антропогенной нагрузки на устьевую область р. Терек (табл. 4, 5).

С 1992 по 2007 гг. антропогенная нагрузка по легкоокисляемым органическим веществам (по БПК₅) изменялась от малой к переходной, от малой к умеренной, по нефтепродуктам от критической до высокой, а по азоту аммонийному оставалась малой (табл. 4).

В целом за весь период исследований она оценена как малая по азоту аммонийному, переходная от малой к умеренной по легкоокисляемым органическим веществам и высокая по нефтепродуктам (табл. 5).

Заключение

Результаты анализа многолетней режимной информации ГСН по гидрохимическим показателям состояния устьевой области р. Терек позволили отметить тенден-



Таблица 4

Временная изменчивость антропогенной нагрузки на устьевую область р. Терек

Период, г	Ингредиент, тыс. т/год					
	Азот аммонийный		Легкоокисляемые органические вещества (по БПК ₅)		Нефтепродукты	
	Модуль притока	Антропогенная нагрузка	Модуль притока	Антропогенная нагрузка	Модуль притока	Антропо-генная нагрузка
1992-1994	0,019-0,023	малая	0,28-0,46	малая	0,005-0,178	критическая
1995-1999	0,020-0,029	малая	0,36-0,56	переходная от малой к умеренной	0,078-0,47	переходная от умеренной к высокой
2000-2004	0,011-0,019	малая	0,33-0,40	малая	0,136-0,28	критическая
2005-2007	0,025-0,035	малая	0,46-0,56	переходная от малой к умеренной	0,033-0,047	малая

Таблица 5

Антропогенная нагрузка на устьевую область р. Терек за весь период исследований

Ингредиент	Показатели	Диапазон колебания	Антропогенная нагрузка
Азот аммонийный	максимальные значения объемов притока, тыс.т в год	0,85-1,30	малая
	максимальные значения модуля притока, т/км ² в год	0,023-0,035	
Легкоокисляемые органические вещества по БПК ₅	максимальные значения объемов притока, тыс.т в год	18,14-21,03	умеренная
	максимальные значения модуля притока, т/км ² в год	0,49-0,56	
Нефтепродукты	максимальные значения объемов притока, тыс.т в год	6,658-17,64	высокая
	максимальные значения модуля притока, т/км ² в год	0,178-0,472	



ции снижения к 2007 г. объемов притока азота нитратного, фосфора общего и фосфатного, а также нефтепродуктов на фоне повышения поступления на замыкающий створ легкоокисляемых органических веществ по БПК₅, соединений цинка, меди, фенолов, азота нитритного, аммонийного, железа общего. Максимальным было превышение допустимых объемов поступления растворенных химических веществ в дельту р. Терек по нефтепродуктам. Возможная антропогенная нагрузка на устьевую область за весь период исследований оценена как малая по азоту аммонийному, умеренная по легкоокисляемым органическим веществам и высокая по нефтепродуктам.

Детальный расчет многолетней и внутригодовой изменчивости притока приоритетных загрязняющих веществ, и особенно биогенных элементов, имеет принципиально важное значение для определения допустимой антропогенной нагрузки со стороны реки на устьевую область и прогнозирования возможных изменений ее гидролого-экологического состояния.

Полученные результаты многолетних исследований могут быть использованы при усовершенствовании водохозяйственных мероприятий, проводимых в таких специфических водных экосистемах, как устьевые области рек России.



Литература

1. Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: Изд-во ГЕОС, 1997.- 413 с.
2. Каспийское море. Гидрология устьев Терека и Сулака. – М.: Наука, 1993.-160 с.
3. Эстуарно-дельтовые системы России и Китая. – М.: ГЕОС, 2007. – 445 с.
4. РД 52.24.661-2004. Рекомендации. Оценка риска антропогенного воздействия приоритетных загрязняющих веществ на поверхностные воды суши. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. - 26с.

A.M. Nikanorov, V.A. Bryzgalo, L.S. Kosmenko, M.Yu. Kondakova

ANTROPOGENIC IMPACT ON TEREK MOUTH AREA

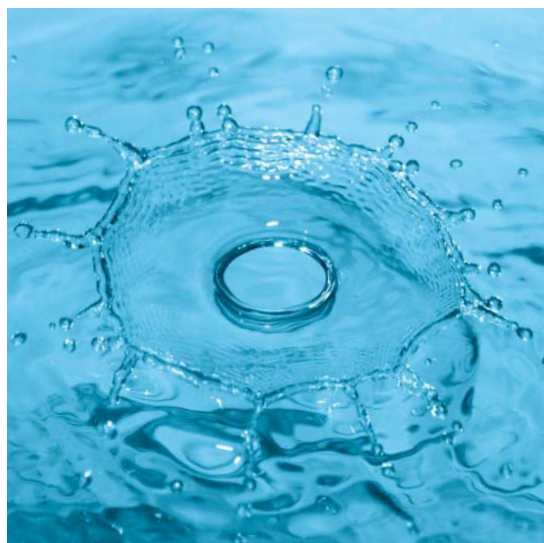
Based on long term analysis of hydrochemical parameter of the river Terek mouth area, the inflow of the chemical substances has been estimated. Main variability trends

were outlined. Anthropogenic load for all period was estimated as low for nitrogen ammonium, moderate for easily oxidable organic substances and high for oil products.

Key words: mouth area of the Terek river, anthropogenic impact, inflow of the chemical substances, pollutants and biogenic compounds, anthropogenic load

НЕГАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНОЙ ОТРАСЛИ НА ГИДРОСФЕРУ ЮЖНОГО УРАЛА

Поверхностные водотоки, являющиеся основными источниками водообеспечения предприятий и населения, при обработке и обогащении Cu-Zn-колчеданных руд подвержены возникновению техногенных вод. Проведена геоэкологическая оценка состояния поверхностных и подземных вод в пределах Учалинского колчеданного месторождения в условиях интенсивного развития горнорудной промышленности. В пределах Учалинского месторождения выделены 4 типа техногенных вод: кислые подотвальные, щелочные дренажные, щелочные транзитно-аккумулятивные и околонеутральные аккумулятивные. Речные и подземные воды испытывают техногенную нагрузку в результате воздействия выше перечисленных техногенных вод.



Введение

Бурный рост горно-металлургического производства на Южном Урале приводит к накоплению гигантских объемов твердых, жидких и газопылевых отходов. На территории изучаемого региона известно свыше пятисот месторождений меди, цинка, железа, марганца, золота и других рудных полезных ископаемых. В процессе добычи полезных ископаемых извлекаются миллиарды тонн горной массы, нарушающие природный ландшафт. Непрерывный рост отходов горного производства является главным фактором их негативного воздействия на окружающую геологическую среду и неизбежно приводит к изменению эколого-геохимического равновесия в поверхностной и подземной гидросфере региона. Отходы содержат тот же спектр химических элементов, что и компоненты руд и рудовмещающих пород. По данным [1] содержание металлов в отходах горнорудного производства в большинстве случаев превышает фоновое и фоновое значения.

Г.Т. Шафигуллина*,
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник,
Учреждение Российской академии наук Институт геологии Уфимского научного центра РАН

С.П. Носарева,
кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник,
Учреждение Российской академии наук Институт геологии Уфимского научного центра РАН

Для геоэкологической оценки загрязнения поверхностных и подземных вод Южного Урала в качестве объекта со сформированным природно-техногенным ландшафтом выбрана зона влияния Учалинского горно-обогатительного комбината (УГОК) и отвалов Учалинского месторождения. В процессе отработки Учалинского месторождения образуется большое количество техногенных подотвальных вод и вод, связанных с рудничным водоотливом. Как показано в работе [2], воды, сосредоточенные возле отвалов вскрышных пород и имеющие низкое значение pH (в основном менее 5) и высокие уровни содержания металлов, пройдя станцию нейтрализации и сбросив часть металлов, поступают в пруд-отстойник Буйда, построенный в верховье р. Буйда. Образующиеся при нейтрализации новые тонкодисперсные фазы (гипс) не осаждаются и выносятся в речную сеть рек. Буйда и Кидыш.

* Адрес для корреспонденции: jalalova_g@mail.ru

Целью изучения современного состояния поверхностных вод в районе УГОК опробованы природные, природно-техногенные и техногенные водотоки на значительной территории, позволяющей оценить пространственную изменчивость концентраций тяжелых металлов и их воздействие на эколого-геохимическое равновесие на окружающую среду. В качестве фоновых водотоков приняты малые реки Ерекле и Ямьелга, не подверженные техногенному воздействию. Из техногенных водотоков опробованы: подотвальные воды, дренажные технологические воды из-под дамбы хвостохранилища, из пруда-отстойника Буйда, а также загрязненные природные воды на удалении более 6 км от источника загрязнения. Концентрация металлов во всех исследуемых материалах определялась методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборах «Perkin-Elmer 3110» с пламенным режимом атомизации и «Analyst 300 HGA 850» с электротермическим режимом атомизации [3].

В ходе полевых и лабораторных геоэкологических исследований изучались геохимические, гидрогеологические и геоэкологические особенности горнорудных районов Южного Урала, включая анализы на техногенно-минеральные образования, их макро- и микрокомпонентный состав (более 500 анализов) [1].

Поверхностные воды. Техногенные воды, образованные совокупностью технологических процессов при обработке и обогащении руд, являются одним из факторов загрязнения окружающей среды в пределах Учалинского горнорудного района и на удалении от него.

Воды в зоне деятельности УГОК подразделены на 5 групп (по степени уменьшения кислотности) [2, 4]: I – сильнокислые воды ($pH < 3,0$) с высоким содержанием металлов; II – слабокислые воды (pH от 3,0 до 4,9) с повышенным содержанием металлов; III – субнейтральные и слабощелочные воды (pH от 5,1 до 8,0) с повышенным содержанием металлов; IV – нейтральные воды (pH от 6,5 до 7,0) с низким содержанием металлов, характеризующие фоновые водотоки; V – сильнощелочные воды ($pH > 8,0$) с повышенным содержанием металлов.

По положению в природно-техногенной системе и условиям образования выделены четыре контрастных «генетических» типа техногенных вод, возникновение которых обусловлено спецификой технологических процессов при отработке Учалинского месторождения и обогащении руд (рис. 1). Воды каждого из выделенных типов преимущественно обладают определенной гидрохимической характеристикой, но состав вод в пределах одного из типов иногда значительно варьирует, в связи с чем выделяется несколько их подтипов.

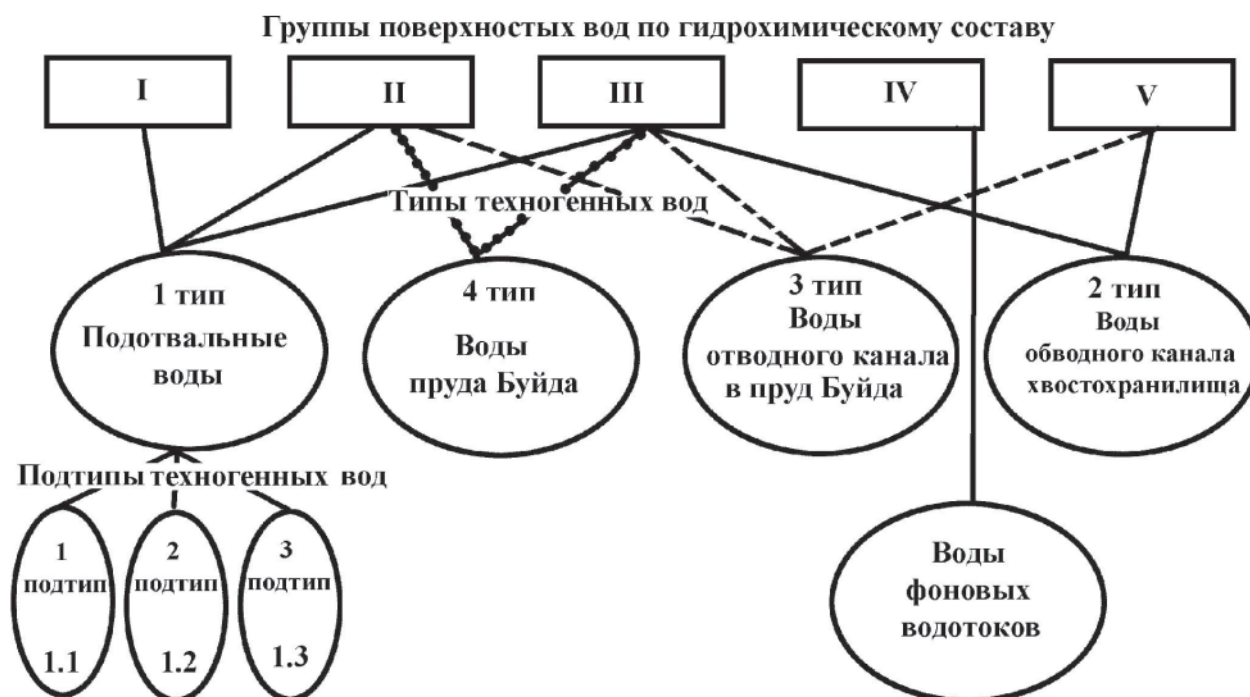


Рис. 1. Схема соотношений типов техногенных вод с их группировкой по гидрохимическому составу.

Первый тип представлен подотвальными ультракислыми сульфатными железо-алюминиево-магниевыми водами (рН 2,8-4,5) и высокой тяжелометалльной нагрузкой (1.1 и 1.2 подтипы); встречаются также околонеутральные воды с рН 6,88-7,10 (1.3 подтип). Подотвальные воды первого подтипа более кислые и имеют высокие содержания металлов – Fe, Cu, Zn, Pb, Al, Mg, Ca, K, Na. Высокие концентрации Fe (235-281 мг/л) образуются при окислении пирита в наиболее кислых водах (рН 2,72-2,93), которые агрессивны и могут разлагать алюмосиликаты и другие минералы, освобождая металлы, в том числе редкоземельные элементы, в раствор. Разнообразный по концентрациям металлов и значениям рН и Eh состав подотвальных вод объясняется неоднородностью отвалов вскрышных пород и соотношений содержания в них сульфидных кислотообразующих и буферных минералов. Химический состав (мг/л): SO_4^{2-} 98,5, Cl^- 1,5, Fe 64, Al 33, Mg 2. Минерализация 404 мг/л, рН 2,72. Появление сульфат-иона в анионной части, а железа и алюминия в катионной в качестве доминирующих свидетельствует о типичном сернокислотном техногенезе. Вовлечение в миграционные циклы литофильного элемента – алюминия свидетельствует о глубокой трансформации природно-технической системы.

В кислых подотвальных водах первого подтипа по данным рентгенографических анализов диагностированы аутигенные минералы – ярозит и гидрогематит, которые образовались в результате химического и химико-бактериального осаждения из кислых вод (рис. 2). Следовательно, концентрация желе-

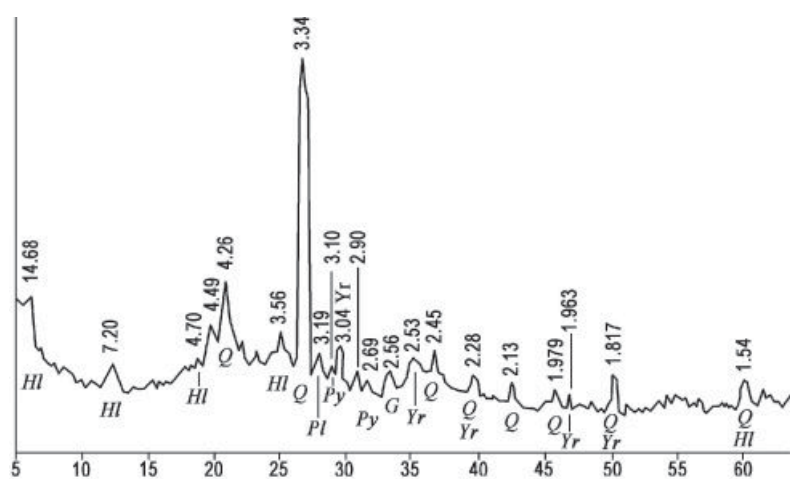


Рис. 2. Дифрактограмма взвеси подотвальных вод первого подтипа.

HI – хлорит, Q – кварц, Pl – плагиоклаз, Py – пирит, Yr – ярозит, G – гидрогематит.

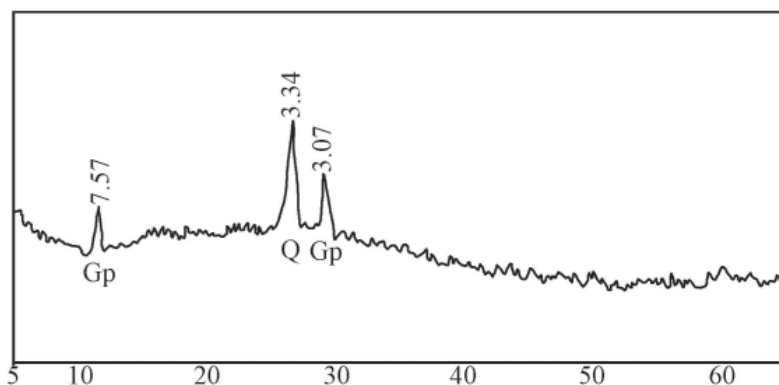


Рис. 3. Дифрактограмма взвеси обводного канала хвостохранилища.

Q – кварц, Gp – гипс.

за в кислых подотвальных водах зависит от осаждения ярозита и гидрогематита.

Второй тип представлен дренажными водами обводного канала хвостохранилища, которые формируются за счет оборотной воды обогатительной фабрики. Реакция вод этого типа, в основном, сильнощелочная с рН 10,8-11,7, низким Eh и низкой тяжелометалльной нагрузкой; реже встречаются околонеутральные воды с рН 6,9-7,1. В щелочных водах из обводного канала хвостохранилища определен гипс (рис. 3).

Третий тип характеризует воды транзитно-аккумулятивной системы – отводного канала в пруд Буйда с широким диапазоном значений рН и тяжелометалльной нагрузки.

Четвертый тип вод формируется в технологическом пруде-отстойнике Буйда аккумулятивного типа, имеет околонеутральную и слабокислую реакции и представлен хлоридно-сульфатными кальциевыми водами.

Соответствие выделенных типов техногенных вод группам поверхностных вод по составу (рН-S Me) показано на схеме (рис. 1).

Для оценки и анализа техногенных изменений в водах рек необходимо также определить фоновые концентрации химических элементов. Гидрохимия и водный режим фоновых водотоков обусловлены природными факторами – климатическими, геологическими, почвенными и др. Основными, непосредственно формирующими гидрохимию фоновых водотоков, являются геологические и почвенные факторы. Горные породы различного возраста, их химический состав и характер почвы определяют не только сток, но и гидрохимический состав реки. Факторами опосредованного влияния на химический состав воды являются климатические условия. Речные природные воды

относятся к гидрокарбонатно-кальциевому и гидрокарбонатно-магниевого типа, отличаюсь в разных реках по катионному составу и минерализации. Исследования минеральных фаз из донных осадков рек свидетельствуют о наличии «фоновых» минералов.

Установлены основные формы переноса металлов в составе вод: для Fe – взвешенная (до 90 % от общего объема), для Mn, Co, Ni и Cu – растворенная, (65-90 % от общего объема миграционных форм). Для двух исследованных природных рек марганец обнаруживает прямо противоположные формы миграции – в р. Ерекле 84 % приходится на взвешенные формы, а в р. Кидыш 89 % – на растворенные.

Агрессивные техногенные воды в результате прохождения станции нейтрализации и пруда-отстойника, а также в процессе миграции по техногенным и природным водотокам постепенно меняют свой состав и теряют груз тяжелых металлов. Однако в природном водотоке на расстоянии более 6 км от источника загрязнения воды все еще сохраняют вредные для окружающей среды свойства, что требует усиления природоохранных мероприятий.

Подземная гидросфера, являющаяся неотъемлемой частью гидрогеосферы, наиболее используемая, уязвимая и динамичная. Состав подземных вод определяется не только вещественным составом водоносных горизонтов, но также влиянием техногенных вод. Такими опасными загрязнителями подземной гидросферы являются подотвальные, шахтные, карьерные воды и хвосты обогащения, содержащие большие количества особо токсичных элементов. Поступление тяжелых металлов по системе «техногенная вода-почвенный водоносный горизонт» в подземную гидросферу приводит к формированию аномальных вод.

Ключевые слова:

геологическая среда,
гидросфера,
техногенное
воздействие,
отходы горной
отрасли,
подотвальные воды,
техногенные воды,
хвостохранилища

По данным [5] отвалы Учалинского месторождения составляют 280 млн. т. Породы отвалов (базальты, андезиты-базальты, туфы и брекчии основного состава, риолиты, дациты, их туфы и лавобрекчии, серицит-кварцевые, серицит-хлорит-кварцевые метасоматиты с вкрапленностью сульфидов и др.) в различной степени сульфидизированы. Средневзвешенное содержание меди в отвалах достигает 224 тыс. т, цинка – 565 тыс. т, серы – 11,1 млн. т.

По ореолам рассеяния тяжелых металлов выделены рудные, ореольные (аномальные) и фоновые подземные воды [3]. Формирование рудных подземных вод с высоким содержанием халькофильных элементов происходит в результате окисления и выщелачивания руд вблизи колчеданных месторождений с хорошо развитой зоной гипергенеза [1]. Площади развития этих вод полностью оконтуривают рудные тела, залегающие на больших глубинах.

В зонах воздействия окисляющихся рудных тел в подземных водах образуется гидрохимическая зональность [1]. Одна зональность заключается в закономерной смене подземных сульфатных вод через сульфатно-хлоридные, хлоридно-сульфатные к хлоридным по мере удаления от месторождения, расположенного в зоне циркуляции хлоридных вод.

В зоне циркуляции гидрокарбонатных вод характер зональности будет следующим: по мере приближения к месторождению гидрокарбонатные воды будут сменяться гидрокарбонатно-сульфатными, сульфатно-гидрокарбонатными и сульфатными [6].

На Учалинском колчеданном месторождении вблизи рудных тел, залегающих среди туфогенных пород кислого состава, под влиянием окисляющихся сульфидов формируются кислые (рН 3,6–4,3) почти чистые





сульфатные воды (до 96 % SO_4^{2-}) различного катионного состава с минерализацией до 8–12 г/л. В них установлены: Fe^{2+} 0,2–200, Fe^{3+} 0,2–19,5, Cu 8,4–175, Zn 174–576 мг/л. Анализ гидрогеохимических данных за последние 30 лет свидетельствует о росте минерализации рудничных вод и концентрации металлов. При поступлении вод в общий водосборник, после смешения в дренажной системе, минерализация их снижается до 2–3 г/л [7]. Рудничные воды Учалинского комбината формируются за счет поверхностных и подземных вод. Объем откачиваемых дренажных вод составляет 2,2–2,8 млн. м³ в год.

Как было отмечено выше, в зависимости от воздействия окисляющих рудных тел фор-

Таблица 1

Основные показатели химического состава подотвальных вод [8]

Компоненты и показатели	Место отбора	
	Учалы, проба 40	Учалы, проба 41
Ca^{2+} , мг/л	185,2	46,5
Mg^{2+} , мг/л	180,7	5530
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/л	11,3	13,2
Fe^{3+} , мг/л	220	909
Mn , мг/л	11,9	72,8
Cu , мг/л	14,9	72,8
Zn , мг/л	34,7	418,6
SO_4^{2-} , мг/л	2514,0	Н.д.
HCO_3^- , мг/л	0	Н.д.
Cl^- , мг/л	236,4	Н.д.
pH	2,75	2,60
Eh	+565,0	+460,0
Сухой остаток, г/л	4,95	18,2

Примечание: Н.д. – нет данных

мируется химический состав подотвальных вод. Хлоридно-сульфатный магниевый состав подотвальных вод характеризуется общей минерализацией от 2800 до 15400 мг/л. Отмечено содержание (мг/л) кальция до 1503, магния до 290, натрия и калия до 390; pH 1,5–3,4, а также высокое содержание (мг/л) железа (61–1264), цинка (912), меди (18,7–303,7) и кадмия (0,88–1,71) (табл. 1).

Концентрации тяжелых металлов значительно превышают ПДК. В почве района месторождения валовые формы меди, цинка, свинца, кадмия превышают санитарные нормы от 3 до 50 раз. В подотвальных водах содержание в 31–102 выше ПДС, меди в 374–6074 раз, железа в 12–25 раз, кадмия в 1–1,7 раз [8]. Хвосты обогащения минерального сырья (78300 тыс. т.) являются наиболее «проблемным» видом отходов недропользования. Хвосты Учалинского комбината в основном состоят из пирита – 57 %, сфалерита – 1,1 %, халькопирита – 0,8 %, оксидов железа – 2 %, вторичных сульфидов – 0,2 %, нерудных минералов – 38,9 %. В них содержится (%): Fe – 25–30; Cu – 0,2–0,4; Zn – 0,61–0,95; S – 2,25–35; As – 0,1–0,2; Pb – 0,09–0,12; Cd – 0,0029–0,004. Минеральный состав: FeS_2 – 57 %, ZnS – 1,1 %, CuFeS_2 – 0,8 %, оксиды железа – 2 %, вторичные сульфиды – 0,2 %, нерудные минералы – 38,9 % [9].

Заключение

В результате комплексных исследований природно-техногенных ландшафтов на Учалинском месторождении проведена оценка негативного воздействия техногенных объектов на окружающую природную среду при освоении крупного месторождения.

Отходы горной отрасли представляют собой техногенные минеральные образования, в которых количество меди, цинка и других элементов сопоставимо с количеством в рудных залежах. На территории исследуемого района отходы горнодобывающих и перерабатывающих предприятий являются основными источниками загрязнения водоемов, воздушного бассейна и прилегающих земель. Отвалы Учалинского месторождения являются источником формирования гидрохимических аномалий в поверхностной и подземной гидросфере. Формирование кислых вод происходит локально, на участках, где складировались породы с сульфидной минерализацией, не обладающие буферной способностью. Установлено, что формирующиеся гидрохимические ресурсы (подотвальные воды, дре-

нажные воды из-под хвостохранилищ, воды технологического водоема и др.) отличаются по химическому составу и значению водородного показателя. Проведенная типизация техногенных водотоков позволила выделить четыре «генетических» типа вод.

Рудничные и подотвальные воды являются главной миграционной средой токсикантов.

Литература

1. Абдрахманов Р.Ф. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала / Р.Ф. Абдрахманов, В.Г. Попов. Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. 420 с.
2. Шафигуллина Г.Т. Экология Учалинской геотехнической системы / Г.Т. Шафигуллина, И.Б. Серавкин, В.Н. Удачин. Уфа: Гилем, 2009. 236 с.
3. Шафигуллина Г.Т. Геоэкологические условия процессов техногенеза Учалинской геотехнической системы (Южный Урал). Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 2008. 23 с.
4. Пучков В.Н. Формы миграции тяжелых металлов в Учалинской природно-технической системе / В.Н. Пучков, Г.Т. Шафигуллина, И.Б. Серавкин, В.Н. Удачин // Геоэколо-

гия. Инженерная геология. Гидрология. Геокриология. 2008. № 6. С. 506-516.

5. Минеральные ресурсы Учалинского горно-обогатительного комбината / И.Б. Серавкин, П.И. Пирожок, В.Н. Скуратов и др. Уфа: Башк. кн. изд., 1994. 328 с.

6. Черняев А.М. Очерки по гидрохимии подземных вод (Ю.Урал и Зауралье) / А.М. Черняев, Л.Е. Черняева. Свердловск: Средне-Уральское кн. изд-во, 1973. Вып. 2. 196 с.

7. Абдрахманов Р.Ф. Минеральные лечебные воды Башкортостана. / Р.Ф. Абдрахманов, В.Г. Попов. Уфа: Гилем, 1999. 208 с.

8. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. Уфа: Информреклама, 2005. № 344. С. 5.

9. Пучков В.Н. Сульфидсодержащие отвалы и хвостохранилища – опасные техногенные загрязнители окружающей среды горнорудных районов Башкортостана / В.Н. Пучков, Д.Н. Салихов, Р.Ф. Абдрахманов, Г.И. Беликова, Р.М. Хметов, О.А. Захаров, С.В. Ковтуненко // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрология. Геокриология. 2007. № 3. С. 238–247.



G.T. Shafigullina, S.P. Nosareva

NEGATIVE IMPACT OF MINING INDUSTRY ON SOUTHERN URALS HYDROSPHERE

Surface water courses, which are the main sources of water supply for enterprises processing enrichment of Cu-Zn-pyrite ores are subject to the emergence of industrial waters. Geoecological assessment of surface and ground waters within Uchalinsky

massive has been carried out. Four types of industrial waters have been identified within the Uchalinsky field: acid underspoil water, alkaline drainage, alkaline transit-accumulative and accumulative neutral waters. Surface and ground waters are

experiencing anthropogenic load as a result of the industrial water impact.

Key words: geological environment, hydrosphere, industrial impact, waste mining industry, underspoil water, industrial water, tailing storage

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ РЕК

С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АНАЛИЗА

ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

Целью настоящей работы является анализ физико-химических параметров воды для рек Вохча и Геха по данным 2005-2009 гг. методом анализа главных компонент (Principal Component Analysis). Для оценки ковариационной матрицы был применен метод анализа с недостающими данными (Missing Data Analysis). Проведен анализ отдельных значений главных компонент (ГК) и их весовых коэффициентов. Полученные результаты показывают, что расчетные оценки ГК имеют большой разброс и не существует четкой группируемости данных по времени. Анализ весовых коэффициентов показывает, что некоторые показатели образуют 4 группы. Выявлен характер и степень воздействия основных факторов, влияющих на качество воды рек.



Введение

В последнее время для обработки данных, полученных в результате мониторинга речных вод, широко применяется метод многомерного анализа [1-3].

В настоящей работе для обработки мониторинговых данных применен метод анализа главных компонент (ГК) [1]. Этот метод является современным стандартным инструментом для анализа данных, который имеет широкое применение в различных областях науки. Это связано с тем, что он относительно простой, непараметрический и позволяет выделить нужную информацию из существующей базы данных достаточно большого объема. Такой подход способствует обнаружению скрытых источников загрязнения [4], позволяет оценить характер и размер их воздействия на качество воды для выявления основных факторов загрязнения, обусловленных природным и антропогенным воздействием [5]. Этот подход может стать одним из основных методов для оценки качества воды и состояния речных экосистем и сыграть существенную роль для эффективного управления их качеством.

Г.П. Пирумян*,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Экологическая химия, химический факультет, Ереванский государственный университет

Л.Э. Вардунян,

соискатель, Ереванский государственный университет

Целью настоящей работы является анализ качества вод для рек южного речного бассейна Республики Армении рек Вохча и Геха, а именно:

- ♦ анализ ГК для загрязнителей, заранее выявленных с помощью Удельного Комбинаторного Индекса Загрязнения (УКИЗ) воды. При этом для оценки ковариационной матрицы применялся метод анализа с недостающими данными [6] за период 2005-2009 гг;
- ♦ анализ значений ГК (PC score) и их весовых коэффициентов (PC weight);

Материалы и методы исследования

Анализ главных компонент. До описания методологии анализа ГК необходимо четко определить структуру данных. Каждый раз данные интерпретируются как результат наблюдений, представленных в матричной форме, в которой каждый компонент является значением отдельных факторов.

* Адрес для корреспонденции: gevorg_pirumyan@mail.ru

Предположим, что матрица X $m \times n$ является начальной или исходной базой данных, где столбцы (m) соответствуют отдельным параметрам качества загрязнения, а строки (n) - времени наблюдения. Предположим, что Y является другой $m \times n$ матрицей, которая посредством P $m \times m$ матрицы является линейной модификацией X матрицы таким образом, чтобы выполнялось равенство:

$$PX = Y \quad (1)$$

При этом ГК вектора $\{p_1 \dots p_m\}$ выбираются ортонормальными.

Следовательно, необходимо найти такую P матрицу, чтобы $PX = Y$ и ковариационная матрица трансформированных данных

$$\Omega_Y = \frac{1}{n} YY^T \text{ были диагональными.}$$

В этом случае строки P матрицы станут основными компонентами X матрицы базы данных. Из определения Y и Ω_Y матриц получаем:

$$\begin{aligned} \Omega_Y &= \frac{1}{n} YY^T = \frac{1}{n} (PX)(PX)^T = \\ &= P \left(\frac{1}{n} XX^T \right) P^T = P \Omega_X P^T \quad (2) \end{aligned}$$

где Ω_X является ковариационной матрицей X . Из линейной алгебры известно, что любая симметричная матрица может быть представлена с помощью собственных векторов матрицы и собственных значений диагональной матрицы следующим образом: $\Omega_X = E \Lambda E^T$, где E - матрица собственных векторов, а Λ - диагональная матрица собственных значений.

Учитывая вышесказанное, получаем:

$$\begin{aligned} \Omega_Y &= P \Omega_X P^T = P (E \Lambda E^T) P^T = \\ &= (E^{-1} E) \Lambda (E^{-1} E) = \Lambda \quad (3) \end{aligned}$$

где $P = E^T = E^{-1}$.

Очевидно, что P матрица делает Ω_Y диагональной, что и является целью анализа основных компонентов. Подводя итог, можно отметить, что результатом анализа ГК является создание соответствующих P и Ω_Y матриц, где 1. основные компоненты X базы p_i данных являются собственными векторами Ω_X матрицы,

2. i -й компонент Ω_Y диагональной матрицы является вариацией X базы данных по p_i .

В соответствии с [1] для определения качества воды в ковариационной матрице P мы выбираем те ГК, собственные значения которых составляют порядка $>0,8$, а кумулятив больше 80 %.

С.Г. Минасян,

заместитель
директора
по научным
вопросам,
Центр мониторинга
воздействий
на окружающую
среду

Э.Э. Вардумян,

кандидат
экономических наук,
ассистент кафедры
Актуарная
математика,
факультет
математики
и механики,
Ереванский
государственный
университет

Результаты и их обсуждение

В бассейне р. Вохча за период 2005-2009 гг. пробоотбор проводился не регулярно. Отсутствие данных делает недопустимым анализ ГК для оценки ковариационной матрицы стандартным методом. Здесь наша цель двояка: с одной стороны необходимо заполнить недостающие данные, с другой стороны провести оценку таких параметров, как средняя величина и ковариационная матрица.

В работе [7] проведен анализ ГК физико-химических параметров воды рек Вохча и Геха за период 2005-2009 гг.. Для оценки ковариационной матрицы был применен метод анализа с недостающими данными [6], а столбцы матрицы X , т.е. основные параметры загрязнения, заранее выбирались с помощью УКИЗ. При расчете УКИЗ воды использовали рыбохозяйственные предельно допустимые концентрации (ПДК).

Анализ ГК и расчет отсутствующих в ряду данных был проведен с помощью пакета программного обеспечения «MATLAB R2010a».

Анализ отсутствующих в ряду данных

В естественных науках, в основном, используется предположение о нормальном распределении, как результат центральной предельной теоремы (ЦПТ). В настоящей работе также предполагается, что логарифмы вышеуказанных данных описываются совместным нормальным распределением.

Анализ отсутствующих данных был проведен для всех пунктов пробоотбора воды рек Вохча и Геха. В качестве примера на *рис. 1* представлены результаты по Cu для одного из пунктов пробоотбора воды р. Вохча.



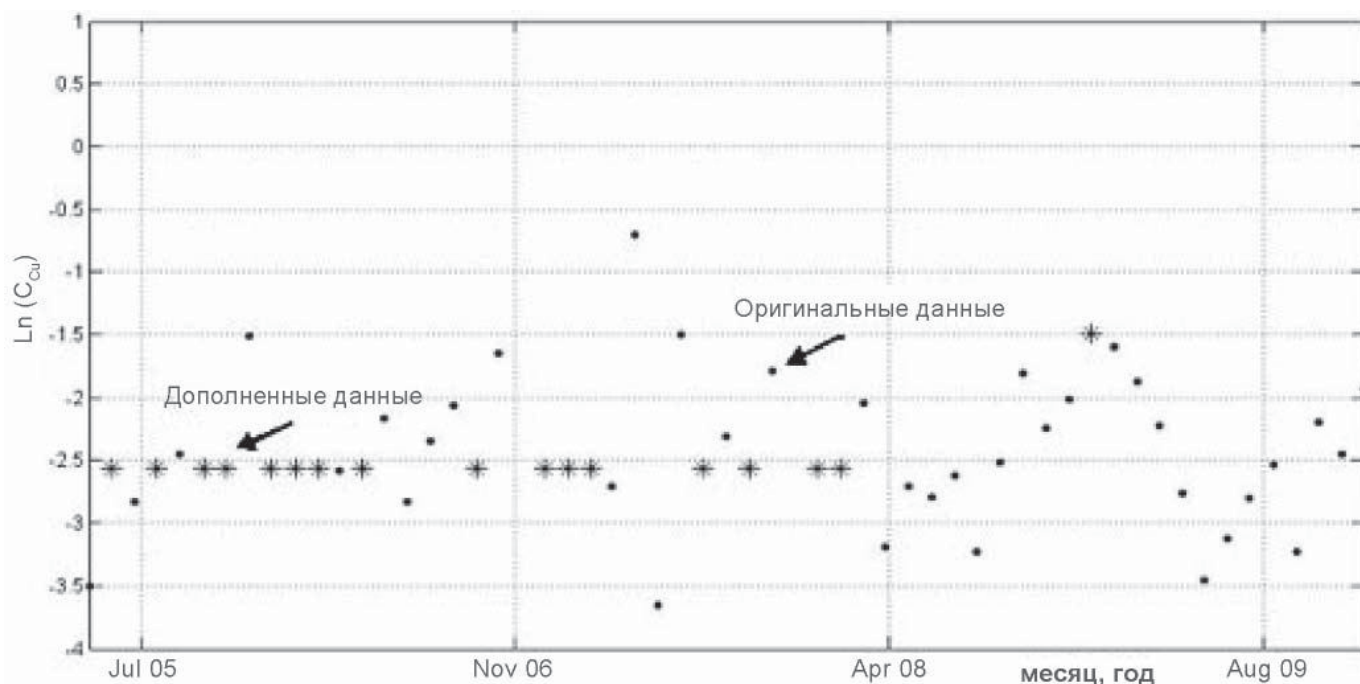


Рис. 1. Дополненные и оригинальные значения данных на примере Si одного из пунктов пробоотбора воды р. Вохча.

Анализ основных компонент

Проведен анализ ГК в соответствии с указанными выше методами. В качестве примера в *табл. 1* представлены собственные значения и векторы ковариационной матрицы для р. Геха.

Как видно из таблицы первый главный компонент (ГК 1) имеет самое большое собственное значение 6,17, что объясняет вариацию 38,6 % данных. Второй главный компонент (ГК 2) имеет наибольшее собственное значение 2,28 и объясняет вариацию 14,3 % данных. Следующие ГК в соответствии с убыванием собственных значений распределены следующим образом: третий, имея собственное значение 1,64, объясняет 10,3 % вариации данных; четвертый, имея собственное значение 1,38, объясняет 8,6 % вариации данных; пятый, имея собственное значение 1,09, объясняет 6,8 % вариации данных; шестой, имея собственное значение 0,97, объясняет 6,1 % вариации данных; седьмой, имея собственное значение 0,83, объясняет 5,2 % вариации данных. Приведенные в таблице главные компоненты ГК 8-ГК 16 в соответствии с [1] не могут быть учтены.

Кумулятивные первые семь главные компоненты: ГК 1-ГК 7 объясняют 89,9 % общей вариации и показывают, что семь главных компонентов достаточны для объяснения закономерности и структуры данных. Таким образом, в результате анализа ГК удалось сократить размерность данных с шестнадцати до семи.

Уменьшение количества ГК пропорционально степени корреляции данных между собой. Аналогичные расчеты проведены для остальных пунктов пробоотбора. Результаты представлены ниже.

В верхней части р. Вохча 33,98 % загрязнения объясняется количеством сульфат иона, магния, меди, селена и бора, которые имеют почти одинаковое весовое значение. 15,53 % загрязнения связано с алюминием, ванадием, кремнием и бором; 13,97 % связано с количеством БПК₅, цинка и марганца. Ниже по течению реки от г. Каджаран 45-50 % загрязнения воды связано с присутствием ионов сульфата, нитрита, аммония, магния, селена, бора, кремния, фосфора, кислорода, БПК₅ и взвешенных частиц. Это свидетельствует о значительном антропогенном воздействии на качество воды реки. Марганец, медь, железо, алюминий, ванадий, хром и цинк объясняют 25-30 % загрязнения. До г. Капан в результате расчетов из 14 показателей были выбраны 6 ГК, которые объясняют 80,78 % от общей загрязненности. Около 60 % загрязнения обусловлено геохимическими особенностями региона и высокими естественными значениями фоновых концентраций, а 20 % загрязнения обусловлено антропогенным фактором. В речной воде вблизи аэропорта г. Капан из 17 показателей были учтены всего 6 ГК, которые объясняют 81,82 % загрязненности. Анализ показателей, включенных в ГК, весовые значения которых существенно отличны от нуля, показывает, что в этом пункте пробоотбора качество воды в значительной степени обусловлено антропогенным фактором и наличием промышленных сточных вод. Наиболее существ-

Таблица 1

Анализ собственных значений и векторов ковариационной матрицы (источник - р. Гехи)

Параметры качества	ГК 1	ГК 2	ГК 3	ГК 4	ГК 5	ГК 6	ГК 7	ГК 8	ГК 9	ГК 10	ГК 11	ГК 12	ГК 13	ГК 14	ГК 15	ГК 16
БПК ₅	-0,03	-0,12	-0,61	0,16	0,13	-0,49	0,05	0,22	-0,23	-0,20	-0,04	-0,08	0,09	-0,20	0,19	0,31
Нитриты	0,18	-0,31	-0,30	0,17	0,26	0,32	0,32	-0,48	-0,12	0,14	-0,18	-0,21	-0,04	-0,19	0,06	-0,33
Аммония	0,04	0,48	-0,18	0,24	-0,38	-0,22	0,01	-0,28	0,19	0,40	-0,31	-0,28	0,04	0,12	-0,09	0,12
Алюминий	0,34	0,13	0,10	0,16	0,06	-0,16	-0,19	0,40	-0,02	-0,21	-0,34	-0,16	0,21	-0,01	-0,03	-0,62
Железо	0,34	0,03	-0,01	0,11	0,34	-0,02	-0,19	0,07	-0,44	0,26	0,21	-0,15	-0,20	0,38	-0,43	0,16
Медь	0,34	0,24	-0,06	-0,03	0,03	0,08	-0,11	0,04	0,29	0,06	0,65	-0,34	0,03	-0,38	0,18	-0,02
Цинк	0,22	0,28	-0,13	0,29	0,05	0,55	0,07	0,16	-0,06	-0,03	-0,08	0,37	0,43	0,02	0,08	0,29
Марганец	0,36	-0,05	0,22	0,18	0,16	-0,04	-0,02	-0,01	0,22	-0,09	-0,22	0,00	-0,47	0,22	0,57	0,25
Ванадий	0,36	0,06	-0,02	-0,16	-0,03	-0,19	-0,07	-0,07	0,01	0,17	-0,18	0,54	-0,28	-0,54	-0,26	0,03
Хром	0,21	0,09	-0,38	-0,36	-0,06	0,01	-0,42	-0,44	0,04	-0,38	0,04	0,15	0,08	0,33	0,05	-0,10
Взвешенные вещества	0,03	-0,40	0,33	0,33	-0,06	-0,07	-0,54	-0,30	-0,02	-0,01	-0,06	-0,10	0,34	-0,23	-0,03	0,24
Селен	0,28	-0,03	0,21	-0,33	-0,33	-0,14	0,20	-0,06	-0,55	0,23	0,05	0,00	0,27	0,03	0,41	-0,02
pH	0,15	-0,17	-0,06	0,47	-0,62	0,03	0,14	0,00	-0,13	-0,30	0,30	0,13	-0,27	0,08	-0,14	-0,14
Суммарный фосфор	0,32	-0,10	0,13	-0,30	-0,11	0,07	0,35	0,01	0,13	-0,41	-0,21	-0,37	0,09	-0,06	-0,37	0,37
Кремний	0,03	-0,35	-0,31	-0,23	-0,34	0,37	-0,34	0,40	0,07	0,30	-0,19	-0,17	-0,17	-0,01	0,05	0,05
Бор	0,24	-0,41	-0,09	0,01	0,04	-0,27	0,22	0,07	0,49	0,30	0,16	0,24	0,33	0,33	-0,08	-0,05
Собственное значение	6,17	2,28	1,64	1,38	1,09	0,98	0,83	0,51	0,31	0,24	0,18	0,16	0,11	0,09	0,02	0,01
Доля, %	38,6	14,3	10,3	8,6	6,8	6,1	5,2	3,2	1,9	1,5	1,1	1,0	0,7	0,6	0,1	0,0
Кумулятивный, %	38,6	52,9	63,1	71,7	78,6	84,7	89,9	93,0	94,9	96,5	97,6	98,6	99,3	99,9	99,9	100,0

венный вклад в степень загрязнения воды имеют показатели БПК₅, ионы нитрита и сульфата, магний, медь, цинк, марганец и бор (собственное значение ГК равно 5,22 а доля 30,70 %). Следует отметить также вклад алюминия, железа, ванадия и селена (собственное значение ГК равно 3,37, а доля 19,81 %).

В истоке р. Геха главные шесть компонент объясняют 89,85 % загрязнения. При этом 38,59 % загрязнения связано с присутствием алюминия, железа, меди, марганца, ванадия, селена и фосфора. На качество воды также влияет антропогенный фактор. Об этом свидетельствует значительное весовое значение ионов нитрита, аммония, БПК₅, фосфора, взвешенных веществ. В устье р. Геха загрязнение, обусловленное антропогенной нагрузкой, составляет около 25 %, из которых 30 % обусловлено присутствием алюминия, железа, ванадия, марганца, меди и цинка.

Результаты показывают, что применение метода анализа ГК позволяет сократить размерность данных в 2,0-2,8 раза. Проведен также анализ отдельных значений ГК и их весовых коэффициентов. Полученные результаты показывают, что расчетные оценки ГК для рек Вохча и Геха имеют большой разброс и не существует четкой группировки данных по времени. Из анализа весовых коэффициентов следует, что некоторые показатели образуют 4 группы: 1) магний, бор и ион сульфата; 2) ванадий, хром, взвешенные частицы и значение pH; 3) растворенный кислород и БПК₅; 4) марганец, медь и цинк. Третья и четвертая группы обуславливают коммунально-бытовые и промышленные воздействия, соответственно, в то время как концентрации показателей первой

группы обусловлены открытой эксплуатацией ближайших шахт. Концентрации показателей второй группы обусловлены использованием неоправданно строгих ПДК, которые не имеют ничего общего с гидрогеохимическими особенностями региона и подлежат пересмотру.

Заключение

Исследования показали, что для бассейна р. Вохчи оценку качества воды методом анализа главных компонент можно провести даже при наличии отсутствующих (используя специальный метод анализа [6]).

Полученные результаты показывают, что в результате анализа удалось сократить размерность данных в 2,0-2,8 раза. Это обусловлено тем, что для анализа ГК учитывались те загрязнители, которые заранее отбирались с помощью УКИЗ. Из анализа параметров, имеющих значительное весовое значение в ГК, следует, что загрязнение в истоках рек обусловлено геохимическими особенностями региона, а ниже населенных пунктов добавляются коммунально-бытовые загрязнения. На качество воды р. Вохча влияют также промышленные сточные воды.

Анализ весовых коэффициентов показывает, что некоторые показатели можно объединить в 4 подгруппы.

Из анализа отдельных значений ГК следует, что расчетные оценки ГК для рек Вохча и Геха имеют большой разброс и не существует четкой группировки данных по времени. Полученные результаты указывают,



что в бассейне р. Вохча должен быть проведен двенадцатимесячный пробоотбор для обеспечения необходимых данных для полного статистического анализа.

Литература

1. Gardiner W.P. Statistical Analysis Methods for Chemists, A Software-based Approach // The Royal Society of Chemistry. 1997, № 8. P. 293-329.
2. Suresh S., Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji River basin, Japan / Suresh S., Kazama F. // Environ. Model. Software, 2007. V. 22. P. 464-475.
3. Juahir H. Using chemometrics in assessing Langat River water quality and designing a cost-effective water sampling strategy / Juahir H., Zain S.M., Khan R.A., Yusoff M.K., Mokhtar M.B., Toriman M.E. // Maejo International, J. Science and Technology. 2009. V. 3. № 1. P. 26-42.

Ключевые слова:

оценка качества
воды,
весовые
коэффициенты,
анализ,
главные компоненты

4. Singh K.P. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti River (India) using multivariate statistical techniques: A case study / Singh K.P., Malik A., Sinha S. // Anal. Chim. Acta, 2005. V. 35. P. 3581-3592.
5. Mendiguchia C. Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water. A case study: Guadalquivir River (Spain) / Mendiguchia C., Moreno C., Galindo-Riano D.M., Arcia-Vargas M. // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 515. P. 143-149.
6. Little R.J.A. Statistical Analysis with Missing Data / Little R.J.A., Rubin D.B // Wiley, 1987. Parts 8 and 11. P. 292-326.
7. Бюллетени Армэкомониторинга, 2005-2009.

Авторы выражают благодарность всем сотрудникам Армэкомониторинга за техническую помощь.



G.P. Pirumyan, L.E. Vardumyan, S.G. Minasyan, E.E.Vardumyan

RIVER WATER QUALITY ASSESSMENT BY METHOD OF PRINCIPAL COMPONENTS

This work was aimed at physico-chemical parameter analysis of water taken from Vokhchi and Gekhi rivers for the period of 2005-2009 y. by method based on principal components (Principal Component Analysis). Missing Data Analysis was applied for covariance matrix

estimation. Individual values of principal components (PC) have been analysed with estimation of their weighting coefficients. The results show that calculated values of PC have big time and data spread. Weighting coefficient analysis shows that some of the parameters form 4 groups.

Essential factors that affect water quality of rivers have been revealed.

Key words: water quality assessment, weighting coefficients, analysis, principal components

Адсорбционная очистка **СТОЧНЫХ ВОД** ОТ ХЛОРФЕНОЛА И ФЕНОЛА

Изучены закономерности и установлен механизм адсорбции хлорфенола и фенола из водной смеси на углеродных сорбентах, определены кинетические и динамические характеристики процесса сорбции, необходимые для выполнения инженерных расчетов. На основании проведенных исследований рекомендовано технологическое решение для очистки сточных вод, содержащих смесь хлорфенола и фенола.

Введение

Одной из серьезных проблем современной цивилизации является нарастающее загрязнение природных водоисточников, которое обусловлено, в основном, сбросом сточных вод (СВ), содержащих различные химические соединения. Очистка СВ от ряда специфических загрязнителей является актуальной задачей в охране окружающей среды.

К числу таких загрязнителей относятся фенол и хлорфенол. Данные соединения относятся ко второму классу опасности, токсичны, обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. Их токсичность обусловлена кумулятивными свойствами, способностью образовывать комплексные соединения с гемоглобином крови. Кроме того, они раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, вызывают экзему и ожоги кожи, поражение печени [1]. Главная опасность присутствия хлорфенолов в воде состоит в том, что при конденсации двух любых молекул хлорфенолов происходит образование чрезвычайно опасных ксенобиотиков — полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, предельно допустимые концентрации (ПДК) которых в 10^5 - 10^6 раз меньше, чем исходных хлорфенолов.

СВ, содержащие преимущественно хлорфенол и фенол, характерны для предприятий химической (производство пестицидов, красителей, лаков) и целлюлозно-бумажной промышленности.

Т.А. Краснова*,
доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Аналитическая химия и экология», ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

А.К. Горелкина,
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Аналитическая химия и экология», ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



Существующие методы очистки СВ от фенола и хлорфенола (экстракция, пароциркуляционный метод, гальванохимическое окисление и т.д.) имеют ряд существенных недостатков: довольно дороги, длительны, требуют значительных количеств реагентов и электроэнергии, часто сопровождаются образованием вторичных загрязнителей и потерей ценных компонентов, содержащихся в СВ, что не позволяет выбрать приоритетный метод очистки СВ.

Таким образом, разработка эффективной технологии очистки СВ от хлорфенола и фенола является перспективной задачей. Одним из направлений в создании экологически безопасных промышленных производств является локальная очистка жидких отходов и возвращение в производство очищенной воды и ценных компонентов. Реализация поставленной задачи в случае малоконцентрированных СВ может быть осуществлена с использованием адсорбции на активных углях (АУ).

Для разработки эффективной технологии адсорбционной очистки СВ, содержащих хлорфенол и фенол, необходимо провести комплекс исследований, включающий стати-

* Адрес для корреспонденции: Ecolog1528@yandex.ru

ку, кинетику, динамику адсорбции хлорфенола и фенола из водной смеси на углеродных сорбентах, установить механизм взаимодействия органического компонента с поверхностью АУ, выполнить инженерные расчеты параметров адсорбционного фильтра и режима непрерывного процесса с использованием адсорбционных, кинетических характеристик процесса и фундаментального уравнения внешнедиффузионной динамики адсорбции.

Материалы и методы исследования

Проведено комплексное исследование процесса адсорбции хлорфенола и фенола углеродными сорбентами, включающее изучение равновесия, кинетики и динамики адсорбционного процесса. Объектами исследований являлись а) промышленные АУ, отличающиеся природой сырья: АГ-ОВ-1 - каменный уголь, АГ-3 – каменноугольная пыль, СКД-515 - каменный уголь марки Д, БАУ – древесный уголь; способом получения (однотайная или двустайная карбонизация и активация); пористой структурой и величиной удельной поверхности; б) водные растворы смеси хлорфенола и фенола, моделирующие СВ производства сульфатной целлюлозы.

Результаты и их обсуждение

По полученным данным сорбционного извлечения хлорфенола из смеси его с фенолом в статических условиях построены экспериментальные изотермы адсорбции, (рис. 1).

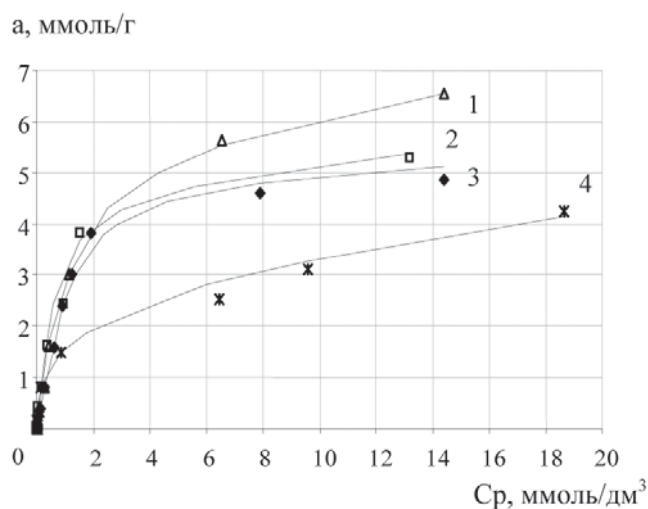


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции хлорфенола из водных растворов АУ марок: 1 - БАУ, 2 – АГ-ОВ-1, 3 – АГ-3, 4 – СКД-515.

И.В. Тимошук,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Аналитическая химия и экология», ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

А.В. Ожерельева,
студентка, ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



Изотермы имеют классический вид и относятся по классификации Гильса к изотермам L типа, вид кривой свидетельствует о физическом характере адсорбции. [2].

Экспериментальные данные показывают, что адсорбционная активность исследуемых марок АУ в процессе извлечения хлорфенола и фенола при совместном присутствии в соотношении 90:10; 99:1, соответственно, уменьшается в ряду БАУ > АГ-ОВ-1, АГ-3 > СКД-515, что обусловлено природой, структурой и химическим состоянием поверхности исследуемых АУ. По степени извлечения смеси АУ можно говорить о том, что все исследуемые марки сорбентов в области концентраций, соответствующих реальному содержанию компонентов в СВ, полностью извлекают адсорбтив.

Для характеристики углеродных материалов и расчета адсорбционных параметров использованы теории мономолекулярной адсорбции (уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра), теория объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина-Радужкевича, модифицированное для случая адсорбции из водного раствора) и обобщенная теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). [3]

Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических изотерм адсорбции показал, что все используемые уравнения хорошо описывают экспериментально полученные изотермы адсорбции. Обработка данных с использованием уравнения Фрейндлиха показала, что для АУ марок АГ-ОВ-1, АГ-3, БАУ в координатах данного уравнения наблюдается два линейных участка, появление которых можно связать с переориентацией молекулы хлорфенола на поверхности в области равновесных концентраций выше 0,31 ммоль/дм³.

Рассчитанный средний размер полуширины щелевидных пор, заполненных молекулами

хлорфенола, составляет 1,1-1,9 нм. Максимальный эффективный диаметр молекулы хлорфенола по разным расчётам не более 1,0 нм. Следовательно, можно считать, что процесс сорбции хлорфенола протекает в объеме доступных микропор. Значения характеристической энергии, находящиеся в пределах 9,40-14,4 кДж/ммоль, свидетельствуют о том, что сорбция хлорфенола идет, в основном, в микро- и мезо-порах адсорбентов. Величины предельного адсорбционного объема (W_0) для всех углеродных сорбентов находятся в пределах 0,50-0,68 дм³/кг; полученные параметры позволяют оценить степень заполнения поверхности молекулами, что еще раз подтверждает протекание процесса адсорбции хлорфенола по объемному механизму заполнения пор.

Для всех изучаемых марок АУ значение энергии Гиббса адсорбции ($-\Delta G_{\text{адс}}$) сопоставимо с энергией водородной связи (8–40 кДж/моль), что помимо неспецифического дисперсионного взаимодействия также предполагает специфическую физическую адсорбцию. Специфичность обусловлена образованием водородной связи с поверхностными функциональными группами и заместителями ароматического кольца. Кроме того, исходя из акцепторных свойств ароматического кольца хлорфенола можно предположить, что специфическое взаимодействие хлорфенола с поверхностью АУ при адсорбции из водных растворов протекает с образованием донорно–акцепторных комплексов. Связь в таких комплексах можно объяснить простым притяжением типа диполь – диполь, поскольку донор может отдавать свою электрон-

ную пару, а акцептор не имеет вакантной орбитали. В случае хлорфенола роль донора электронов выполняет кислород поверхностных карбонильных, хиноидных, пиронных групп, акцептора – π -электронная система бензольного кольца. Таким образом, можно считать, что механизм адсорбции водной смеси хлорфенола и фенола является сложным процессом, обусловленным неспецифическим дисперсионным взаимодействием органических компонентов с адсорбентом, протекающим в микро- и мезо-порах и специфическим взаимодействием поверхностных функциональных групп АУ с заместителями ароматического кольца.

Исследования кинетики адсорбции водной смеси хлорфенола и фенола проведены из ограниченного объема при постоянном перемешивании на АУ всех исследуемых марок. Для определения лимитирующей стадии массопереноса на основании данных эксперимента рассчитаны основные кинетические параметры, построены зависимости степени достижения адсорбционного равновесия γ от времени адсорбции τ . Зависимость γ от τ для всех изученных углей носит прямолинейный характер вплоть до $\gamma = 0,1-0,8$.

Следовательно, можно предположить, что гранулы изученных углей соответствуют квазигомогенной модели и последующий расчет кинетики можно вести по этой модели. Рассчитаны безразмерные кинетические параметры T и построены графики зависимости T от τ . Наличие линейного участка на кривой $T=f(\tau)$ позволяет достаточно надежно судить о том, что процесс адсорбции хлорфенола и фенола из водных растворов при сов-



Таблица 1

Коэффициент внешнего массопереноса, β , с-1

сорбтив	Марка угля			
	АГ-ОВ-1	АГ-3	БАУ	СКД-5151
хлорфенол	0,043	0,016	0,095	0,254
фенол	0,048	0,029	0,068	0,036

местном присутствии лимитируется внешним массопереносом в течение 600-1500 с в зависимости от свойств АУ. Отклонение от прямолинейной зависимости показывает, что со временем на скорость процесса сорбции все большее влияние оказывает внутренняя диффузия. Коэффициенты внешнего массопереноса, необходимые для инженерных расчетов, определены по тангенсу угла наклона прямой зависимости безразмерного коэффициента T от τ (табл. 1).

Близость величин коэффициентов внешнего массопереноса для изученной системы показывает, что процесс адсорбции в начальный момент времени лимитируется внешним массопереносом. Исследования кинетики адсорбции хлорфенола и фенола свидетельствуют о высокой скорости сорбционного процесса, лимитируемого внешним массопереносом в течение первых 10-25 мин. Это позволяет ожидать высокую скорость извлечения компонентов из очищаемой воды при фильтрации через неподвижный слой сорбента.

Экспериментальное изучение динамики сорбции предполагает последовательный подбор параметров (тип сорбента, длина неподвижного слоя, скорость потока и др.) и получение экспериментальных выходных кривых, зависящих от одной варьируемой переменной (например, скорости потока раствора) при фиксированных значениях остальных параметров.

Исследование динамики адсорбции смеси хлорфенола и фенола из водных растворов, моделирующих СВ различных производств (сульфатной целлюлозы, пестицидов), показало, что продолжительность работы колонны до проскока хлорфенола и фенола отличается незначительно. При существующем в реальных СВ соотношении компонентов во время проскока фенол выходит с концентрацией значительно меньше ПДК, что позволяет моделировать процесс сорбции в динамических условиях для доминирующего компонента – хлорфенола.

Расчеты динамики адсорбции для всех исследуемых марок АУ проводились на основе уравнения внешедиффузионной динамики адсорбции для случая изотермы Ленгмюра с использованием рассчитанных

адсорбционных констант и экспериментально определенного коэффициента внешнего массопереноса.

На рис. 2 представлены экспериментальные и теоретические выходные кривые адсорбции хлорфенола АУ АГ-ОВ-1, совпадение которых говорит о том, что используемое уравнение практически полностью описывает экспериментальные выходные кривые и подтверждает правомерность предложенного подхода к моделированию адсорбции.

По результатам расчета получены динамические характеристики процесса сорбции – длина рабочего слоя, длина неиспользованного слоя, коэффициент защитного действия, продолжительность работы колонны и количество очищаемой воды в зависимости от скорости фильтрования, высоты неподвижного слоя и размеров колонны. Можно отметить, что время работы фильтрующего слоя до проскока уменьшается в ряду: АГ-ОВ-1 – АГ-3 – БАУ – СКД-515. В связи с этим для практической реализации можно рекомендовать угли марок АГ-ОВ-1 и АГ-3.

Эффективность и экономичность сорбционных технологий зависит от возможности многократного использования углеродных сорбентов. В связи с этим большое значение имеет выбор способов их регенерации. Экспериментально изучена возможность использования следующих методов регенерации: паром, раствором NaOH, потоком воздуха, прогретым до температуры 250 °С. Установлено, что наиболее эффективной регенерацией сорбентов после адсорбции смеси хлорфенола и фенола является регенерация потоком воздуха при 250 °С.

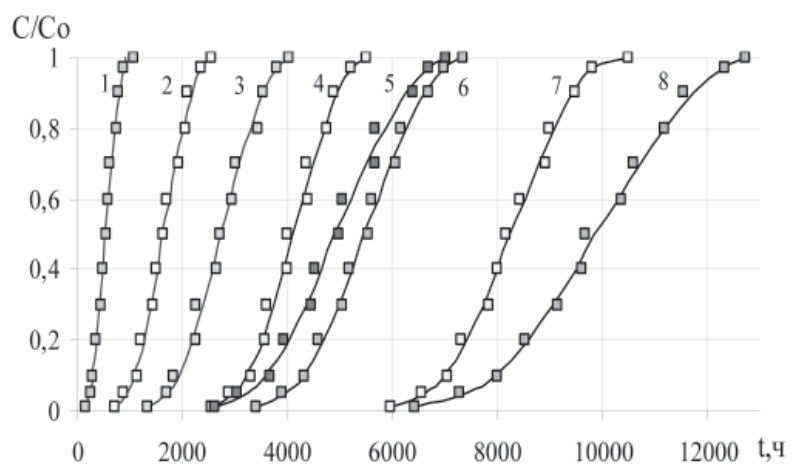


Рис. 2. Выходные кривые динамики адсорбции хлорфенола для плотного слоя активного угля АГ-ОВ-1 (на теоретические кривые точками нанесены экспериментальные данные) при разных скорости потока (V) и высоте слоя сорбента (H), $C_0=0,0040$ мг/дм³: 1 - $V=2,5$ м/ч, $H=2,5$ м; 2 - $V=2,5$ м/ч, $H=1$ м; 3 - $V=2,5$ м/ч, $H=2$ м; 4 - $V=5$ м/ч, $H=2$ м; 5 - $V=5$ м/ч, $H=2,5$ м; 6 - $V=8$ м/ч, $H=2$ м; 7 - $V=2,5$ м/ч, $H=3$ м; 8 - $V=5$ м/ч, $H=3$ м.

Заклучение

На основании экспериментальных и теоретических исследований можно рекомендовать технологическое решение для очистки СВ, содержащих смесь хлорфенола и фенола.

Для повышения экологической безопасности и ресурсосбережения производства сульфатной целлюлозы, в состав СВ которого входят хлорфенол и фенол в изучаемом соотношении, нами предлагается в технологическую схему цеха отбелки целлюлозы добавить адсорбционную очистку СВ, накапливаемых в резервуаре. Для очистки СВ направляются на установку, которая имеет неподвижный слой сорбента и включает три последовательно соединенных адсорбционных фильтра, заполненных АУ марки АГ-ОВ-1 или АГ-3. Цикл работы предлагаемой установки включает стадии адсорбции и регенерации. Очищенная вода возвращается в производственный цикл, а образующийся в процессе регенерации концентрированный раствор загрязняющих веществ поступает на дальнейшую утилизацию (на консервацию древесины).

Ключевые слова:
адсорбция,
хлорфенол,
фенол,
углеродные сорбенты

Реализация предлагаемого технологического решения позволяет исключить загрязнение окружающей среды СВ, содержащими опасные органические компоненты, как для производства сульфатной целлюлозы, так и в других производствах, СВ которых содержат смесь хлорфенола и фенола.

Литература

1. Грушко Я.Н. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Справочник, 1982. 215 с.
2. Когановский А.М. Очистка и использование сточных водв промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Р.М. Марутовский, И.Г. Рода. М.: Химия, 1983. 288 с.
3. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.



T.A. Krasnova, A.K. Gorelkina, I.V. Tymoschuk, A.V. Ozhereleva

WASTEWATER PURIFICATION BY CHLOROPHENOL AND PHENOL ADSORPTION

The mechanism of phenol and chlorophenol carbon adsorption from aqueous mixture has been analyzed. Kinetic and dynamic characteristics of the sorption process have been determined. Technology concept for wastewater purification from chlorophenol and phenol has

been developed. The laws and established a mechanism of adsorption of phenol and chlorophenol from an aqueous mixture of carbon sorbents determined the kinetic and dynamic characteristics of the sorption process required to perform engineering calculations.

Based on the studies recommended technology solution for wastewater containing a mixture of chlorophenol and phenol.

Key words: adsorption, chlorophenol, phenol, carbon sorbents.

ПРЕРЫВИСТАЯ РЕАГЕНТНАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ ЭВТРОФИРОВАННЫХ ВОДОЕМОВ НА РАДИАЛЬНЫХ ФИЛЬТРАХ

Выявлены закономерности динамики распределения загрязнений в межзерновом пространстве тонкослойной загрузки радиального фильтра в процессе фильтрования со скоростью на выходе 3 м/ч через слой кварцевого песка толщиной 0,35 м с эквивалентным диаметром 1,19 мм. Прерывистое введение растворов коагулянта и флокулянта способствует повышению адгезионной активности осадка гидроксида алюминия в зернистой среде, упрочнению его структуры, повышению в 1,4-2,8 раз насыщенности порового пространства загрузки.

Введение

Одним из методов рационального использования зернистой загрузки является фильтрование водных суспензий в направлении его убывающей скорости на радиальных фильтрах небольшой высоты [1].

Процесс фильтрования в них осуществляется в режиме планового снижения скорости движения воды от центра к периферии. До настоящего времени широкое внедрение таких фильтров в практику водоподготовки в системах водоснабжения населенных пунктов, промышленных объектов, плавательных бассейнов, речных судов и др. сдерживается отсутствием достаточных результатов исследований по задерживающей способности фильтрующих слоев загрузки.

Результаты наших предыдущих исследований по регулированию адгезионных процессов в зернистой среде позволили экспериментально обосновать возможность использования радиального фильтрования маломутных и малоцветных вод через относительно небольшие по толщине зернистые слои (35...40 см) при внедрении разработанной технологии прерывистого коагулирования и флокулирования устойчивых коллоидных и тонкодисперсных примесей [2, 3].

В.М. Нежлукченко*,

кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой гидротехнических сооружений и водоснабжения, Херсонский государственный аграрный университет



Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились на модели радиального фильтра, представляющей собой в плане сектор с внешним радиусом $R = 0,4$ м. На расстоянии 0,35 м от распределительной вертикальной трубы была устроена сетчатая перегородка. Боковая стенка фильтра была оборудована 16 пьезометрами. В качестве фильтрующей загрузки использовался кварцевый песок производства ЗАО «Глуховецкий горно-обогатительный каолиновый комбинат» (Украина) с эквивалентным диаметром $d_{экв} = 1,19$ мм и высотой фильтрующего слоя 0,6 м.

Исследовались закономерности распределения осадка в поровом пространстве и задерживающая способность фильтра. Эксперименты проводились в режимах постоянной и прерывистой коагуляции, а также совместной прерывистой коагуляции и флокуляции (рис. 1).

* Адрес для корреспонденции: demagog@inbox.ru, voloshin_nik@mail.ru

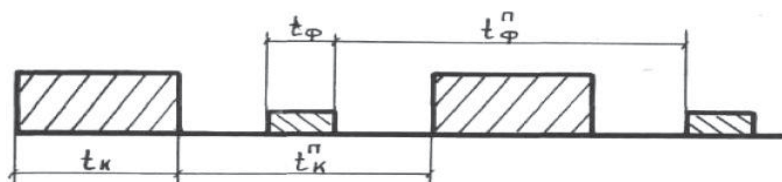


Рис. 1. Схема и параметры прерывистого введения коагулянта и флокулянта: t_k, t_{kn} – время подачи и прекращения подачи коагулянта; t_f, t_{fn} – время подачи и прекращения подачи флокулянта.

Средняя скорость движения жидкости на расстоянии r от оси распределительной центральной трубы подчинена закону:

$$V_r = V_R \times R \times r^{-1}, \quad (1)$$

где V_R – скорость воды на выходе из фильтра, варьировалась в пределах от 2,7 до 7,4 м/ч; R – внешний радиус фильтра, м.

Предложенные режимы прерывистой коагуляции и флокуляции в одноступенчатых схемах водоочистки с тонкослойными радиальными фильтрами осуществлялись на воде Октябрьского водохранилища (Ингулецкая водопроводная станция, г. Николаев, Украина) и имитатов с добавкой глинистой суспензии. Водоохранилище классифицируется как эвтрофное и находится под активным антропогенным прессингом. Данные, характеризующие качество воды в нем представлены в *табл. 1*.

Вода относится к маломутным и малоцветным водам, с высоким содержанием разнообразного по структуре фитопланктона и органических веществ, которые образовались в результате сложных внутриводоемных процессов. Динамика последних связана с гидробиологическим режимом водохранилища. Перед началом каждого опыта определялось качество исходной воды. В ходе опыта через 0,5...1 ч контролировалась концентрация взвешенных веществ в фильтрате и снимались показания пьезометров, а в конце фильтроцикла – перманганатная окисляемость, цветность, остаточный алюминий и полиакриламид и количество клеток фитопланкто-

Таблица 1

Показатели качества воды Октябрьского водохранилища

№ п/п	Показатели	Единица измерения	Значение
1.	Взвешенные вещества	мг/л	5,6-36
2.	Цветность	град.	15-32
3.	Щелочность	мг-экв/л	1,9-2,96
4.	Жесткость общая	мг-экв/л	5,4-8,4
5.	pH	ед. pH	7,2-8,6
6.	Перманганатная окисляемость	мгO ₂ /л	6,4-13,9
7.	Фитопланктон	ед./см ³	920-8640

на. Специальными исследованиями изучались распределение осадка по высоте фильтрующей загрузки и закономерности отмывания загрязнений в конце фильтроцикла. Было проведено 16 опытов в периоды весеннего и летне-осеннего «цветения» водохранилища.

Продолжительность фильтроцикла определялась по ухудшению качества фильтрата по мутности ($M_f \leq 1,5$ мг/л), цветности ($C_f \leq 20$ град.) и перманганатной окисляемости ($ПО_f \leq 5$ мгO₂/л). После окончания фильтроцикла снимался верхний фланец модели радиального фильтра, устанавливались специальные разделяющие концентрические пластины с криволинейной поверхностью заданного радиуса и осуществлялась послойная выгрузка песка. Измерялся объем каждого слоя загрузки и весовым способом исследовался осадок. После 1 ч отстоя осадка в цилиндре его объем и напряжение сдвига определялись на торсионных весах, оборудованных полированной пластинкой ($F = 2 \times 8 = 16$ см²). По результатам строились графики потерь напора, распределения загрязнений и изменения свойств осадка в радиальном направлении.

Результаты и их обсуждение

Во всех опытах продолжительность фильтроциклов определялась по ухудшению качества фильтрата, в том числе по остаточному алюминию (*табл. 2*).

Потери напора в конце фильтроцикла колебались от 0,248 до 0,626 м, что значительно меньше максимально допустимого напора. Варьирование начального гидравлического уклона i_0 в разных опытах при одинаковой скорости фильтрации явилось следствием выгрузки зернистого материала после каждого опыта, в результате чего происходило случайное перераспределение его в объеме фильтра соответственно структурно-механическим характеристикам.

Стабильность работы фильтра возрастала с уменьшением скорости фильтрования, оптимальные значения которой на выходе из фильтра установлены в пределах от 2 до 3 м/ч. Соответствующая им скорость потока на входе в загрузку составляла 16-24 м/ч. При большей скорости потока на выходе из фильтра толщина фильтрующей загрузки $R - r_o = 0,35$ м не обеспечивала необходимых степени осветления воды и продолжительности фильтроцикла. Силы взаимодействия хлопьев с поверхностью зернистой загрузки в сложившихся гидродинамических условиях были недостаточными для закрепления

Таблица 2

Результаты исследований основных технологических параметров тонкослойного радиального фильтра

Номер опыта	Параметры дозирования						V_R , м/ч	h_0 , м	i_0	$h_{тз}$, м	$h_{тз}/t_3$, м/ч	t_3 , ч	$Al^{3+}_{ост.}$, мг/л
	Коагулянт (Al_2O_3)			Флокулянт (ПАА)									
	D_k , мг/л	t_k , мин	t_{kn} , мин	D_f , мг/л	t_f , мин	t_{fn} , мин							
1	6,4	-	-	-	-	-	7,4	0,584	1,670	-	-	0,5	-
2	6,4	-	-	-	-	-	3	0,116	0,331	0,566	0,162	3,5	0,41
3	3,2	-	-	-	-	-	3	0,113	0,323	0,469	0,067	7,0	0,26
4	6,4	-	-	-	-	-	2	0,084	0,240	0,248	0,023	10,8	0,32
5	1,6	-	-	-	-	-	3-2,25	0,106	0,303	0,416	0,049	8,5	0,17
6	3,2	10	10	-	-	-	3	0,115	0,329	0,626	0,054	11,6	0,19
7	4,8	10	10	-	-	-	3-2,23	0,126	0,360	0,421	0,065	6,5	0,21
8	3,2	10	10	0,05	2	18	3	0,11	0,314	0,540	0,062	8,7	0,12

Примечание: D_k, t_k, t_{kn} – соответственно доза, время подачи и перерыва подачи коагулянта; D_f, t_f, t_{fn} – соответственно доза, время подачи и перерыва подачи флокулянта; V_R – скорость воды на выходе из фильтра; i_0 – начальный гидравлический уклон; $h_{тз}, h_0$ – соответственно величина начальных потерь напора и потерь напора в конце фильтроцикла; t_3 – продолжительность фильтроцикла; $Al^{3+}_{ост.}$ – концентрация остаточного алюминия.

$R - r_0 = 0,35$ м, $t_0 = 22...28$ °С, $M_0 = 30$ мг/л, где R – внешний радиус радиального фильтра; r_0 – радиус распределительной центральной трубы, м; t_0, M_0 – соответственно температура и мутность обрабатываемой воды.

их в поровом пространстве. Кратковременные перерывы подачи коагулянта способствовали повышению продолжительности фильтроцикла на 66 % (сравнивались опыты 3 и 6). Такой эффект объясняется улучшением в межзерновом пространстве адгезионной способности осадка гидроокиси алюминия, вследствие чего повышается его прочность и удельная плотность. Подтверждением этому может служить величина потерь напора в конце фильтроцикла $h_{тз}$. Специальными опытами установлено, что увеличение периода прекращения подачи коагулянта отрицательно влияет на стабильность работы радиального фильтра. В фильтрате повышалось содержание взвешенных частиц. Поэтому для данных условий фильтрования величина $t_{кп}$ не должна превышать 10 мин.

Неустойчивую работу фильтра в период отключения подачи раствора коагулянта стабилизовали путем дополнительного импульсного введения флокулянта. Тем более что введение ПАА способствовало образованию крупных агрегатов, которые формировали осадок с высокой степенью струк-

турно-механической гидратации, а также интенсификации роста потерь напора, вследствие чего продолжительность фильтроцикла снижалась на 32 %.

По полученным кривым кинетики осветления установлено, что при обработке воды в режиме постоянной или прерывистой коагуляции период «зарядки» загрузки толщиной 0,35 м колебался в пределах от 5 до 20 мин в зависимости от скорости фильтрования, дозы коагулянта и режима дозирования. Дополнительное импульсное введение флокулянта ПАА дозой 0,05 мг/л способствовало сокращению этого периода и обеспечивало необходимую степень осветления воды. В результате на 5-10 % повышалась эффективность тонкослойного фильтрования за счет увеличения времени защитного действия загрузки в начальный период работы фильтра.



Таблица 3

Изменение грязеемкости и свойств осадка от центра к периферии в загрузке радиального фильтра

Номер слоя	Расстояние (толщина слоя) $r-r_0$, см	Схема режима дозирования											
		I				II				III			
		γ_1 , г/см ³	$\tau_{сдв}$, мг/см ²	Г		γ_1 , г/см ³	$\tau_{сдв}$, мг/см ²	Г		γ_1 , г/см ³	$\tau_{сдв}$, мг/см ²	Г	
				кг/м ³	м ³ /м ³			кг/м ³	м ³ /м ³			кг/м ³	м ³ /м ³
1	5	0,0142	2,59	3,2	0,227	0,0298	2,97	8,95	0,30	0,0236	4,93	7,61	0,322
2	10	0,0118	2,64	2,0	0,172	0,0283	3,27	3,98	0,14	0,0214	4,77	2,64	0,123
3	15	0,0142	1,65	0,64	0,045	0,0283	3,3	1,96	0,068	0,0191	4,26	1,05	0,055
4	20	0,0138	-	0,093	0,0068	0,0279	3,07	1,32	0,047	0,0193	3,51	0,68	0,035
5	25	-	-	-	-	0,0277	-	0,27	0,010	0,0193	-	0,03	0,002

Примечание: **I** – постоянная коагуляция (*опыт 3, см. табл. 2*); **II** – прерывистая коагуляция (*опыт 6, см. табл. 2*); **III** – прерывистая коагуляция и флокуляция (*опыт 8, см. табл. 2*). Условные обозначения: r – расстояние от оси распределительной центральной трубы до границы слоя, м; r_0 – радиус распределительной центральной трубы; γ_1 – удельный вес осадка; $\tau_{сдв}$ – напряжение сдвига осадка; G – грязеемкость слоя загрузки.

Поскольку интенсификация процесса фильтрования была направлена на повышение степени использования порового пространства загрузки, то интерес представляло изучение закономерностей распределения осадка в радиальном направлении и по высоте фильтра. Результаты влияния способов реагентной обработки на изменение грязеемкости и свойств осадка в радиальном направлении приведены в *табл. 3*.

Изменение грязеемкости в направлении от центра к периферии при разных условиях проведения опытов характеризовалось

общей тенденцией - отложения максимально накапливались в первых слоях и по мере удаления слоя от распределительной трубы их концентрация снижалась по экспоненте. Широкий размах значений грязеемкости по концентрическим сечениям с шагом 5 см объясняется физико-химическими условиями формирования агрегатов до поступления их в загрузку и в первых по ходу движения воды слоях фильтра, а также гидродинамическими факторами, которые способствовали укреплению и уплотнению структуры осадка. Высокая скорость потока в первых слоях обеспечивала интенсификацию коагуляционных процессов, уплотнение осадка в пассивных зонах и узких участках порового пространства. Вид эпюры распределения осадка не зависел от скорости фильтрования, но от ее величины зависели ширина и сдвиг центра тяжести эпюры в направлении потока. За счет уплотнения накопившегося осад-



ка величина сил адгезии в первых сечениях была максимальной, в следующих, по мере удаления от распределительной трубы, она снижалась (табл. 3).

Роль первых (толщиной до 20 см) слоёв загрузки относительно задержания суспензии особенно чётко проявлялась в опытах с прерывистой коагуляцией (схема II) и совместной прерывистой коагуляцией и флокуляцией (схема III). В соответствии с данными табл. 3 до конца фильтроцикла грязеёмкость слоя $r-r_0 = 5$ см в первом случае увеличивалась в 2,8, а во втором – в 2,4 раза по сравнению с режимом постоянного введения коагулянта. При прерывистом введении реагентов плотность и адгезионная способность (по $\tau_{сдв}$) осадка в сечении загрузки на расстоянии $r-r_0 = 20$ см от входа уменьшались, соответственно, на 7-24 и 10-18 %. Объём загрязнений по высоте загрузки радиального фильтра также распределялся неравномерно. Наибольшая грязевая нагрузка присуща средним слоям, что свидетельствует о неоднородности условий коагуляции суспензии по высоте распределительной центральной трубы. На этот процесс влияло как гидростатическое давление, величина которого изменяется по высоте, так и размер первичных коагуляционных структур.

Динамические процессы формирования осадка в объеме загрузки оценивались по результатам исследований потерь напора в процессе фильтрования. Экспериментальные данные опыта 6 приведены в табл. 2. Характер изменения кривых потерь напора во времени показал, что фронт осадка перемещался в направлении потока, темп прироста потерь напора всего фильтра определялся в слоях толщиной до 20 см. В период

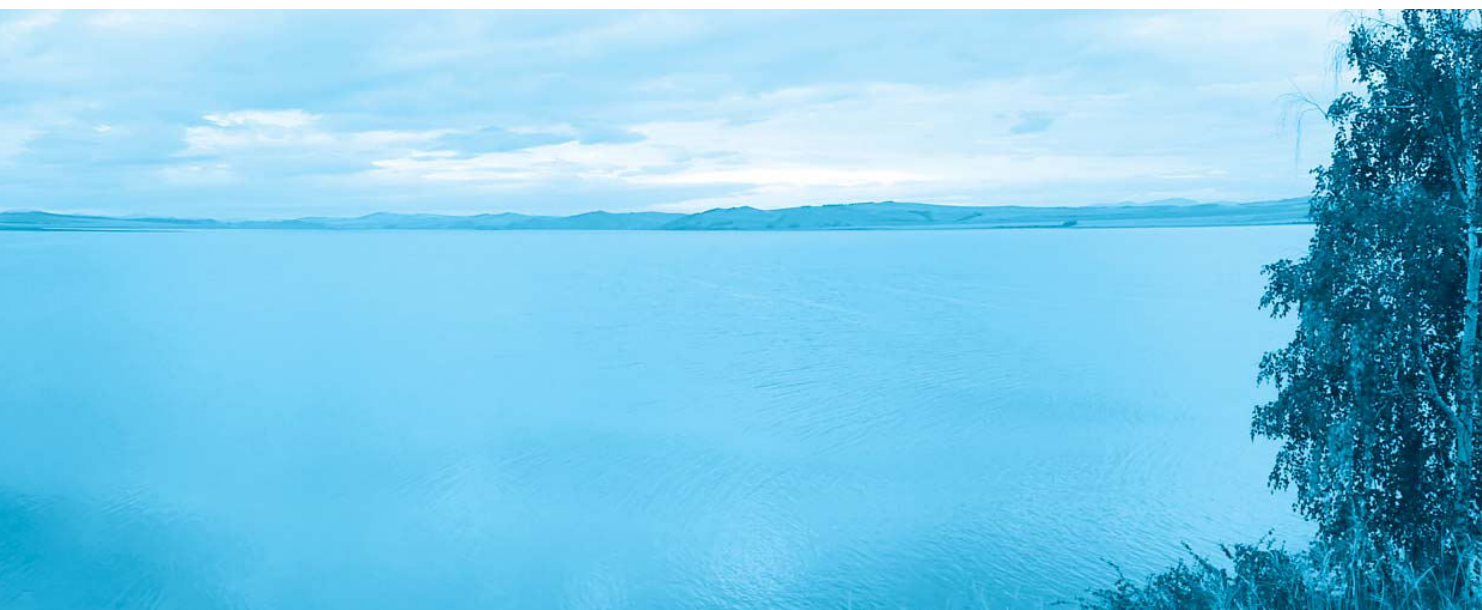
Ключевые слова:

радиальный фильтр,
адгезия,
прерывистая
реагентная
обработка воды

проведения экспериментов нами было акцентировано внимание на перераспределении потерь напора в загрузке, поскольку в определенные моменты потери напора снижались. Так, в анализируемом опыте их снижение произошло после четырех часов фильтрования. Это явление объясняется сдвигом осадка под действием гидродинамических сил и перемещением его в зоны, где условия достаточны для его закрепления. Следует отметить, что в данный момент ухудшения качества фильтрата не наблюдалось.

Дальнейший анализ результатов исследований потерь напора позволил установить закономерности найденного явления. Характер изменения потерь напора неоднозначный как в радиальном направлении, так и по высоте фильтра. В начальный период фильтрования более интенсивно кольматировались нижние слои и по мере их кольматации фронт загрязнений снизу перемещался вверх. Наиболее сложные процессы происходили в слое $r-r_0 = 5$ см. К концу фильтроцикла, продолжительность которого составляла 11,6 ч, в нем замедлялось накопление осадка, происходило уплотнение и массовый сдвиг в следующий слой. Потери напора в слое загрузки между сечениями на расстоянии 5 и 15 см от распределительной трубы со временем возрастали неоднозначно. Основная грязевая нагрузка приходилась на средние и верхние слои фильтра.

Экспериментальная сезонная проверка работы радиального фильтра на воде Октябрьского водохранилища показала высокую эффективность очистки маломутной и малоцветной воды при различных режимах введения растворов коагулянта и флокулянта.



Заклучение

Доказана целесообразность управления физико-химическим процессом осветления фильтруемой суспензии в межзерновом пространстве тонкослойных радиальных фильтров методом прерывистого коагулирования и флокулирования. Величина параметра $t_{\text{кп}}$ должна быть такой, чтобы концентрация суспензии при проскоке в фильтрат не превышала допустимую.

Экспериментальная проверка возможности использования этого способа на тонкослойных радиальных фильтрах позволила определить основные параметры их работы: допустимая максимальная скорость фильтрования на выходе – 3 м/ч, необходимая толщина загрузки – не меньше 0,35 м, диаметр зерен песка – 1,1-1,2 мм, предельные потери напора за фильтроцикл 0,7-0,9 м при продолжительности фильтроцикла 8-12 ч.

Выявлены закономерности динамики распределения загрязнений в межзерновом пространстве тонкослойной загрузки. Основная грязевая нагрузка в радиальном направлении приходится на первые слои, уменьшаясь по экспоненте от центра к периферии; по

высоте фильтра – на средние и верхние слои. Прерывистое введение растворов коагулянта и флокулянта способствует повышению адгезионной активности осадка гидроокиси алюминия в зернистой среде, укреплению его структуры, повышению в 1,4-2,8 раз насыщенности порового пространства первых слоев загрузки.

Литература

1. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: в 3 т. М.: Из-во АСВ, 2004. 256 с.
2. Нежлукченко В.М. Интенсификация реагентной очистки воды из водохранилищ регулированием адгезионных процессов. Автореф. дис. к-та техн. наук. Нижний Новгород, 1993. 28 с.
3. Журба М.Г. Адгезионные процессы и формирование осадка в зернистых слоях загрузки контактных фильтров / М.Г. Журба, В.М. Нежлукченко // Химия и технология воды. 2008. № 4. С. 444-459.



V.M. Nezhlukchenko

INTERMITTENT CHEMICAL TREATMENT OF WATER WITH RADIAL FILTERS

The regularities of the impurity dynamic distribution in intergranular space in radial filters during filtration (filtration rate - 3 m/h, silica sand depth - 0,35 m, equivalent diameter 1,19 mm) have been analyzed.

Intermittent incorporation of coagulant and flocculant solutions facilitates the adhesion activity of aluminum hydroxide, strengthens its structure and increases up to 1.4 - 2.8 times the saturation of the pore space.

Key words: radial filter, adhesion, intermittent chemical treatment of water.

Часть 1. Особенности испарительного охлаждения оборотной воды

В статье рассмотрены основные технологические функции воды на промышленных предприятиях, способы ее использования, представлен анализ систем охлаждения оборотной воды.

В современном мире с его высокоразвитыми технологиями все большее значение приобретает качество исходного сырья и сопутствующих технологическому процессу продуктов. Наиболее часто в производственных процессах используется вода. Поэтому на предприятиях различных отраслей промышленности стоит задача получить воду, соответствующую определенным требованиям.

На промышленных предприятиях вода расходуется на хозяйственно-бытовые и технологические нужды.

Среди технологических функций воды следует отметить следующие:

- ♦ вода может быть теплоносителем при охлаждении продукта или при защите конструкций агрегата от разрушения (прогара);
- ♦ может быть средой, поглощающей и транспортирующей механические или растворенные примеси;
- ♦ может быть растворителем реагентов, используемых при приготовлении сред;
- ♦ может использоваться комплексно – быть средой, поглощающей и транспортирующей механические и растворенные примеси, и одновременно служить теплоносителем [1].

Использование воды для охлаждения по масштабам значительно превосходит все остальные виды потребления, причем удельный вес этой категории в общем объеме производственного водоснабжения продолжает расти. К этой категории относится расходование воды для конденсации пара, отходящего от паровых турбин электростанций, для охлаждения различных печей, машин и аппаратуры в металлургической, нефтеперерабатывающей, химической и др. отраслях

Е.В. Боев*,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование нефтехимических заводов», филиал ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Стерлитамак

промышленности. Вода для промывки и замочки расходуется в больших количествах на нужды целлюлозно-бумажной, шерстеобрабатывающей, текстильной промышленности, производстве искусственного волокна и др. На гидротранспорт различных материалов вода расходуется в самых разнообразных отраслях промышленности (в том числе шлако- и золоудаление на тепловых станциях, при транспортировании шлака в доменных цехах отходов обогатительных фабрик и т.д.) [2].

По данным государственного учета использования воды промышленностью Российской Федерации расходуется в год более 40 млрд. м³ свежей воды (т.е. воды, забираемой из природных источников для компенсации водопотерь и водоуноса, выражение «Свежая вода» введено Шабалиным А.Ф. и Пономаренко В.С.), что составляет 50 % общего количества забираемого для нужд народного хозяйства из источников водоснабжения. Это равняется примерно 20 % потребности промышленных предприятий в воде. Недостающее количество (160 млрд. м³) обеспечивается за счет повторного использования воды после охлаждения и (или) очистки. Такая вода называется оборотной или циркуляционной.

В целом по всем видам промышленности 70-75 % общего расхода воды используется преимущественно в качестве теплоносителя. Требования, предъявляемые к температуре оборотной воды различными промышленными предприятиями, диктуются технологическим процессом и эксплуатационными свойствами оборудования. При выборе типа градирен для обеспечения этой температуры следует учитывать возможность загрязнения воды продуктами производства в водооборотном цикле.

* Адрес для корреспонденции: boev_UGNTU@fromru.com

Предприятия теплоэнергетической отрасли потребляют две трети свежей воды, забираемой на промышленные нужды из источников водоснабжения, при наибольшем расходе ее для охлаждения технологического оборудования. Однако коэффициент оборота в отрасли ниже среднего по промышленности и составляет примерно 60 % из-за сохранившихся с предыдущих лет на многих энергетических предприятиях прямоточных систем водоснабжения. Так, из 144 ТЭС с установленной мощностью 215 ГВт на прямоточных системах водоснабжения работают 45 и на оборотных 99 [3].

В системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий вода охлаждается посредством передачи тепла атмосферному воздуху. Часть тепла передается вследствие поверхностного испарения воды (вода превращается в пар, который путем диффузии переносится в атмосферу), другая часть – вследствие разницы температур воды и воздуха, т.е. за счет теплопроводности и конвекции. Весьма небольшое количество тепла отнимается от воды излучением, что в тепловом балансе обычно не учитывается. Одновременно имеет место приток тепла к охлаждаемой воде от солнечной радиации.

Для получения требуемой температуры отработанную оборотную воду непосредственно или после предварительной очистки от загрязнений перед новым ее использованием охлаждают в специальных сооружениях - прудах-охладителях, брызгальных бассейнах и градирнях.

Пруды-охладители

В прудах (рис. 1) охлаждение происходит, главным образом, вследствие испарения части воды и непосредственной передачи тепла воздуху с водной поверхности, омываемой им; чем больше скорость воздуха, тем интенсивнее идет охлаждение воды. В охлаж-

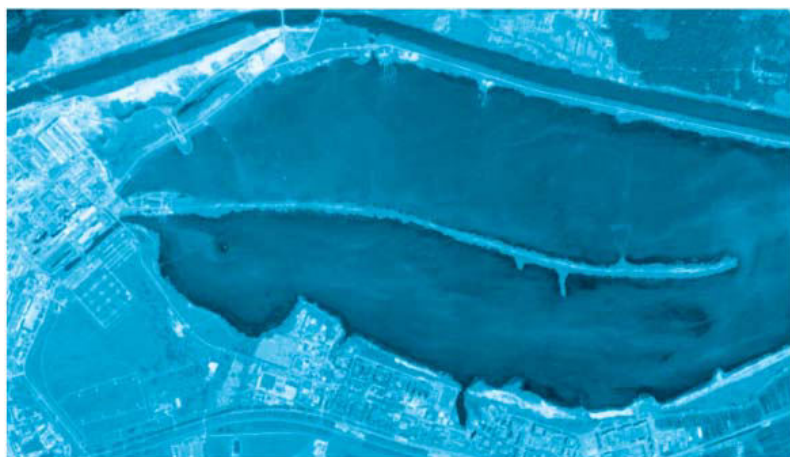


Рис. 1. Пруд-охладитель.

Ключевые слова:

вода,
оборотное
водоснабжение,
градирня

дении воды участвует не вся поверхность зеркала пруда, а лишь часть ее - так называемая активная зона. Это, в первую очередь, площадь пруда, охваченная транзитным потоком теплой воды от впуска до водозабора.

По сторонам транзитного потока образуются водовороты, представляющие собой зоны замкнутых кольцевых течений. Эти зоны также участвуют в охлаждении воды, но в меньшей степени, поэтому площадь, занимаемая ими, учитывается при определении размеров активной зоны лишь частично.

На поверхности пруда в охлаждении потока участвуют процессы испарения, конвективной теплоотдачи (соприкосновение вода - воздух) и излучение поверхности. Наряду с этим свободная поверхность потока является одновременно той поверхностью, через которую тепло проникает в водоем. Воздействие солнечной радиации в открытых потоках играет существенную роль. Суточное изменение радиационных составляющих теплового баланса может существенно сказаться на температуре охлажденной воды у водозабора, в мелководных водоемах и в меньшей степени в глубоководных прудах, обладающих значительной теплоаккумулирующей способностью.

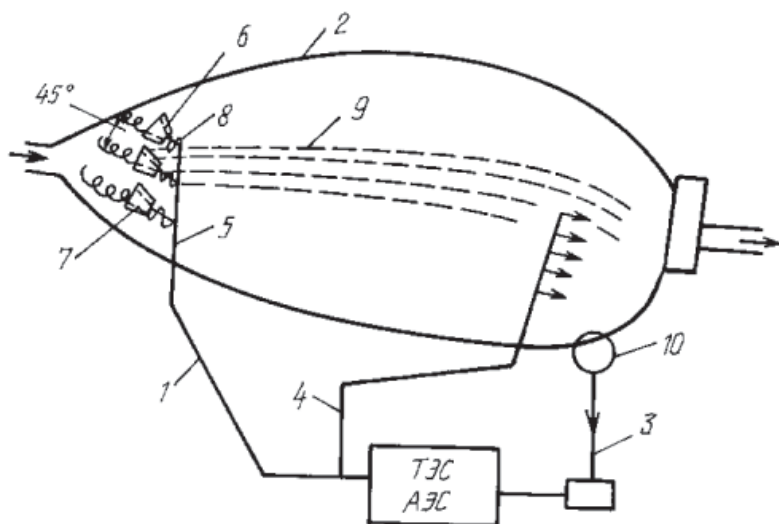
Вторичными факторами, входящими в общий тепловой баланс пруда, является утечка тепла в грунт ложа водоема, расход тепла на нагревание поступающих в пруд грунтовых вод и атмосферных осадков. Эти составляющие теплового баланса играют незначительную роль по сравнению с перечисленными выше факторами и поэтому, как правило, в расчетах не учитываются. Однако, такие вторичные факторы, как речной сброс или сток воды в нижний бьеф водохранилища и др. могут играть существенную роль в расходовании поступающего в пруд тепла.

Эффективность охлаждения воды в прудах зависит от конфигурации и схемы использования пруда. При вытянутой конфигурации пруда-охладителя чистой воды использование его осуществляется применительно к оборотному водоснабжению крупных промышленных предприятий; искусственные пруды устраиваются по наиболее совершенной схеме без водоворотов [1].

Эффективность охлаждения воды в прудах зависит от конфигурации и схемы использования пруда. На рис. 2 представлен способ охлаждения циркуляционной воды в пруде-охладителе [4].

Предлагаемый способ охлаждения циркуляционной воды в пруде-охладителе реализуется следующим образом.

Теплая вода по трубопроводу 1 подается в зону водосборника пруда-охладителя 2,



1, 3, 4, 5 – трубопровод; 2 – водосборник пруда-охладителя; 6 – расширяющиеся насадки; 7 – криволинейные винтообразные направляющие; 8 – течение транзитного потока; 9 – гибкая вставка; 10 – водозабор

Рис. 2. Способ охлаждения циркуляционной воды в пруде-охладителе.

охлажденная вода из зоны водозабора отводится трубопроводом 3 на ТЭС или АЭС. Часть сбрасываемой теплой воды поступает по трубопроводу 4 в придонную часть в зоне водозабора. При этом происходит перемешивание теплой и холодной воды. В результате плотность воды уменьшается и донная вода поднимается на поверхность.

Основная часть потока воды сбрасывается по трубопроводу 5, на котором установлены расширяющиеся насадки 6 с внутренними криволинейными винтообразными направляющими 7. Насадки сориентированы под углом 45° к течению транзитного потока 8 и присоединены при помощи гибкой вставки 9 к трубопроводу 5 на уровне зеркала воды в пруду. При прохождении через расширяющиеся насадки 6 с внутренними криволинейными винтообразными направляющими 7 поток теплой сбрасываемой воды закручивается и образуются на поверхности воды в пруде-охладителе 2 расширяющиеся волны, которые увеличивают поверхность зеркала и площадь контакта воды и холодного атмосферного воздуха до 1,5 раза.

Размещение расширяющихся создает благоприятные условия для взаимодействия волн с теплой сбрасываемой водой и с холодной водой в водоеме, поступающей из реки. Расширяющиеся волны теплой сбрасываемой воды интенсивно перемешиваются в большом объеме, оказывая сопротивление потоку транзитных струй и создавая стоячие волны. Наличие гибкой вставки 9 между расширяющимися насадками 6 и трубопроводом 5 позволяет первым постоянно нахо-

диться на гребне волны и обеспечивает создание волн в пределах пограничного слоя, что также усиливает процесс теплообмена. Колебание количества сбрасываемой теплой воды во времени из-за неравномерности водопотребления создает условия образования эффекта усиления волн и интерференции в расширяющихся насадках и после них, способствуя эффекту охлаждения теплой воды. Применение селективных водозаборов 10 обеспечивает забор более холодной воды в зоне ее забора.

Брызгальные бассейны

Брызгальный бассейн (рис. 3) представляет собой открытый резервуар из одной или нескольких секций, оборудованных водораспределительными трубами и соплами, с помощью которых охлаждаемая вода разбрызгивается над этим резервуаром [5].

Сопла располагают на высоте 2 м над нормальным горизонтом воды в резервуаре брызгательного бассейна. Для уменьшения выноса воды ветром из бассейна крайние брызгала устанавливают на некотором расстоянии от края бассейна - это расстояние обычно равно 6÷8 м.

В конце каждого трубопровода должны быть установлены сопла (для выпуска воды), необходимые для промывки при работе и опорожнения труб при отключении.

Глубину воды в бассейнах обычно принимают от 1,5 до 2 м, ширину бассейна от 40 до 50 м (при необходимости в большей площади делают разрывы между секциями шириной от 6 до 10 м). Длина бассейна бывает не более 80÷100 м. Резервуары брызгательных бассейнов строят, как правило, с железобетонным покрытием дна и откосов. Распределительные трубы укладывают на катковых опорах по железобетонным столбам.



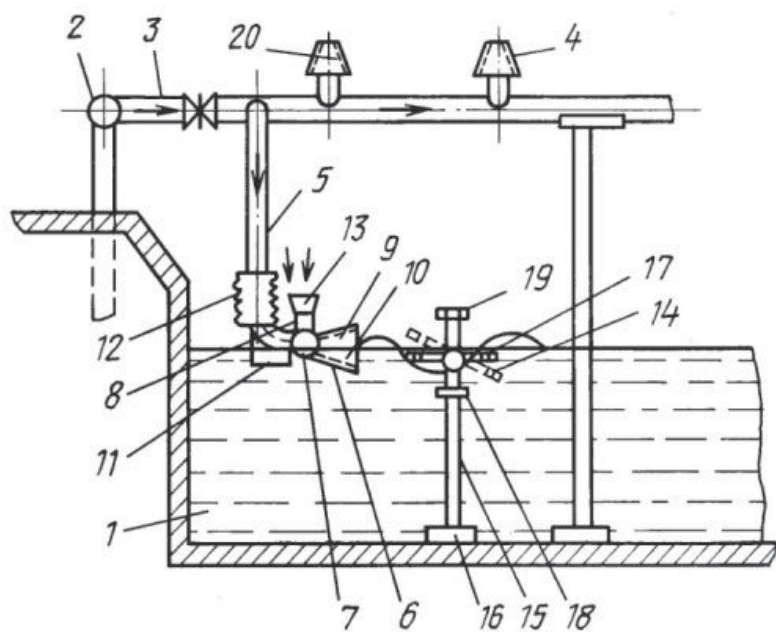
Рис. 3. Брызгательный бассейн.

Повысить эффективность охлаждения воды можно, если применить эвольвентные и тангенциальные сопла, отлитые в кокилях или сопла, эмалированные с внутренней стороны. Большое влияние на охлаждающий эффект оказывает загрязнение сопел вследствие увеличения потери напора в них.

Обслуживание брызгальных бассейнов заключается в прочистке загрязняющихся сопел, их ремонте и замене, а также в ремонте и замене соплодержателей и водораспределительных труб (о загрязнении сопел можно судить по форме факела – при загрязнении он становится ниже, т.к. интенсивность выбрасывания струи уменьшается), в периодической очистке бассейна и ремонте стенок и дна, в изучении теплового режима, регулировании работы бассейна и др.

При падении капель вода охлаждается, частично испаряясь и соприкасаясь с воздухом. При работе брызгального бассейна капли воды образуют факелы, между которыми протекает воздух; один факел не должен перекрывать другой, а между распределительными линиями должны быть образованы коридоры для подвода воздуха к поверхности воды. На *рис. 4* изображен фрагмент брызгательного бассейна [6].

Брызгательный бассейн работает следующим образом.



1 – брызгательный бассейн; 2, 5 – водоподводящий трубопровод; 3 – напорный коллектор; 4 – разбрызгивающие сопла; 6 – эжектор; 7 – камера смешения; 8 – патрубок; 9 – диффузор эжектора; 10 – винтообразные канавки; 11 – поплавок; 12 – гофрированная вставка; 13 – пульсатор; 14 – резонатор; 15 – пластина; 16 – упор; 17 – пропеллер-поплавок; 18, 19 – упор; 20 – спиралевидные направляющие

Рис.4. Фрагмент брызгательного бассейна.

Охлаждаемая вода подается в брызгательный бассейн 1 по водоподводящему трубопроводу 2 напорным коллектором 3 через размещенные на них разбрызгивающие сопла 4 и, контактируя с атмосферным воздухом, образует факелы различной высоты и при этом отдает часть тепла холодному атмосферному воздуху, который уносит тепло за пределы поверхности бассейна, то есть охлаждается частично. Часть охлаждаемой воды по трубопроводу, присоединенному к напорному коллектору 3, выполненному в виде вертикально вниз опускающихся стояков 5, подводится к эжекторам 6, которые установлены на уровне поверхности воды и ориентированы в сторону ее перемещения. Камера смешения 7 эжекторов 6 через патрубок 8 и пульсатор 13 импульсивно засасывает холодный атмосферный воздух из воздушного коридора за счет образуемого разрежения, создаваемых насосами гидродинамических сил при выходе охлаждаемой воды из эжекторов 6.

Водовоздушная эмульсия, образованная в камере смешения 7 эжектора 6, выбрасывается в расширяющуюся его часть 9, где, перемещаясь по винтообразным канавкам 10, закручивается и в виде завихренного потока импульсивно выбрасывается в брызгательный бассейн 1, создавая волны на зеркале воды. В процессе перемещения образованных волн по зеркалу воды брызгательного бассейна 1 они соприкасаются с резонатором 14, воздействуя на пропеллер-поплавок 17, который непрерывно колеблется за счет действия волн между упорами 18 и 19. Наложение волн, образованных пульсирующим завихренным потоком и колебательно-вращательным движением пропеллера-поплавка 17, приводит к резонансу, устранению их затухания по мере удаления от эжектора 6. При этом зеркало воды в бассейне возрастает, и благодаря этому усиливается теплообмен между охлаждаемой водой и холодным атмосферным воздухом. Кроме того, колебательное движение пропеллера-поплавка 17 передается упругой пластине 15, жестко закрепленной на постаменте 15, и упругая пластина 15 начинает также колебаться, улучшая перемещение слоев жидкости по объему брызгательного бассейна 1.

Градири

Наиболее совершенными системами охлаждения оборотной воды являются градири – специальные устройства для охлаждения большого количества воды посредством направленного потока воздуха.

Градири представляют собой испарительные аппараты открытого типа и широко при-



Рис. 5. Башенная градирня.

меняются во всех отраслях промышленности. Создание систем оборотного водоснабжения с использованием градирен позволяет уменьшить затраты предприятий на потребление и сброс технической воды, повысить КПД использования оборудования. Затраты на приобретение и монтаж градирен окупаются в течение нескольких месяцев. Одновременно подобные системы позволяют решать актуальные в настоящее время проблемы экологии. Градирни можно использовать в любых климатических зонах. Исторически градирни использовались для добычи соли (ее выпаривали из солевого раствора). Сейчас предназначение градирен несколько изменилось, они применяются в системах оборотного водоснабжения для охлаждения теплообменных устройств, используются на атомных и тепловых электростанциях, ТЭЦ и мини-ТЭС, предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Градирни чаще всего используют там, где нет возможности применить для этой цели естественные водоёмы (либо из-за того, что рядом нет прудов и озер, либо есть опасность загрязнения окружающей среды).

Градирни отличаются друг от друга направлением воздуха, типом оросителя и способом подачи воздуха. В зависимости от последнего показателя существует три типа градирен: вентиляторные, башенные, открытые.

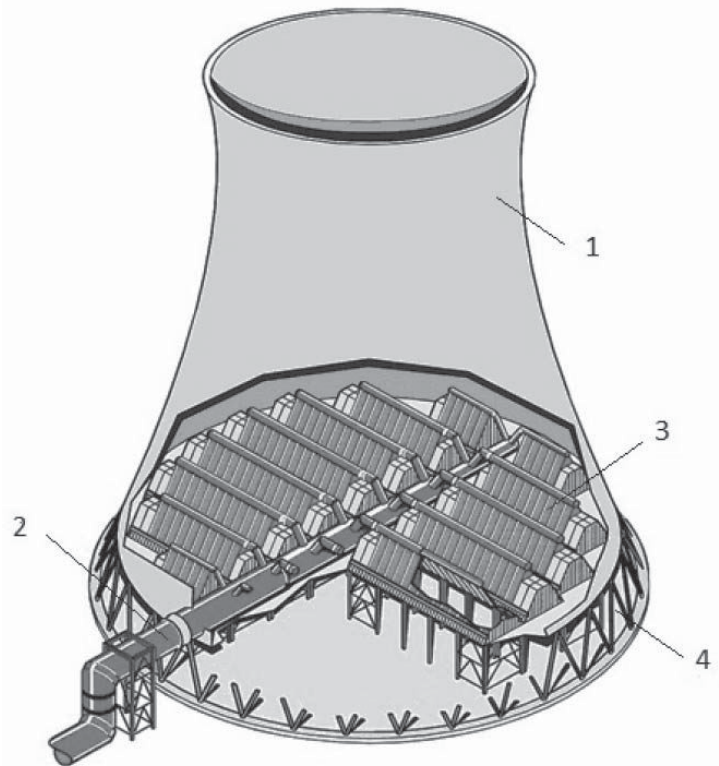
Область применения различных типов градирен для охлаждения оборотной воды с температурой, не превышающей $40\div 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, зависит от тепловой нагрузки: для открытых градирен - $30\div 50$ тыс. ккал, башенных - $60\div 80$ тыс. ккал, вентиляторных - $80\div 100$ тыс. ккал на 1 м^2 в час. Для охлаждения

воды с температурой свыше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть применена схема последовательного потока воды через две градирни.

В башенных градирнях (рис. 5, 6) конвекция воздуха осуществляется за счет естественной тяги и ветра. Высота градирен, изготовленных из бетона, может достигать 100 м. Площадь орошения в таком случае будет достигать 3500 м^2 . В основном башенные градирни используются для охлаждения больших объемов воды ТЭС или АЭС. Основные недостатки подобных градирен - высокая стоимость и большая занимаемая площадь. В то же время башенные градирни проще в эксплуатации, экономичнее (для их работы не нужна электроэнергия), они могут быть размещены достаточно близко к промышленному объекту – отвод влажного воздуха осуществляется на значительной высоте [7].

Есть особенность у открытой градирни - ее оросительные каналы огорожены со всех сторон жалюзи. Наружный воздух поступает в градирню под действием силы ветра. Таким образом, открытая градирня основана на естественной конвекции больших масс воздуха [8].

По техническим характеристикам самыми эффективными считаются вентиляторные градирни (рис. 7, 8). Сооружение вентиляторных градирен дешевле, чем башенных.



1 – башня; 2 – водораспределительная система; 3 – оросители; 4 – воздухоходные окна

Рис. 6. Принципиальная схема башенной градирни.

Однако вентиляторные градирни имеют и определенные недостатки по сравнению с башенными, которые ограничивают их применение в некоторых отраслях промышленности (например, в теплоэнергетике) - повышенный расход электроэнергии для привода вентиляторов, дополнительные эксплуатационные расходы на ремонт вентиляторов и уход за ними. Тяга воздуха в них создается одним или несколькими вентиляторами [9, 10].

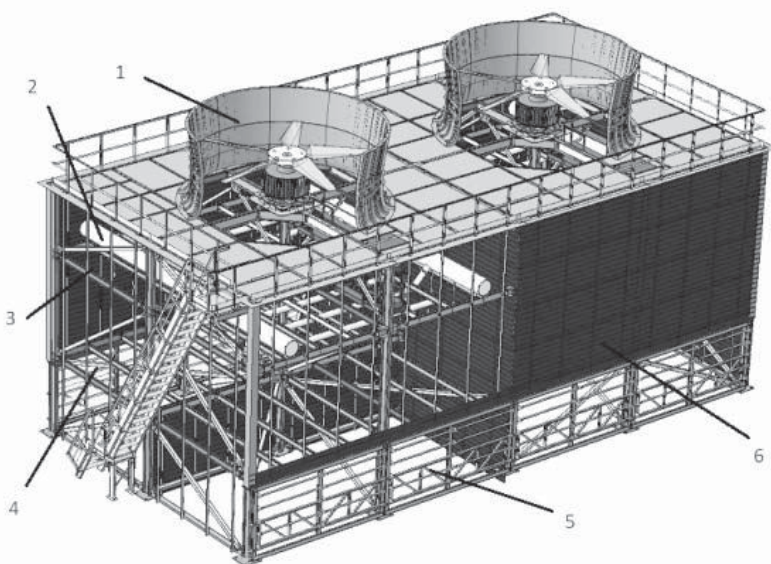
Градирни этого типа обеспечивают более совершенное и качественное охлаждение воды. К тому же вентиляторные градирни переносят высокие тепловые нагрузки. Однако в нашей стране и за рубежом для охлаждения оборотной воды чаще всего используют именно этот тип градирен.

Охладители оборотной воды следует подбирать на основании технико-экономических расчетов. Технологические расчеты для подбора типовых градирен производятся исходя из среднесуточных температур воздуха самого жаркого месяца и соответствующих им влажностей по многолетним наблюдениям. Температуру замеряют в 13 ч местного времени, а также по метеорологическим справочникам по данному району с прибавлением к температуре воздуха по влажному термометру $1\div 3$ °С на повышение обеспеченности технологических процессов производства [11].

При выборе оросительного устройства градирен следует учитывать содержание и характер взвешенных веществ в воде, поступающей на охлаждение. Для относительно чистой воды с содержанием взвешенных веществ до 50 мг/л и при отсутствии карбо-



Рис. 7. Вентиляторная градирня.



1 – вентилятор; 2 – водораспределительная система; 3 – несущий каркас под установку водоуловителей; 4 – несущий каркас под установку оросителей; 5 – воздухоходные окна; 6 – обшивка рабочей полости агрегата.

Рис. 8. Принципиальная схема вентиляторной градирни.

натных отложений можно применить пленочный ороситель. При наличии в воде взвешенных веществ около $50\div 100$ мг/л, а также содержании в воде нефтепродуктов более 30 мг/л, вызывающих загрязнение зазоров между щитами пленочного оросителя, рекомендуется применять капельно-пленочный ороситель.

Принцип работы градирни достаточно прост. Вода в градирне подается при помощи водораспределительной системы 2, стекает тонкой плёнкой или сбегает каплями по оросителю. В это время сквозь блоки оросителя проходят потоки воздуха, создаваемые вентилятором 1 и естественной тягой. Процесс охлаждения в градирнях происходит за счет частичного испарения воды и теплообмена с воздухом. Существует такая закономерность: в градирнях при испарении 1 % воды температура оставшейся понижается на 6 °С. Потеря жидкости восполняется за счет внешнего источника, а также эффективной работы водоулавливающих устройств.

Охлаждение воды в градирнях представляет собой весьма сложный гидроаэротермический процесс. Оно происходит в результате тепло- и массообмена между соприкасающимися потоками воды и воздуха. Поэтому определение технологических размеров градирни приходится осуществлять с помощью трех видов расчета - аэродинамического, термического, и гидравлического. Все эти расчеты выполняются для реконструкции используемых и вновь проектируемых градирен. При привязке разработанных типовых

проектов градирен к местным условиям их строительства требуются лишь поверочные расчеты; последние необходимы также после капитального ремонта градири или при замене оросителя, вентилятора и других основных элементов [12, 13].

Превышение температуры оборотной воды от регламентируемой приводит к снижению выработки продукции (нередко до 15 %) и ухудшению ее качества. Вместе с тем, температура воды, возвращаемой в оборотный цикл, часто превышает регламентируемую и предприятия для поддержания требуемого температурного режима прибегают к нежелательному приему – «освежению» системы оборотного водоснабжения, при котором повышают до 10 % и более сброс из системы теплой воды при одновременном увеличении расхода подпиточной свежей воды из природного источника [1].

Нарушение установленного температурного режима подачи воды может привести к серьезным авариям на производстве, причиняющим большой материальный ущерб. При этом изменение режима подачи или качества подаваемой воды может повлечь за собой ухудшение товарных признаков готовой продукции. Таким образом, обеспечение высокой надежности систем производственного водоснабжения необходимо с технической, социальной и экономической точки зрения.

В настоящее время положение усугубляется тем, что после перевода в частную собствен-

ность основного числа предприятий, в том числе и экологически грязных, новому руководству не хватает средств для строительства новых высокоэффективных систем охлаждения оборотной воды [14].

Данное состояние дел крайне негативно отражается не только на производственной деятельности предприятий, но и на экологической ситуации промышленных и прилегающих к ним районов, поэтому просматривается необходимость разработки принципиально новых конструкций составляющих элементов градирен.

Исследования проводятся в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по направлению «Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук по следующим областям: математика; механика; информатика» (Государственный контракт № 16.740.11.0304 от 07.10.2010).

Литература

1. Шабалин А.Ф. Обратное водоснабжение промышленных предприятий. М.: Стройиздат, 1972. 296 с.
2. Водоснабжение в промышленности // Каталог ООО «Агроводком». Электронный ресурс: <http://www.700a.ru/Stat-i/Sistema-vodosnabzheniya-predpriyatiyi.html>



3. Пономаренко В.С. Градирни промышленных и энергетических предприятий: Справочное пособие. / В.С. Пономаренко, Ю.И. Арефьев. М.: Энергоатомиздат, 1998. 376 с.

4. Пат. РФ № 2162919 МКИ F28F25/08 Способ охлаждения циркуляционной воды в пруде-охладителе / Викторов Г.В., Кобелев Н.С. Заявлено 07.05.1999. Опубликовано 10.02.2001. Бюл. №5.

5. Атомные станции России // Фоторепортаж Сергея Каргинцева. Электронный ресурс: http://www.fotoalbum.su/show_report.php?id=331&pf=3&pc=1

6. Пат. РФ № 2215960 МКИ F28F25/08 Брызгательный бассейн / Викторов Г.В., Кобелев Н.С. Заявлено 16.10.2001. Опубликовано 10.11.2003. Бюл. №7.

7. Поправко Н. «Мокрое дело» в Сосновом Бору // Экология и право. Электронный ресурс: http://www.rodnoj-bereg.ru/publ/mokroe_delo_v_sosnovom_boru/1-1-0-2

8. Градирни и охладительные башни // каталог ООО ТЭМС. Электронный ресурс: <http://www.tems.ru/catalog/gradirni>

9. Фотографии градирен. Электронный ресурс: <http://www.moscow.olx.ru/pictures/iid-108547429>

10. Итоги VIII Конкурса АСов КОМПьютерного 3D-моделирования. Электронный

ресурс: <http://www.support.ascon.ru/news/items/?news=859>

11. Бергман Д. Испарительные градирни: современные конструкции и преимущества реконструкции // Энергетик – 2000, спецвыпуск, С. 15-21.

12. Афанасенко В.Г. Использование сил центробежной сепарации в процессе улавливания мелкодисперсной капельной жидкости в градирнях. / В.Г. Афанасенко, С.П. Иванов, Е.В. Боев, Е.А. Николаев // Химическая промышленность сегодня. 2008. № 2. С. 38-41.

13. Иванов С.П. Разработка конструкции полимерного капельно – пленочного оросителя градирен / С.П. Иванов, Е.В. Боев, А.В. Боев // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2007. № 10. С. 5-6.

14. Боев Е.В. Разработка конструкции капельно-пленочного оросителя градирен на основе полимерных сетчатых оболочек и гофрированных труб / Е.В. Боев, С.П. Иванов // Химическая промышленность сегодня, 2007. № 7. С. 41-42.



E.V. Boev

INDUSTRY COOLING TOWERS.

Part 1. Evaporative cooling of circulating water

The article presents basic technological functions of water in industry, ways of its application,

analysis of the circulating water cooling systems is also presented.

Key words: water, circulating water-supply, cooling tower



РЕАЛИЗАЦИЯ биоматематического подхода для ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ БИОЦЕНОЗА активного ила в процессах продленной аэрации СТОЧНЫХ ВОД нефтехимического **КОМПЛЕКСА**

В статье приводятся данные по влиянию синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различной природы на биоценоз активного ила процесса продленной аэрации сточных вод нефтехимического комплекса с последующей их математической обработкой. Полученные уравнения регрессии позволяют адекватно описывать влияние воздействия различных концентраций СПАВ на смешанную популяцию микроорганизмов с учетом её исходного состояния в динамике и оценивать восстановительный потенциал биоагента.

Введение

В настоящее время уровень антропогенного воздействия на биоценозы искусственных экосистем определяют по химическим показателям очищаемых вод, недостатком которых является техническая усложненность, достаточно высокие продолжительность проведения аналитических работ и затраты, а главное, ограниченная информативность в условиях многокомпонентных протокатов.

Наиболее надежно характеризуют состояние микроценоза гидробиологические показатели, что связано с высокой чувствительностью биологических методов, их способностью выявления интегрального воздействия разнородных поллютантов с учетом возможного синергизма [1].

В связи с этим разработку экспресс-методов для адекватной оценки и прогнозирования состояния активного ила в процессе биоочистки многокомпонентных сточных вод, а также

его восстановительного потенциала в изменяющихся условиях формирования смешанной популяции микроорганизмов относится к наиболее актуальным проблемам, требующим незамедлительного решения.

В развитии работ, посвященных реализации биоматематического подхода для оценки состояния активного ила процессов продленной аэрации сточных вод производств органического синтеза [2], проведены экспериментальные исследования по влиянию синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различной природы на биоценоз смешанной популяции микроорганизмов.

Е.С. Балымова*,

магистр кафедры
промышленной
биотехнологии,
Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет

Ф.Ю. Ахмадуллина,

старший
преподаватель
кафедры
промышленной
биотехнологии,
Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет

Материалы и методы исследования

Микроскопирование проводили на бинокулярном микроскопе МИКМЕД-5 при малом увеличении (окуляр 10 или 15, объектив 8), затем при большом (окуляр 10 или 15, объектив 40). При микроскопировании учету подлежали животные, свободные бактерии, нитчатые бактерии и своеобразные скопления бактерий – Zoogloea ramifera, а также учитывали состояние надильной жидкости (характер воды над осевшим илом – прозрачная, мутная, окрашенная, опалесцирующая) и флокул активного ила в соответствии с рекомендациями [3]. Индикаторные микроорганизмы изучаемого активного ила приведены в работе [2, 4].

* Адрес для корреспонденции: elena-balymova@rambler.ru

Содержание СПАВ и химическое потребление кислорода (ХПК), а также определение дозы ила осуществляли по унифицированным методикам анализа [5].

Для получения достоверной информации экспериментальные исследования проводили на модельной установке биологической очистки сточных вод стационарного типа (рис. 1) в условиях, максимально приближенных к производственным, учитывая соотношение объемов очищаемых промышленных стоков и суспензии активного ила, кислородный режим, pH среды и пр.

Объект исследования – активный ил процесса продленной аэрации сточных вод производства органического синтеза возраста 40-45

Р.К. Закиров,
кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной биотехнологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет

сут. Выбор объекта исследования был обусловлен реализацией процесса продленной аэрации на очистных сооружениях предприятий химической и нефтехимической отрасли, связанной с тем, что зрелые илы отличаются способностью нивелировать залповые сбросы токсичных и биорезистентных загрязняющих веществ, а самое главное, обеспечивают низкий прирост ила, что очень актуально для мегаполисов, которые не обладают лишними площадями [6].

Характеристика изучаемых СПАВ приведена в табл. 1.

Превалирующий вклад в загрязнение природных объектов неионогенными и катионоактивными поверхностно-активными веществами осуществляют промышленные предприятия и их вспомогательные структуры. Последние применяют их в качестве высокомолекулярных флокулянтов при предварительной очистке сточных вод и осветлении осадков. Принимая во внимание высокую вероятность попадания части высокомолекулярных реагентов в узел биологической очистки, возникает необходимость исследования их влияния на биоценоз активного ила с целью изучения возможных последствий на процесс биологической очистки сточных вод.

Учитывая возможность влияния условий формирования биоценоза активного ила на его состояние и необходимость выявления

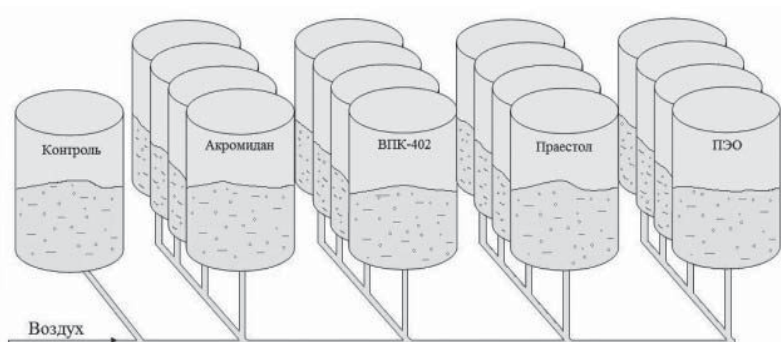
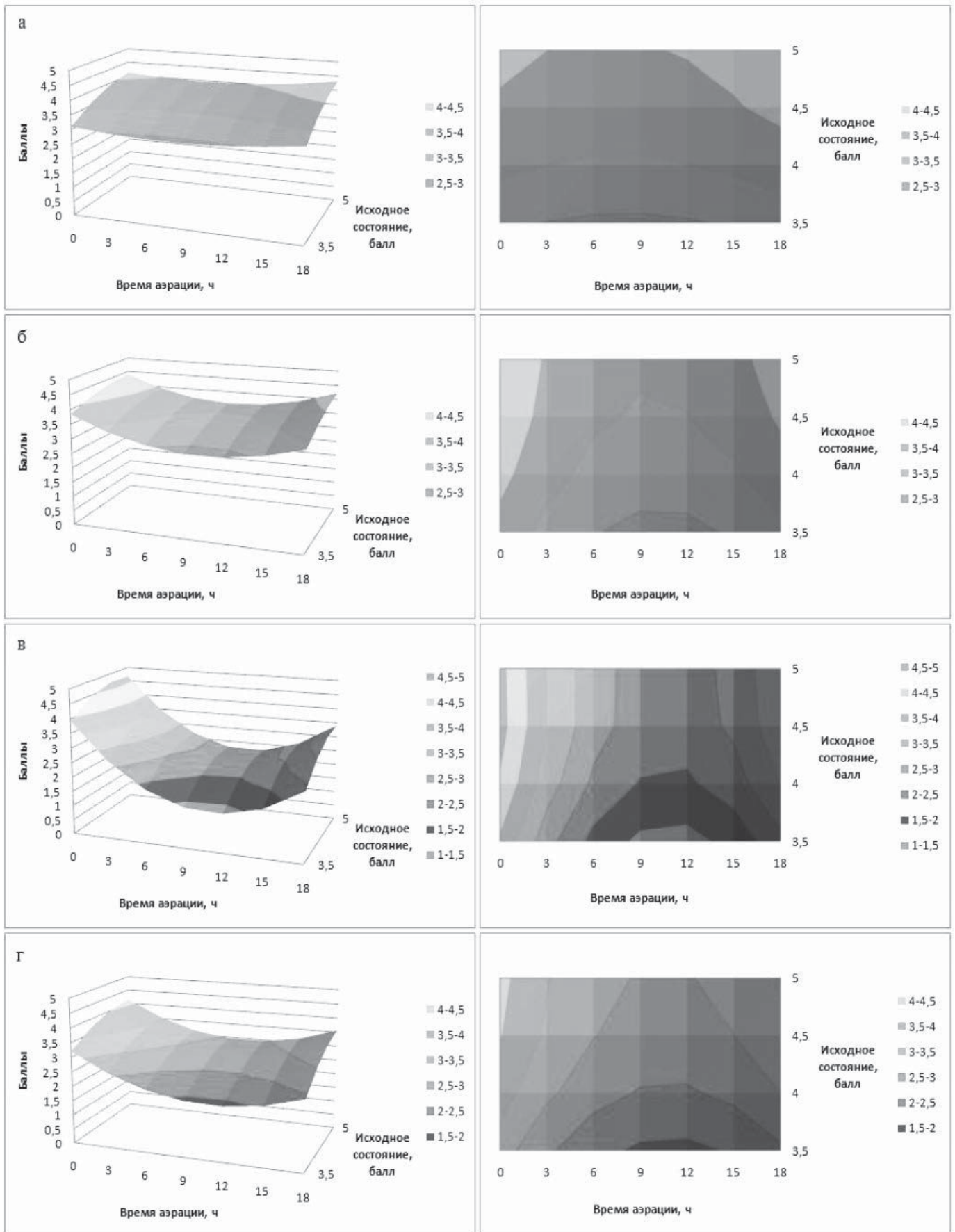


Рис. 1. Схема экспериментальной установки биологической очистки сточных вод.

Таблица 1

Изучаемые синтетические поверхностно-активные вещества

Наименование	Характер	Формула звена	Молекулярная масса	Класс токсичности
Полиэтиленоксид (ПЭО)	Неионогенный	$[-CH_2-CH_2-O-]_n$	$1,2 \cdot 10^6$	IV
Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ВПК-402)	Катионный	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \quad \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \quad \\ N^+ \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \right]_n Cl^-$	$3 \cdot 10^5$	III
Полиметиламмоний-этилметакрилат-метилсульфат (Акромидан)	Катионный	$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \quad \quad \\ O=C-O-CH_2-CH_2-N^+CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n CH_3SO_4^-$	$4 \cdot 10^6$	IV
Полиаминоалкиловый эфир метакриловой кислоты (Праестол)	Катионный	$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-CH-CH_2-C- \\ \quad \quad \\ C=O \quad C=O \\ \quad \\ NH_2 \quad CH_3-N^+CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n Cl^-$	$6 \cdot 10^6$	IV



а – ВПК; б – Акромидан; в – Праестол; г - ПЭО
Рис. 2. Зависимость состояния активного ила от начального состояния биоагента и времени аэрации при $C_{СПАВ} = 10 \text{ мг/дм}^3$.

влияния на него СПАВ различной природы, работа проводилась с исходными илами, характерными для стабильных условий функционирования очистных сооружений. Количественная оценка состояния биоценоза активного ила осуществлялась по 5-балльной системе [7, 8].

Результаты и их обсуждение

Биодиагностику исследуемого активного ила проводили при следующих основных показателях сточных вод: ХПК 400-450 мг/дм³; Сфенол 2,2-4,8 мг/дм³; С_{глик} 10-20 мг/дм³; С_{СПАВ} 10-50 мг/дм³ с обязательной оценкой исходного состояния биоагента.

Для получения корректной и достоверной информации микробиологические исследования проводили в 2-3 повторностях.

Результаты микроскопирования обобщены в виде таблиц согласно [2, 4].

Математическая обработка результатов микроскопирования позволила получить зависимости влияния концентраций СПАВ различной природы, а также начального состояния биоагента на его восстановительный потенциал в процессах продленной аэрации сточных вод производств органического синтеза в виде полиномиальной зависимости второго порядка функции множества переменных (рис. 2, табл. 2).

Таблица 2

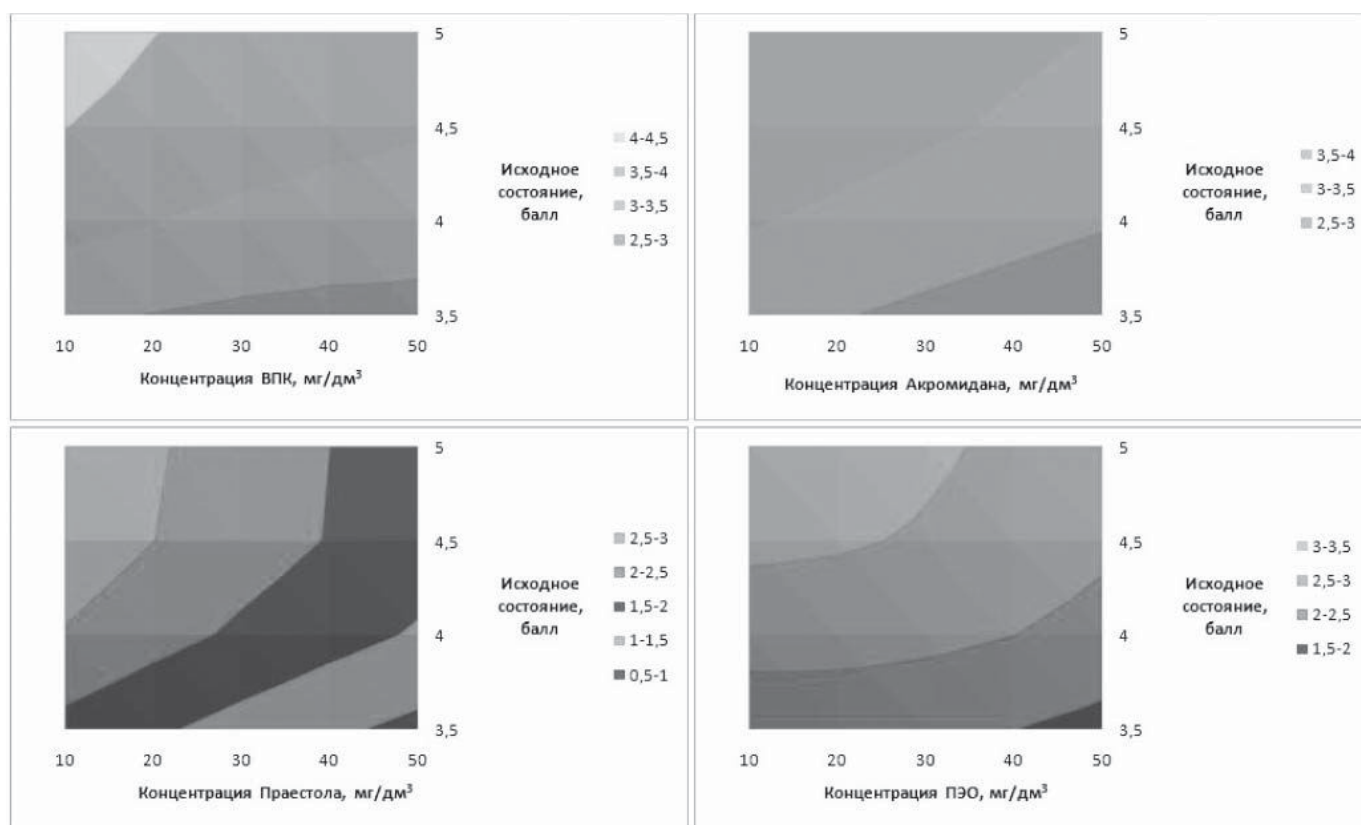
Коэффициенты регрессионного уравнения

Коэффициенты регрессии	ВПК	Акромидан	Праестол	ПЭО
b ₀	-5,51061	-1,21027	-7,47276	-6,08862
b ₁	3,73868	2,25712	5,23863	4,02136
b ₂	-0,06236	-0,22927	-0,50550	-0,27186
b ₃	0,00470	-0,01279	-0,00662	0,02593
b ₁₁	-0,35556	-0,22227	-0,55556	-0,39444
b ₁₂	0,00299	0,00921	0,02167	0,01099
b ₁₃	0,00015	0,00000	0,00010	-0,00026
b ₂₂	0,00438	0,01095	0,01119	0,00843
b ₂₃	-0,00509	0,00000	-0,00223	-0,00518
b ₃₃	-0,00014	0,00004	-0,00100	0,00003

Высокие значения коэффициента детерминации ($R^2 = 88,07\%$, $R^2 = 86,03\%$, $R^2 = 87,43\%$, $R^2 = 87,69\%$, соответственно, для ВПК, Акромидана, Праестола и ПЭО) свидетельствуют о хорошей сходимости экспериментальных и расчетных данных, подтверждающей адекватность полученного уравнения регрессии.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости состояния активного ила от начального

Рис. 3. Зависимость состояния активного ила от начального состояния биоагента и ССПАВ после окончания процесса биологической очистки ($\tau = 16$ ч).



состояния биоагента и времени аэрации при постоянной величине третьей переменной и их проекции (в качестве примера).

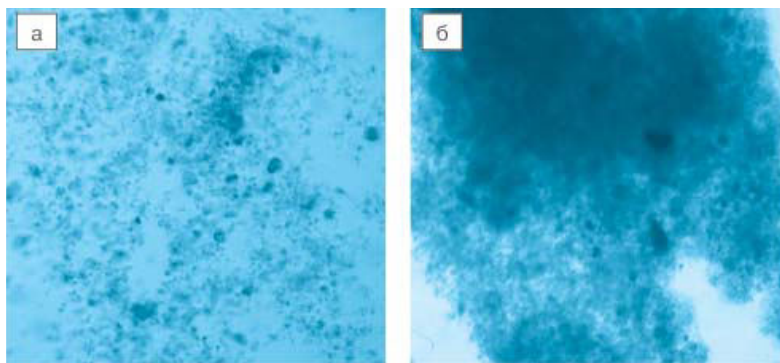
Неионогенный ПЭО. Следует отметить высокую продолжительность ингибирования активной биомассы в присутствии неионогенного СПАВ. Практически при всех исследованных концентрациях, даже при минимальной 10 мг/дм^3 , активный ил полностью не восстанавливался, что выражалось в снижении его количества по окончании процесса биоокисления (16 ч) по сравнению с исходным содержанием.

Увеличение концентрации ПЭО в сточной воде существенно ухудшало состояние смешанной популяции микроорганизмов (рис. 4). На восстановительный потенциал активного ила по окончании процесса биологической очистки сточных вод значительное влияние оказывало его первоначальное состояние (рис. 2 г), что свидетельствует о необходимости проведения длительной регенерации ослабленного активного ила, количественная оценка которого в исходном состоянии лежала в пределах 3–3,5 баллов.

Катионоактивный ВПК. Влияние ВПК на биоценоз активного ила менее разрушительно, по сравнению с неионогенным ПЭО. При допустимых концентрациях СПАВ (до 20 мг/дм^3) и хорошем исходном состоянии биоценоза активного ила (4,5–5 баллов) наблюдалось его полное восстановление по окончании процесса очистки промстоков.

Повышение концентрации ксенобиотика и ухудшение исходного состояния биоагента снижали восстановительный потенциал активного ила, величина которого в большей степени зависела от второго фактора.

Особенностью действия ВПК является невысокая продолжительность ингибирования биоагента в его присутствии. Восстановление биоагента начинается на 7-9 час экспозиции, что характеризуется повышени-



а - Спраестол = 10 мг/дм^3 ; б - Спраестол = 50 мг/дм^3 .

Рис. 5. Состояние активного ила в присутствии полимерного реагента Праестола.

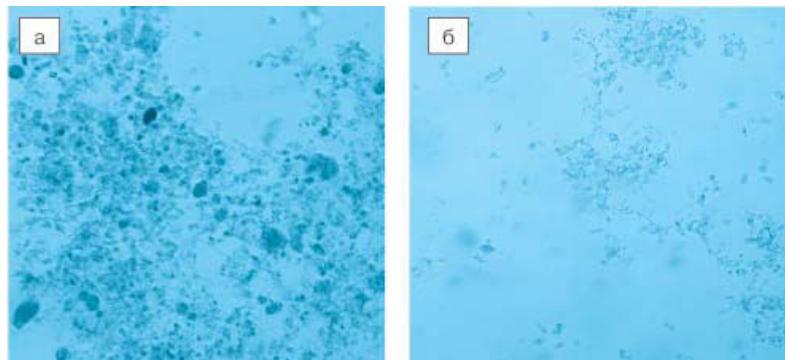
ем количественной оценки его состояния при всех изученных концентрациях.

Катионоактивный Акромидан. По действию на биоценоз активного ила два исследованных образца катионоактивных СПАВ – ВПК и Акромидан – достаточно близки. Однако для последнего характерны менее выраженное ухудшение состояния активного ила в первые 1–2,5 ч аэрации и более высокая продолжительность восстановления свойств активной биомассы (рис. 2 б).

Вероятно, это связано с более высокой молекулярной массой Акромидана, что требует увеличения продолжительности аэрации для биоразложения СПАВ экзополимерами и его биоокисления в целом. Токсичность ВПК (III класс токсичности) и молекулярная масса, на порядок меньшая в сравнении с Акромиданом, обуславливают резкое ухудшение состояния биоагента сразу после смешения иловой суспензии со сточной водой, содержащей данный СПАВ (рис. 2 а).

Катионоактивный Праестол. Действие Праестола более глубокое и разрушительное в сравнении с другими катионоактивными СПАВ. Даже при низких концентрациях Праестола (10 мг/дм^3) не происходит полного восстановления структуры и свойств активной биомассы (рис. 2 в). Очевидно, это связано с сильной агрегацией хлопьев активного ила и последующим нарушением кислородного и метаболического режимов в флокуле (рис. 5). Практически при всех исследованных концентрациях Праестола требуется проведение рекультивационных мероприятий перед подачей рециркулирующего активного ила в узел аэрации.

Наблюдаемое в различной степени негативное воздействие изученных СПАВ связано с их способностью взаимодействовать с липопротеидными комплексами, включая реакции с гидрофобными участками белков и ориентированных липидов вследствие



а – контроль; б – ССПАВ = 50 мг/дм^3

Рис. 4. Дефлокуляция хлопьев активного ила при добавлении в иловую смесь неионогенного СПАВ.

адсорбции и проникновения внутрь пористой клеточной стенки, в результате чего мембраны перестают быть барьером проницаемости. Это приводит к выходу из клеток в среду низкомолекулярных метаболитов и разрушению внутриклеточных биополимеров [9].

Заключение

Обобщение вышеизложенного подтверждает перспективность биоматематического подхода при диагностике состояния активного ила в процессе биологической очистки сточных вод нефтехимического комплекса. Его реализация дает возможность получить управляющую программу, которая может служить практическим руководством действий персонала при изменении условий функционирования очистных сооружений, т. к. позволяет оценить состояние активного ила в процессе водоочистки и его восстановительный потенциал, и тем самым прогнозировать эффективность биоочистки сточных вод.

Литература

1. Жмур Н.С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Луч, 1997. 172 с.
2. Балымова Е.С. Биомониторинг активных илов процесса продленной аэрации сточных вод / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина,

Ключевые слова:

биодиагностика, активный ил, синтетические поверхностно-активные вещества, уравнение регрессии

Р.К. Закиров // Вода: химия и экология. 2010. № 9. С. 29-34.

3. Методическое руководство по гидробиологическому контролю за работой сооружений биологической очистки сточных вод. М.: Минводхоз СССР, 1987. 110 с.

4. Балымова Е.С. Влияние фенола на биоценоз низконагружаемых активных илов / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 339-347.

5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

6. Закиров Р.К. Обогащение среды рост стимулирующими веществами при ультразвуковой обработке промышленных илов / Р.К. Закиров, Е.В. Пронина, Ф.Ю. Ахмадуллина, Д.Г. Победимский // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 5. С. 319-326.

7. Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации. Изд.3-е, перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1977. 299 с.

8. Беляева М.А. К характеристике биоценозов активного ила в высоконагружаемых аэротенках и аэротенках с длительным периодом аэрации / М.А. Беляева, Л.И. Гюнтер // Научные труды высшей школы. 1969. № 7. С. 98-103.

9. Ставская С.С. Взаимодействие ПАВ с организмами в водной среде / С.С. Ставская // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, № 3. С. 265-269.



E.S. Balymova, F.Yu. Akhmadullina, R.K. Zakirov

IMPLEMENTATION OF BIO-MATHEMATICAL APPROACH TO ACTIVATED SLUDGE BIOCOENOSIS RAPID ANALYSIS IN EXTENDED WASTEWATER AERATION PROCESSES APPLIED AT PETROCHEMICAL COMPLEX

Data on synthetic surfactant influence on activated sludge biocoenosis in extended wastewater aeration processes of petrochemical complex with the following mathematical calculation have

been presented. The resulting regression equation can adequately describe the influence of different surfactant concentrations on a mixed population of microorganisms according to its original state and

assess the recovery potential of biological agents.

Key words: biodiagnostics, activated sludge, synthetic surface-active substances, regression equation

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ **НА ГИДРОБИОНТОВ**

Рассмотрены биохимические аспекты ответа защитных систем организма на действие ксенобиотиков. Показана возможность использования комплекса молекулярных маркеров - показателей антиоксидантной системы, перекисного окисления липидов и активности фермента первой фазы биотрансформации ксенобиотиков для изучения биологических эффектов у рыб, вызываемых стойкими органическими загрязнителями.

Введение

Сложившийся способ организации хозяйственной деятельности человека неизбежно сопряжён с загрязнением водной среды. Масштабы антропогенного загрязнения обуславливают необходимость своевременных научно обоснованных оценок его последствий.

На сегодняшний день в экологических исследованиях состояния водных объектов оценка биологических эффектов проводится с применением различных подходов. В последние годы в целях биомониторинга наряду с классическими методами водной токсикологии в большей мере начали применяться экспресс-методы, основанные на анализе тонких биохимических изменений, происходящих в организме при появлении источника неблагоприятного воздействия. Биохимические показатели (молекулярные маркеры) являются сигналами возникновения угрозы развития патологических процессов и могут использоваться для своевременного выявления повреждающего действия факторов среды на биоту. Биомаркеры свидетельствуют о действии токсиканта на организм даже в сублетальных концентрациях [1, 2].

А.А. Морозов*,
младший научный
сотрудник
лаборатории
физиологии
и токсикологии
водных животных,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
РАН
(ИБВВ РАН)



Цель данной работы – обобщение информации о применении комплекса биохимических показателей в качестве биомаркеров присутствия стойких органических загрязнителей (СОЗ) в среде обитания рыб. Комплекс включает уровень активности компонентов антиоксидантной системы, фермента первой фазы биотрансформации ксенобиотиков, содержание продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в органах рыб.

Результаты и их обсуждение

Биохимические механизмы токсического действия и метаболизм ксенобиотиков СОЗ водных объектов в большинстве своём представлены липофильными ксенобиотиками. В связи с этим они способны легко проникать через клеточные мембраны жабр, кожи, органов пищеварительной системы, что обуславливает их высокую биодоступность для рыб. Последующая судьба

* Адрес для корреспонденции: aleksey.a.morozov@gmail.com

и биологические эффекты чужеродных соединений в значительной степени зависят от возможности их включения в процесс биотрансформации. Биотрансформация липофильных соединений состоит из двух фаз. В первой фазе, оксидативной, главная роль принадлежит оксигеназным системам, которые, окисляя гидрофобные молекулы ксенобиотика, увеличивают его водорастворимость. Во второй фазе продукты оксигеназных реакций конъюгируют с различными водорастворимыми эндогенными соединениями посредством трансфераз (и некоторых других групп ферментов) и удаляются экскреторными органами [3].

Универсальной оксигеназой, обнаруженной у представителей животного, растительного и бактериального миров, является цитохром P450 [4]. В рамках проблемы поступления СОЗ в водные экосистемы для оценки биологических эффектов удобно использовать уровень активности фермента-монооксигеназы – этоксирезорифин-О-диэтилазы (ЭРОД, КФ 1.14.14.1), который относится к подсемейству CYP1A-содержащих оксигеназ (цитохром P450 семейство 1 подсемейство А). Попадая в организм рыб, ксенобиотики вызывают индукцию CYP1A, которая проявляется в повышении активности ЭРОД [5].

В некоторых случаях повышенная ЭРОД-активность может быть единственным свидетельством воздействия быстро метаболизируемых соединений, присутствие которых методы аналитической химии не в состоянии выявить в тканях. ЭРОД-анализ способен указывать на воздействие многокомпонентных химических смесей, что является необходимой характеристикой применяемого в биомониторинге инструмента. Немаловажен тот факт, что ЭРОД-активность свидетельствует о кумулятивном воздействии ксенобиотиков безотносительно к тому, приводят они к токсическому процессу, или нет [6].

Ксенобиотики вызывают индукцию ферментов-трансформаторов, активируя транскрипцию генов. Обычно ксенобиотик считают индуктором, если он активирует ядерный рецептор, тем самым вызывая увеличение экспрессии генов-мишеней этого рецептора. В неактивированном состоянии арил-углеводородный рецептор (AhR) находится в цитоплазме, в комплексе с димером БТШ 90, кошапероном p23, иммунофилин-подобным белком, называемым белком, взаимодействующим с AhR (AIP, известный также как ARA9 или XAP2). Во время активации этого комплекса лигандом Ah-рецептор отделяется и перемещается к ядру, где образует гетеромер с AhR-ядерным переносчиком (ARNT). AhR-ARNT гетеродимеры связы-

В.В. Юрченко,
младший научный
сотрудник
лаборатории
физиологии
и токсикологии
водных животных,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
РАН
(ИБВВ РАН)

ваются с ДНК-последовательностями в 5'-регуляторных областях генов-мишеней и взаимодействуют с различными коактиваторами, корепрессорами, и (или) основными факторами транскрипции, определяя таким образом скорость транскрипции генов. Последовательности ДНК, которые связываются с AhR-ARNT, называют элементами, способными реагировать с ксенобиотиками [7].

Усиление функционирования монооксигеназной системы, обусловленное воздействием СОЗ, сопровождается генерацией активных кислородных метаболитов: O_2^- , H_2O_2 , органических перекисей [8, 9], что, в свою очередь, приводит к гиперфункции свободных радикалов и, как следствие, к ослаблению защитных систем организма. В таких условиях происходит активация процессов ПОЛ в тканях гидробионтов [9-11]. Состояние клетки, возникающее в результате повышения содержания активных кислородных метаболитов, получило название окислительного стресса. Одним из показателей окислительного стресса и наличия активных кислородных метаболитов в клетке служит усиление процессов накопления продуктов ПОЛ, в частности, малонового диальдегида. Активация ПОЛ и накопление его продуктов может привести к увеличению вязкости биомембран, росту полярности микроокружения, истончению мембран – сокращению их гидрофобного объема, увеличению поверхностного отрицательного заряда, повышению проницаемости для ионов [12]. Эти нарушения структурных свойств мембран приводят к нарушениям их функциональных свойств, а также окислительной модификации макромолекул (белков, ДНК, РНК).



В условиях токсического действия ксенобиотиков данные процессы рассматриваются как ведущие патогенетические механизмы [9].

В процессе эволюции для защиты клеток от активных кислородных метаболитов у гидробионтов выработалась сложная многоуровневая антиоксидантная система – система ферментативных и неферментативных антиоксидантов. Ферментативное звено включает супероксиддисмутазу (СОД, КФ 1.15.1.1), катализирующую реакцию дисмутации O_2^- в перекись водорода, каталазу (КФ 1.11.1.6), разлагающую H_2O_2 , глутатион-зависимые пероксидазы (ГПО, КФ 1.11.1.9) и трансферазы (GST, КФ 2.5.1.18), удаляющие гидроперекиси. Ферментативные антиоксиданты характеризуются высокой специфичностью действия, направленного против определенных форм активных кислородных метаболитов, специфичностью клеточной и органной локализации, специфичностью использования металлов в качестве катализаторов [13]. Следует отметить, что каталаза обладает бифункциональной активностью, поскольку может разлагать перекись водорода до воды и кислорода (каталазная реакция) и способна катализировать реакции окисления перекисью водорода разнообразных эндогенных и экзогенных субстратов (пероксидазное действие). Каталазная активность преобладает при высоких концентрациях H_2O_2 , пероксидазное действие регистрируется при низких уровнях перекиси в клетках [13-15].

Важную роль в защите организма от активных кислородных метаболитов играют низкомолекулярные антиоксиданты, особое место среди которых занимает глутатион [15]. Основной антиоксидантный эффект этого трипептида реализуется посредством

его участия в работе ферментативных антиоксидантов - будучи субстратом для ГПО и GST глутатион выступает донором атомов водорода для H_2O_2 и липидных перекисей. Также отмечено, что глутатион, конкурируя с СОД, может неэнзиматически взаимодействовать с супероксидным анионом и другими активными кислородными метаболитами [13].

Возможности антиоксидантной системы определяют устойчивость организма к действию экстремальных факторов среды, в том числе к загрязнению СОЗ [9]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что недостаток в организме тех или иных антиоксидантов приводит к интенсификации окислительных процессов в липидах и к появлению в них продуктов окисления в большем количестве, чем в норме. Механизмы антиоксидантной защиты и процессы ПОЛ при действии многих органических загрязнителей хорошо изучены у водных организмов [11,16-20].

Стойкие органические загрязнители водной среды

Большинство известных ксенобиотиков реализуют своё токсическое действие через механизмы ПОЛ [11]. Биомаркер присутствия чужеродных органических соединений должен реагировать только на их действие, большинство же биохимических показателей не соответствуют этому критерию. Так, например, баланс ПОЛ и антиоксидантной системы у рыб зависит от липидного состава тканей и их метаболической активности, а также от сезона, питания, возраста, жизненного цикла и естественной подвижности рыб [21]. Однако, учитывая влияние внутренних физиологических флуктуаций и действие



естественных абиотических факторов, с большой долей вероятности можно делать выводы о присутствии СОЗ в водоёме и влиянии их на гидробионтов по активности некоторых компонентов антиоксидантной и монооксигеназной систем и содержанию продуктов ПОЛ.

Индукторами рассматриваемого комплекса биохимических показателей являются несколько классов химических соединений. Полихлорированные дибензо-п-диоксины и полихлорированные дибензофураны – планарные хлорированные углеводороды, которые широко распространены в окружающей среде. Эти два класса представлены 75 и 135 конгенерами, соответственно. Наиболее токсичное соединение в этой группе – 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин. Следующая приоритетная группа ксенобиотиков – полихлорированные бифенилы (ПХБ), представленные 209 конгенерами. Снятые с производства во многих странах, они и по сей день циркулируют в природной среде благодаря своей устойчивости и способности к биоаккумуляции. Сильными индукторами среди конгенов являются ПХБ 77 (3,3', 4,4'-тетрахлоробифенил), ПХБ 126 (3,3',4,4', 5-пентахлоробифенил), ПХБ 169 (3,3',4,4', 5,5'-гексахлоробифенил). Полибромированные бифенилы и полихлорированные терфенилы являются структурными гомологами ПХБ и также представляют опасность для гидробионтов. Существенную долю поступающих в водоемы поллютантов составляют хлорорганические пестициды и полиароматические углеводороды (ПАУ). Несмотря на то, что существуют естественные источники поступления ПАУ в среду, загрязнение ими водных экосистем происходит, в основном, по вине человека [6].

Ключевые слова:
молекулярные
маркеры,
стойкие органические
загрязнители,
рыбы

Особенности применения биомаркерного подхода в экологическом мониторинге

Приблизиться к пониманию степени воздействия загрязнения на экосистему можно с помощью изучения резидентных популяций. Необходимо задуматься о выборе вида-индикатора. В качестве критерия может быть использована «экологическая» и (или) экономическая значимость вида в регионе исследования [22]. Выбранный вид должен удовлетворять одному из следующих условий: а) быть обильным в исследуемой и контрольной областях, б) быть легко адаптируемым к лабораторным условиям для проведения экспериментов с целью выявления базовых активностей биохимических показателей [23].

Водные объекты подвергаются загрязнению сложными смесями ксенобиотиков, как индукторами, так и ингибиторами маркерных структур, вследствие чего ответную реакцию организма трудно расшифровать. Одного биомаркера недостаточно для того, чтобы оценить тонкие сублетальные эффекты загрязнителей. Решением проблемы видится использование комплекса показателей [24, 25].

При выявлении биологических эффектов у рыб следует учитывать, что рассматриваемые биохимические показатели являются очень нестабильными и чувствительными к манипуляционным процедурам. Существует ряд приёмов для минимизации ошибок в полученных результатах. Важно быстро обрабатывать пойманную рыбу, так как стресс запускает выброс глюкокортикоидов (например, кортизола), что повышает уровни ЭРОД [26] и стимулирует ПОЛ, увеличивая содержание его продуктов. Органы от живой рыбы следует помещать в жидкий





азот ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) для хранения до аналитической процедуры. Приготовление гомогената ткани необходимо осуществлять в ледяном буфере и на льду.

Использование набора биомаркеров позволяет с большой вероятностью выявлять загрязняющие агенты и их соотношение в естественных экосистемах по силе ответной реакции организма, что позволяет проводить дорогостоящие химические анализы компонентов среды более целенаправленно [25].

Заключение

Таким образом, комплекс показателей, таких как активность компонентов антиоксидантной системы, ЭРОД, содержание продуктов ПОЛ в органах рыб можно успешно использовать в качестве индикатора присутствия СОЗ в среде их обитания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-04-01168-а.

Литература

1. Лукьянова О.Н. Молекулярные биомаркеры. Владивосток: ДВГАЭУ, 2001. 196 с.
2. Довженко Н.В. Реакция антиоксидантной системы двустворчатых моллюсков на воздействие повреждающих факторов среды // Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ДВГУ МОН РФ, 2006. 23 с.
3. Di Giulio R.T. Biochemical mechanisms: metabolism, adaptation, and toxicity / Di Giulio R.T., Benson W.H., Sanders B.M., Van Veld P.A. // Rand G.M. (ed.) Fundamentals of aquatic toxicology. Effects, environmental fate,

and risk assessment. Washington: Taylor & Francis, 1995. Ch. 17. P. 523–561.

4. Арчаков А.И. Оксигеназы биологических мембран. М.: Наука, 1983. 56 с.
5. Sarasquete C. Cytochrome P4501A (CYP1A) in teleostean fishes. A review of immunohistochemical studies / Sarasquete C., Segner H. // The Science of the Total Environment. 2000. V. 247. № 2–3. P. 313–332.
6. Whyte J.J. Ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD) Activity in Fish as a Biomarker of Chemical Exposure / Whyte J.J., Jung R.E., Schmitt C.J., Tillitt D.E. // Critical Reviews in Toxicology. 2000. V. 30. Is. 4. P. 347–570.
7. Ripp S.L. Induction of Drug-Metabolizing Enzymes: Contrasting Roles in Detoxification and Bioactivation of Drugs and Xenobiotics // Elfarra A.A. (ed.) Advances in Bioactivation Research. 2008. P. 69–102.
8. Ляхович В.В. Активированные кислородные метаболиты в монооксигеназных реакциях / В.В. Ляхович, В.А. Вавилин, Н.К. Зенков, Е.Б. Меньщикова // Бюллетень СО РАМН. 2005. № 4 (118). С. 7-12.
9. Левина И.Л. Экологические аспекты токсичности азоловых пестицидов для гидробионтов / И.Л. Левина, Д.В. Москвичев, О.А. Зинчук Ростов-на-Дону: Медиа-полис, 2007. 180 с.
10. Саприн А.Н. Окислительный стресс и его роль в механизмах апоптоза и развития патологических процессов / А.Н. Саприн, Е.В. Калинина // Успехи биологической химии. 1999. Т. 39. С. 289-326.
11. Di Giulio R.T. Reactive oxygen species and oxidative stress / Di Giulio R.T., Hinton D.E. // In: Di Giulio R.T., Hinton D.E. The toxicology of fishes. CRC Press: Taylor & Francis. 2008. Ch. 6. P. 273-324.
12. Владимиров Ю.А. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / Ю.А. Владимиров, А.И. Арчаков М.: Наука, 1972. 242 с.
13. Зенков Н.К. Окислительный стресс: биохимический и патофизиологический аспекты / Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. 343 с.
14. Фридович И. Радикалы кислорода, пероксид водорода и токсичность кислорода // Свободные радикалы в биологии / Под ред. У. Прайора. М.: Мир, 1979. Т. 1, С. 272-314.
15. Кулинский В.И. Биологическая роль глутатиона / В.И. Кулинский, Л.С. Колесниченко // Успехи современной биологии. 1990. Т. 110, № 1. С. 20-33.
16. Руднева И.И. Действие полихлорированных бифенилов на антиоксидантную систему и перекисное окисление липидов в гона-

- дах черноморской султанки *Mullus Barbatulus Ponticus* / И.И. Руднева, Н.В. Жерко // Биология моря. 1999. Т. 25, № 3. С. 239-242.
17. Sole M. Vitellogenin induction and other biochemical responses in carp, *Cyprinus carpio*, after experimental injection with 17 α -ethynylestradiol / Sole M., Porte C., Barcelo D. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2000. № 38. P. 494-500.
18. Hamed R.R. Glutathione related enzyme levels of freshwater fish as bioindicators of pollution / Hamed R.R., Farid N.M., Elowa Sh.E., Abdalla A.-M. // The Environmentalist. 2003. № 23. P. 313-322
19. Elia A.C. Polychlorinated biphenyls and antioxidant enzymes in liver of *Cyprinus carpio* from Lake Trasimeno / Elia A.C., Galarini R., Dörr A.J.M., Carnevali O., Fioroni L., Taticchi M.I. // Italian Journal of Zoology. 2005. V. 72. P. 1-7.
20. Srivastava A. Stereospecificity in the cytotoxic action of hexachlorocyclohexane isomers / Srivastava A., Shivanandappa T. // Chemico-Biological Interactions. 2010. № 183. P. 34-39.
21. Руднева И.И. Эколого-физиологические особенности антиоксидантной системы рыб и процессов перекисного окисления липидов // Успехи современной биологии. 2003. Т. 123, № 4. С. 391-400.
22. Hallare A.V. The versatile, changing, and advancing roles of fish in sediment toxicity assessment - a review / Hallare A.V., Seiler T.-B., Hollert H. // Journal of Soils and Sediments. 2011. Vol. 11. P. 141-173.
23. Piña B. Biological effects of chemical pollution in feral fish and shellfish populations from Ebro River: from molecular to individual level responses / Piña B., Raldúa D., Barata C., Faria M., Navarro A., Damasio J., Olivares A., Quirós L., Pelayo S., Casado M. // The Handbook of Environmental Chemistry. 2011. V. 13. P. 275-293.
24. Giesy J.P. Freshwater sediment toxicity bioassessment-rationale for species selection and test design / Giesy J.P., Hoke R.A. // J Great Lakes. 1989. V. 15. P. 539-569.
25. Mdegela R.H. Assessment of pollution in sewage pond using biomarker responses in wild African sharptooth catfish (*Clarias gariepinus*) in Tanzania / Mdegela R.H., Braathen M., Mosha R.D., Skaare J.U., Sandvik M. // Ecotoxicology. 2010. V. 19. P. 722-734.
26. Devaux A. Glucocorticoid-mediated potentiation of P450 induction in primary culture of rainbow trout hepatocytes / Devaux A., Pesonen M., Monod G., Andersson T. // Biochemistry and Pharmacology. 1992. V. 43. P. 898-901.



A.A. Morozov, V.V. Yurchenko

BIOCHEMICAL MARKERS FOR ASSESSMENT OF ORGANIC POLLUTANT IMPACT ON HYDROCOLE

Biochemical aspects of organism protective systems respond to xenobiotics have been investigated. The possibility of using a complex of molecular markers (indicators

of the antioxidant system, lipid peroxidation and enzyme activity of the first phase biotransformation of xenobiotics) for the study of fish biological effects caused by

persistent organic pollutants has been presented.

Key words: molecular markers, persistent organic pollutants, fish

Изучение сорбции тяжелых металлов в присутствии конкурирующих ионов на трех ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ И ВОЛОКНИСТОМ ИОНООБМЕННОМ МАТЕРИАЛЕ **В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Исследовано конкурентное связывание ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} на ионообменных смолах (карбоксильной D113, иминодиацетатных D463 и TP207) и на хелатном волокнистом ионообменном материале Аквален-2. Получены ряды селективности для исследуемых материалов. Рассчитаны конкурентные константы связывания и константы скорости адсорбции. Установлено, что Аквален-2 имеет наилучшую кинетику сорбции и сродство к ионам Pb^{2+} и Cd^{2+} по сравнению с традиционными ионообменными материалами. Материал TP207 показал высокое сродство к ионам Cu^{2+} .

Введение

Проблема очистки питьевой воды и промышленных стоков от тяжелых металлов – одна из важнейших проблем современного общества [1, 2]. В настоящее время существует большое количество коммерчески доступных ионообменных материалов [1, 3]. Природа этих сорбентов различна – от классических ионообменных смол [4-6] или сорбционных волокон [7-9] до природных или искусственных минералов, обладающих ионообменными свойствами [10, 11]. Существует множество классификаций ионообменных материалов. Исходя из природы функциональных групп, катионообменные материалы можно разделить на четыре основных типа:

- 1) сильнокислотные с сульфо- или фосфатными группами [1, 3, 5];
- 2) слабокислотные с карбоксильными группами [6, 12, 13];

- 3) комплексообразующие, содержащие два типа групп (кислотные и азотсодержащие, например, иминодиацетатные) [14-16];
- 4) специфические сорбенты, например, золы и различные биологические объекты, содержащие белковые и полисахаридные остатки [17-19].

Тяжелые металлы – одни из самых опасных загрязнителей окружающей среды, поэтому максимально полное их удаление из воды является важной задачей водоочистки [2]. Классический способ применения ионообменных смол – ионный обмен с периодической регенерацией ионообменной емкости материала для его повторного использования. Однако многочисленные варианты использования ионообменных материалов допускают лишь однократное применение, например, в пищевой промышленности или в бытовой водоочистке [1, 13]. Кроме того, часто существует необходимость полного удаления ионов тяжелых металлов без изменения начального солесодержания, уровень которого обычно значительно превышает содержание подлежащих удалению ионов. [20]. Это возможно лишь в том случае, если используется ионообменный материал с высоким сродством к удаляемому тяжелому металлу. Помимо этого, время контакта воды с ионообменным материалом в условиях применения в проточных устройствах для водоочистки очень мало, что накладывает жесткие ограничения на кинетику сорбции [21].

Обозначения

α , β , γ – константы в изотермах сорбции Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона;

Д.В. Байгозин*,
химик-исследователь,
ООО «Аквафор»

Ю.А. Ситникова,
химик-исследователь,
ООО «Аквафор»

А.Г. Митилинеос,
заместитель
начальника
химического отдела,
ООО «Аквафор»

* Адрес для корреспонденции: denis.baygozin@aquaphor.ru

η – константа модифицированной изотермы сорбции Лэнгмюра.

$c_{0,i}$ – начальная концентрация иона тяжелого металла (i) (мг-экв/л);

$c_{eq,i}$ – равновесная концентрация иона тяжелого металла (i) (мг-экв/л);

$c_{eq,j}$ – равновесная концентрация иона тяжелого металла в конкурентных условиях (мг-экв/л);

k_1 – константа скорости прямой реакции (c^{-1});

k_{-1} – константа скорости обратной реакции (c^{-1});

$K_{(F, EL, L, R, i)}$ – равновесная константа сорбции тяжелого металла (i) (в изотерме Фрейндлиха (F), в расширенной изотерме Лэнгмюра (EL), в изотерме Лэнгмюра (L), в изотерме Редлиха-Петерсона (R)) (л/мг-экв);

K_j – равновесная константа сорбции в конкурентных условиях (л/мг-экв);

$x_{eq,i}$ – количество ионов тяжелого металла (i), адсорбированное единицей массы ионообменного материала в равновесных условиях (мг-экв/г);

$x_{max,i}$ – максимальное количество ионов тяжелого металла (i), адсорбированное единицей массы в конкурентных условиях (мг-экв/г); x_{∞} – общее количество ионов тяжелого металла, адсорбированное единицей массы сорбента при насыщении (мг-экв/г).

Материалы и методы исследования

В работе использованы следующие материалы: хелатное ионообменное волокно Аквален-2 (ООО «Кеметсорб», Ивановская обл., Россия), слабокислотная карбоксильная ионообменная смола D113, иминодиацетатная ионообменная смола D463 (Taiyuan LTI Corp., Китай), иминодиацетат-

ная ионообменная смола Lewatit TP207 (Lanxess Corp., Германия).

Аквален-2 относится к классу полиамфолитов на основе модифицированного полиакрилонитрила [22]. Он получен сочетанием методов мягкого щелочного гидролиза и термоокислительной деструкции полиакрилонитрильного волокна в присутствии алкилгидразинов и содержит карбоксильные и азотсодержащие ионообменные группы $R=NH$, $R-N=R'$ [23, 24]. Соотношение кислотных и основных групп было измерено по методу [25] в комбинации с [26] и составляет ~10:1 (табл. 1).

D113 – макропористая ионообменная смола на основе сшитого дивинилбензолом (ДВБ) полиакрилата (степень сшивки 5 %) с карбоксильными группами. D463 и TP207 представляет собой макропористую хелатную смолу на основе сополимера полистирола и дивинилбензола (6 и 7 % ДВБ, соответственно) с иминодиацетатными группами.

Для проведения экспериментов выбраны смешанные ионные формы материалов, получаемые при промывке хлоридом натрия в дистиллированной воде и, впоследствии, дистиллированной водой (см. ниже).

Физические и химические свойства исследуемых ионообменных материалов представлены в табл. 1.

Для приготовления растворов использовались реактивы качества не ниже ч.д.а. и бидистиллированная вода. Необходимый pH $4,00 \pm 0,25$ получали добавлением 1 н. раствора азотной кислоты. Данный диапазон величины pH раствора был выбран вследствие того, что при $pH < 4$ затруднен ионный обмен слабокислотных катионитов, а при более высоких значениях pH появляется вероятность седиментации основных солей тяжелых металлов.

Таблица 1

Физические и химические свойства материалов

Материал	Аквален-2	D113	D463	TP207
Функциональные группы	карбоксильные и азотсодержащие (рис. 1)	карбоксильные	иминодиацетатные	иминодиацетатные
Матрица	полиакрилонитрил	полиакрилат-дивинилбензол	стирол-дивинилбензол	стирол-дивинилбензол
Структура	гелевая	макропористая	макропористая	макропористая
Ионная форма	Na^+ / H^+	H^+ / Na^+	Na^+ / H^+	Na^+ / H^+
Форма	волокнистая	сферические гранулы	сферические гранулы	сферические гранулы
Размер частицы	$d = 0,02$ мм, $l = 3-4$ мм	$d = 0,2-0,7$ мм	$d = 0,3-0,5$ мм	$d = 0,3-0,5$ мм
Обменная емкость (H^+ / OH^-)	2,4 мг-экв/г (0,23 мг-экв/г по H^+ и 2,2 мг-экв/г по OH^-)	11,8 мг-экв/г	7,11 мг-экв/г	3,06 мг-экв/г
Рабочий диапазон pH	3–12	0–14	1–12	0–14

Оборудование

Для измерения концентраций ионов металлов применялся атомно-абсорбционный спектрометр Shimadzu®. Измерения pH проводились с использованием pH-метра Metrohm®. Для отделения образцов от раствора использовались нейлоновые фильтры Supelco® 13 мм x 0,45 мкм.

Методика работы

Перед проведением эксперимента ионообменные смолы (D463 и TP207) промывали раствором хлорида натрия (10 г/л), а затем дистиллированной водой до нейтральной величины pH смыва.

Статические сорбционные эксперименты

Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов на ионообменных материалах проводили в закрытых полипропиленовых конических колбах объемом 250 мл. 1,00 г сорбента (в пересчете на сухой вес), заливали 100 мл раствора исследуемого иона (5 ммоль/л) или смеси, содержащей равное количество ионов каждого металла (0,1, 1, 10, 50 и 100 мг-экв/л), при pH 4.00 ± 0.25 и перемешивали на перемешивающем устройстве (180 об/мин) при 25 °С в течение суток. Затем раствор отфильтровывали с помощью мембранного фильтра. Концентрацию ионов металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в полученном фильтрате измеряли методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Кинетические сорбционные эксперименты

Кинетические эксперименты проводили в аналогичных условиях с начальной концентрацией ионов 10 мг-экв/л. Через определенные интервалы времени отбирали аликвоты, фильтровали с помощью мембранных фильтров и определяли содержание ионов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в полученном фильтрате методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Результаты и их обсуждение

Изотермы сорбции в условиях конкуренции

Существует множество различных моделей математического описания адсорбции ионов тяжелых металлов на ионообменных материалах. Для расчета равновесных параметров адсорбции используются эмпирические уравнения изотерм сорбции. В случае однокомпонентных систем применяют изотермы Лэнгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона [13, 27, 28]. В случае конкурентной адсорбции применяются модифици-

рованное уравнение изотермы Лэнгмюра, расширенное уравнение изотермы Лэнгмюра и расширенное уравнение изотермы Фрейндлиха.

Показано [29], что расширенное уравнение изотермы Лэнгмюра хорошо коррелирует с экспериментальными данными в случае конкурентной адсорбции тяжелых металлов, поэтому в своей работе для расчетов параметров адсорбции мы использовали уравнение (1):

$$x_{eq,i} = \frac{x_{\infty} K_{EL,i} c_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{EL,j} c_{eq,j}} \quad (1)$$

В случае конкуренции ионов пяти тяжелых металлов это уравнение превращается в уравнение (2):

$$x_{eq,i} = \frac{x_{\infty} \cdot K_i \cdot c_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^5 K_j \cdot c_{eq,j}} \quad (2)$$

Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов в конкурентных условиях представлены на *рис. 1*.

При низких начальных концентрациях все ионообменные материалы связывают ионы тяжелых металлов практически одинаково хорошо (более 99 %). Однако при насыщении сорбента происходит вытеснение ионов металлов с наименьшим сродством к данному ионообменному материалу. Таким образом, в случае Аквалена-2, D113 и D463 ионы Pb^{2+} вытесняют ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , а в случае TP207 ионы Pb^{2+} и Cu^{2+} вытесняют ионы Ni^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} .

С использованием уравнения (2) были рассчитаны относительные константы конкурентной адсорбции. Результаты представлены в *табл. 2*.

Используя эти константы можно построить ряды селективности ионов тяжелых металлов для каждого ионообменного материала: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ для Аквалена-2; $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ для D113 и D463; $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ для TP207.

Таким образом, наиболее эффективным сорбентом для удаления ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} является Аквален-2, для удаления ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} - TP207, а для удаления ионов Zn^{2+} - D463. Все изученные ионообменные материалы имеют наибольшее сродство к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Различие в селективности ионообменных материалов объясняется различной приро-

Таблица 2

Конкуренентные константы адсорбции ионов металлов

Ионит\K _i	K _{Cu} (л/мг- экв)	K _{Pb} (л/мг- экв)	K _{Cd} (л/мг- экв)	K _{Ni} (л/мг- экв)	K _{Zn} (л/мг- экв)
Аквален-2	1,90	8,05	0,76	0,10	0,31
D113	1,18	5,60	0,11	0,10	0,59
D463	0,95	3,42	0,35	0,06	0,66
TP207	6,77	3,68	0,50	0,25	0,03

дой ионообменных и хелатных групп, а также различием ионных радиусов гидратированных ионов металлов. Ионообменная смола D113 содержит только карбоксильные группы, тогда как другие ионообменные материалы содержат также азотсодержащие комплексообразующие группы [14, 24].

Кинетика конкурентной сорбции

а) Сравнение скоростей связывания ионов тяжелых металлов

Были установлены временные зависимости отношения величин адсорбции ионов тяжелых металлов к полной сорбционной емкости (x/x_{max}). Результаты представлены на рис. 2, 3.

Анализ зависимостей указывает на то, что начальные скорости адсорбции каждого из ионов не зависят от полной емкости материала

ла по данному иону и приблизительно одинаковы. Ионы с низкой константой связывания (Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) динамически вытесняются ионами (Pb²⁺ или Cu²⁺) с более высоким сродством к данному ионообменному материалу.

б) Сравнение кинетики адсорбции на ионообменных материалах

Для сравнения скоростей адсорбции ионов тяжелых металлов ионообменными материалами были установлены временные зависимости величины суммарной адсорбции ионов (x_{sum}) (рис. 4).

Исходя из линейной формы уравнения кинетики адсорбции (3) [30] можно рассчитать суммарные константы адсорбции ионов тяжелых металлов на ионообменных материалах:

$$\ln(1 - \frac{x}{x_{eq}}) = -(k_1 + k_{-1})t \quad (3)$$

Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Суммарные константы адсорбции на материалах

	$\beta = k+k'$
Аквален-2	4,76·10 ⁻⁰³
D113	1,32·10 ⁻⁰³
D463	1,27·10 ⁻⁰³
TP207	1,40·10 ⁻⁰³

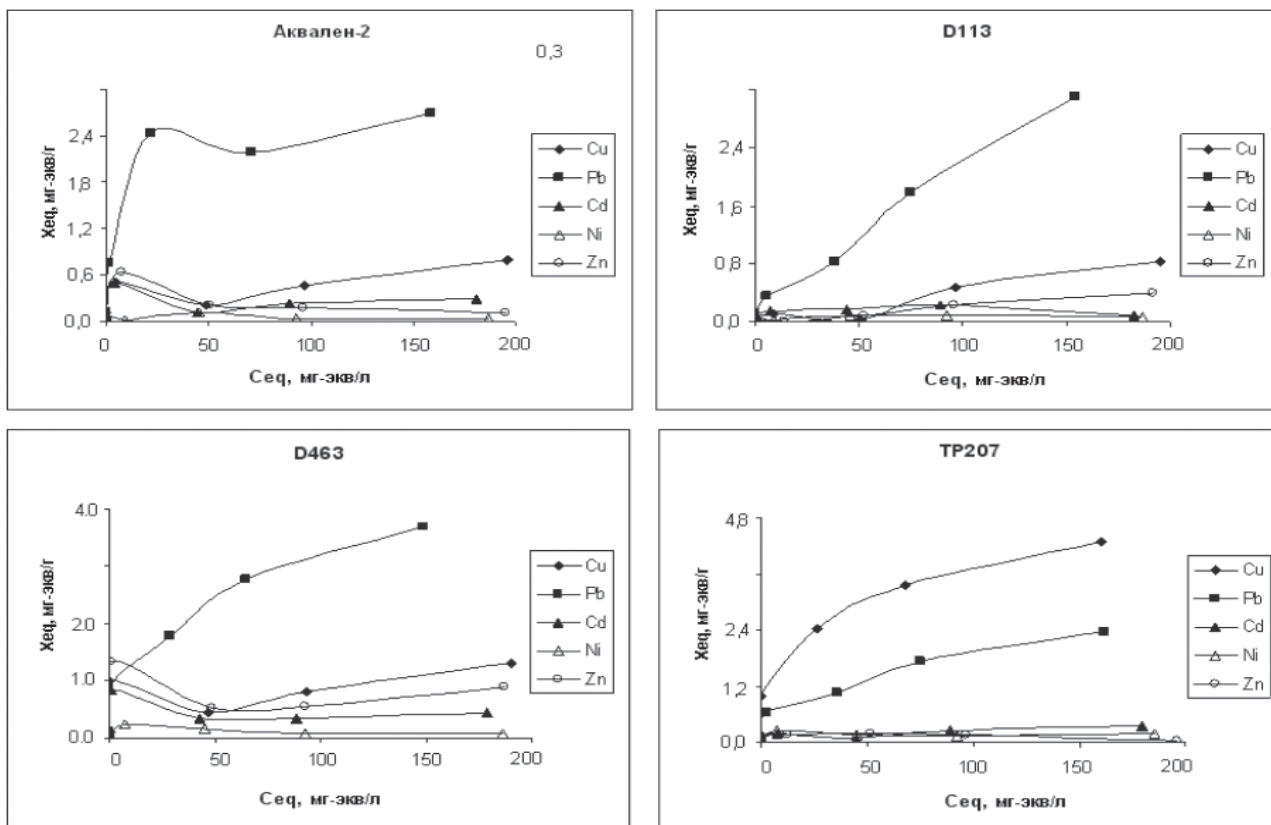


Рис. 1. Конкуренентные изотермы адсорбции.

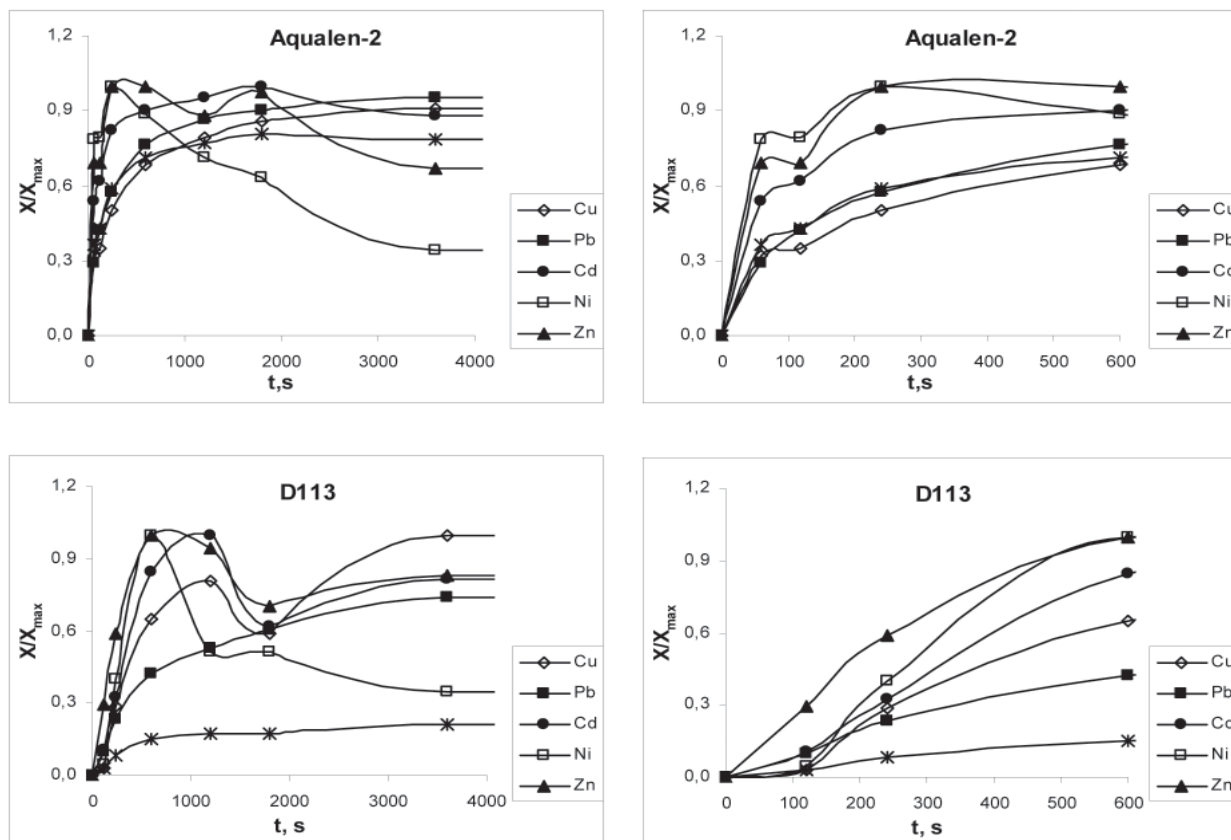


Рис. 2. Временная зависимость отношения величины адсорбции ионов к полной сорбционной емкости (x/x_{max}).

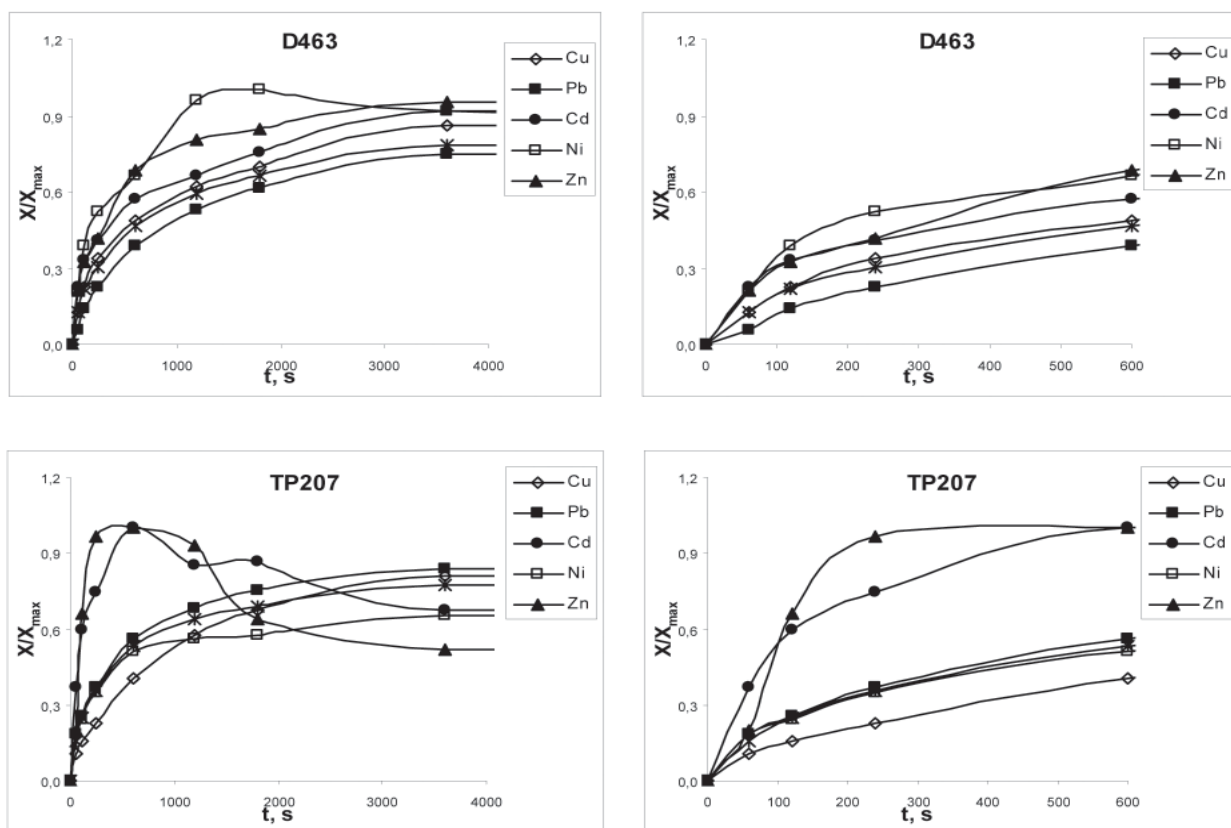


Рис. 3. Временная зависимость отношения величины адсорбции ионов к полной сорбционной емкости (x/x_{max}).

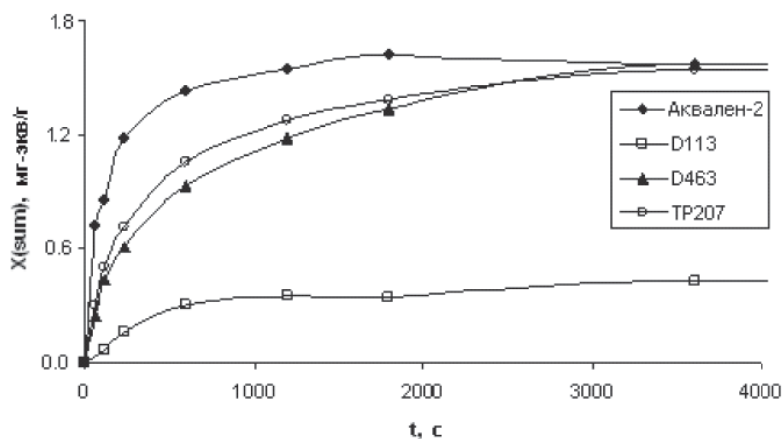


Рис. 4. Временная зависимость суммарной адсорбции ионов.

Аквален-2 продемонстрировал максимальную скорость адсорбции в течение всего эксперимента. Для достижения 90 % удаления металлов материалом потребовалось около 10 мин, в то время как для остальных сорбентов требовалось 60 мин и более. Это можно объяснить различием в площади сорбирующей поверхности гранул ионитов. Удельная поверхность Аквалена-2 превышает аналогичную для классических смол даже несмотря на наличие у последних развитой сети пор; кроме того, в случае Аквалена-2 возможна диффузия через толщу материала.

Заключение

Аквален-2 продемонстрировал наибольшую эффективность при удалении ионов свинца и кадмия, а хелатная смола TP207 – при удалении ионов меди при pH 4. Среди исследованных материалов Аквален-2 показывает наибольшую скорость сорбции ионов тяжелых металлов. Независимо от начальных скоростей адсорбции ионы с низким сродством к иониту (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) замещаются в процессе эксперимента на ионы металлов, имеющих большие константы связывания с данным материалом (Pb^{2+} и Cu^{2+}). Полученные результаты указывают на перспективность применения ионообменного материала TP207 для удаления ионов меди, а Аквалена-2 - для удаления свинца и кадмия при промышленной водоочистке. Хорошая кинетика связывания свидетельствует о возможности использования Аквалена-2 в компактных водоочистителях.

Литература

1. Vaaramaa K. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange Vaaramaa K.; Lehto J. // *Desalination*. 2003, V. 155, P. 157-170.

- World Health Organization, «ACTION IS NEEDED ON CHEMICALS OF MAJOR PUBLIC HEALTH CONCERN» 2010/ p. 1-5
- Dabrowski A. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method / Dabrowski A.; Hubicki Z.; Podkoscielny P.; Robens E. // *Chemosphere*. 2004, V. 56, P. 91-105.
- Pehlivan E. Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 / Pehlivan E.; Altun T // *J. Hazard. Mater.* 2007, V. 140, P. 299-307.
- Juang R.S. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong -acid ion exchange resin / Juang R.S., Lin S.H.; Wang T.Yu. // *Chemosphere*. 2003, V. 53, P. 1221-1228.
- Ivanov V.A.; Gorshkov V.I.; Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V. Influence of temperature on ion-exchange equilibrium accompanied by complex formation in resins / Ivanov V.A.; Gorshkov V.I.; Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V. // *React. Func. Polym.* 1998, V. 38, P. 205-218.
- Liu R.X. Synthesis and characterization of poly (acrylamino-phosphonic-carboxylhydrazide) chelating fibre / Liu R.X., Zhang B.W., Tang H.X. // *React. Func. Polym.* 1999, V. 39, P. 71-81.
- Zhang B.W. Synthesis of carboxyl group containing hydrazine modified polyacrylonitrile fibres and application for the removal of heavy metals / Zhang B.W., Fischer K., Bieniek D., Kettrup A. // *React. Polym.* 1994, V. 24, P. 49-55.
- Shunckevich A.A. Acid-base properties of ion exchangers. III. Anion exchangers on the basis of polyacrylonitrile fiber / Shunckevich A.A.; Akulich Z.I.; Mediak G.V.; Soldatov V.S. // *React. Func. Polym.* 2005, V. 63, P. 27-34.
- Jha V.K. Sorption properties of activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} / Jha V.K., Matsuda M., Miyake M. // *J. Hazard. Mater.* 2008, V. 160, P. 148-153.
- Lopes C.B. Uptake of Hg^{2+} from aqueous solutions by microporous titano- and zirconosilicates / Lopes C.B., Coimbra J., Otero M., Pereira E., Duarte A.C., Lin Z., Rocha J // *Quim. Nova*. 2008, V. 31 (№ 2), P. 321-328.
- Song L Z. Characterization of Cu(II) ion adsorption behavior of the polyacrylic acid-polyvinylidene fluoride blended polymer / Song L., Wang J., Zheng Q., Zhang Z. // *Tsinghua Sci. Technol.* 2008, V. 13 (№ 2), P. 249-256.
- Zagorodni A.A. Ion exchange materials. Properties and applications, Elsevier, Stockholm, 2007, 477 p.
- Gode F. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution / Gode F;

Pehlivan E. // J. Hazard. Mater. 2003, V. B100, P. 231-243.

15. Gode F. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature / Gode F.; Pehlivan E. // J. Hazard. Mater. 2006, V. B136, P. 330-337.

16. Lin L.-C. Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins / Lin L.-C., Juang R.-S. // Chem. Ing. J. 2005, V. 112, P. 211-218.

17. Hammami A Effect of presents of lead on the biosorption of copper, cadmium and zinc by activated sludge / Hammami A., Ballester A., Blazquez M.L., Gonzalez F., Munoz J. // Hydro-met. 2002, V. 67, P. 109-116.

18. Bayramoglu G. Construction a hybrid biosorbent using Scenedesmus quadricauda and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies / Bayramoglu G., Arica M.Y. // Biores. Technol. 2009, V. 100, P. 186-193.

19. Covelo E.F. Competitive sorption and desorption of heavy metal ions by individual soil components / Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L. // J. Hazard. Mater. 2007, V. 140, P. 308-315.

20. Inglezakis V.J. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals / Inglezakis V.J., Zorpas A.A., Loizidou M.D., Grogopoulou H.P. // Sep. Purif. Technol. 2005, V. 46, P. 202-207.

21. Rengaraj S. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H / Rengaraj S.; Joo C.K.; Kim Y.; Yi J. // J. Hazard. Mater. 2003, V. B102, P. 257-275.

22. Soldatov V.S. Chemically active textile materials as efficient means for water purification / V.S. Soldatov, A.A. Shunkevich, I.S.

Ключевые слова:

аквален-2,
тяжелые металлы,
селективность

Elinson, Jurgen Johann, Helmut Iraushek // Desalination 1999, V. 124, P. 181-192.

23. Ermakov I.V. Alkaline hydrolysis of polyacrlonitrile, 1 Structure of the reaction products / Ermakov I.V., Rebrov A.I., Litmanovich A.D., Plate N.A // Macromol. Chem. Phys. 2000, V. 201, P. 1415-1418.

24. Андреева И.Ю. Применение волокнистых сорбентов для очистки вод от ионов тяжелых металлов / Андреева И.Ю., Минько И.Л., Казакевич Ю.Е. // ЖПХ 1991, № 6, С. 1276-1280.

25. Soldatov V.S. Potentiometric titration of ion exchangers // React. Func. Polym 1998, V. 38, P. 73-112.

26. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. М.: Химия. 1976, 208 с.

27. Vega F.A., Covelo E.F., Andrade M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics / Vega F.A., Covelo E.F., Andrade M.L. // J. Coll. Int. Sci. 2006, V. 298, P. 582-592.

28. Rengaraj S. Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H. Korean / Rengaraj S., Kim Y., Joo C.K., Choi K., Yi J. // J. Chem. Eng. 2004, V. 21 (№ 1), P. 187-194.

29. Srivastava V.C. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. / Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. // Chem. Ing. Process. 2009, V. 48, P. 370-379.

30. Fan T. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by Penicillium simplicissimum: Isotherms, kinetics and thermodynamics / Fan T., Liu Y., Feng B., Zeng G., Yang C., Zhou M., Zhou H., Tan Z., Wang X // J. Hazard. Mater. 2008, V. 160, P. 655-661.



D.V. Baygozin ,Yu.A. Sitnikova, A.G. Mitilineos

STUDY OF HEAVY METAL SORPTION IN THE PRESENCE OF COMPETING IONS ON THE THREE ION-EXCHANGE RESINS AND ION-EXCHANGE FIBROUS MATERIAL

The competitive binding of ions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} on the ion-exchange resins: carboxyl D113, D463 iminodiacetic D463 and TP207, and chelate ion-exchange fibrous material Akvalit-2 has been investigated. Selec-

tivity rows were obtained for examined samples. Competitive binding constants as well as rate constant of adsorption were calculated. Akvalit-2 was established to have the best sorption kinetics and affinity to Pb^{2+} and Cd^{2+}

ions in comparison with conventional ion-exchange materials. Material TP207 showed a high affinity to Cu^{2+} ions.

Key words: Akvalit-2, heavy metals, selectivity

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Разработана экспрессная рентгенофлуоресцентная методика определения брома в природных водах. Излучатели готовят нанесением 0,200 см³ воды на диск фильтровальной бумаги «синяя лента» диаметром 4 см; содержание брома определяют способом стандарта-фона. Предел обнаружения брома $C_{0,997} = 4$ мг/дм³; прецизионность удовлетворяет требованиям ГОСТ 27384-2002; значимые систематические погрешности в результатах отсутствуют; продолжительность анализа одной пробы 25-30 мин.

Введение

Химические методики определения брома в природных водах, как правило, длительны и трудоемки, так как требуют устранения мешающего влияния хлора, присутствующего в водах в больших количествах, и некоторых других ионов [1]. Рентгеновские спектры хлора и брома существенно удалены друг от друга по шкале длин волн, поэтому рентгеноспектральное определение брома в присутствии хлора не вызывает особых затруднений. Целью настоящей работы явилось создание экспрессной рентгенофлуоресцентной методики определения брома в водах и применение ее для анализа природных вод Прибайкалья.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) жидких излучателей имеет ряд недостатков. Например, под воздействием рентгеновского излучения возможно образование осадков, особенно при анализе насыщенных растворов; РФА агрессивных жидкостей приводит к порче дорогостоящего оборудования. Поэтому при подготовке жидких проб к РФА их часто переводят в сухое состояние. Самым простым способом такого перевода является нанесение жидкости на какую-либо подложку [2]. Этот способ пробоподготовки выбрали для определения брома в природных водах, применив в качестве подложки фильтры «синяя лента», которые согласно [3] наиболее пригодны для приготовления излучателей из растворов при проведении РФА.

О.М. Карпукова*,

кандидат
химических наук,
доцент, Иркутский
государственный
университет путей
сообщения
(ГОУ ВПО «ИрГУПС»)

С.А. Неретина,

инженер-радиолог
Сосновгеологии,
Байкальский филиал
ФГУПП «Урангео»

М.В. Ставицкая,

аспирантка
химического факуль-
тета, Иркутский
государственный
университет
(ГОУ ВПО «ИГУ»)

Л.А. Минеева,

кандидат химических
наук, доцент кафедры
гидрологии и охраны
водных ресурсов,
Иркутский
государственный
университет
(ГОУ ВПО «ИГУ»)



Материалы и методы исследования

При выполнении работы использовали рентгеновский спектрометр VRA-30 (фирма Carl Zeiss), источником первичного излучения служила рентгеновская трубка с W-анодом, работающая в режиме: напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА. Для выделения спектральных линий использовали кристалл-анализатор LiF(200), рентгеновское излучение регистрировали сцинтилляционным детектором, время регистрации 60 с. Аналитической линией служила ВгК α -линия (длина волны $\lambda = 0,1040$ нм); рядом с ней ($\lambda = 0,1008$ нм) регистрировали интенсивность ($I_{\text{фр}}$) фона. Чистую интенсивность ВгК α -линии ($I_{\text{Вг}}$) рассчитывали по формуле:

$$I_{\text{Вг}} = I_{\text{Вг+ф}} - kI_{\text{фр}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{Вг+ф}}$ – интенсивность ВгК α -линии, измеренная совместно с фоном; k – коэффициент, характеризующий отличие интенсивности фона на месте ВгК α -линии и рядом с ней. Значение k устанавливали с помощью

* Адрес для корреспонденции: okarpukova@yandex.ru

холостого излучателя, роль которого выполнял диск чистой фильтровальной бумаги:

$k = I_{ф0}/I_{фр0}$, где $I_{ф0}$ и $I_{фр0}$, соответственно - интенсивности рентгеновского излучения на месте ВгК α -линии и рядом с ней, измеренные от холостого излучателя.

Для приготовления излучателей использовали бумажные фильтры «синяя лента» диаметром 11 см (ТУ 6-09-1678-95). Методику градуировали с помощью синтетических растворов, которые готовили смешиванием исходных растворов NaCl (200 г/дм³), KBr (1,488 г/дм³) и K₂SO₄ (83,869 г/дм³). Исходные растворы получали растворением навесок NaCl (хч), KBr (чда) и K₂SO₄ (хч) в дистиллированной воде. При оценке правильности методики использовали стандарт-титр бромистого калия 0,1 N (ТУ 2642-001-49415344-99).

Подготовка проб к анализу. Из фильтра «синяя лента» вырезали диск диаметром ~5 см и закрепляли в специальном держателе из органического стекла, изготовленного в виде пялец с внутренним диаметром 4 см. В центр диска с помощью микропипетки наносили определенный объем пробы воды и по мере распространения жидкости по бумаге осторожным поворотом колец держателя натягивали ее, не допуская разрыва. Держатель вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф, нагретый до 60-70 °С, и выдерживали 10-15 мин до полного удаления влаги.

Высушенный диск обрезали до размера прободержателя спектрометра и использовали в качестве излучателя.

Испытали возможность приготовления излучателей из 0,150 см³ и 0,200 см³ воды, используя в качестве анализируемых материалов природные рассолы, содержащие 20-25 мг/дм³ брома. Установили, что при нанесении на фильтр 0,200 см³ рассола по-

Ключевые слова:

природная вода,
бром,
рентгенофлуоресцентный анализ

решности эксперимента в 1,5 раза меньше, чем при использовании 0,150 см³. Основной причиной снижения погрешностей является уменьшение статистической погрешности счета импульсов, поэтому объем пробы, необходимый для приготовления излучателей, выбрали равным 0,200 см³.

Результаты и их обсуждение

С помощью эксперимента, спланированного по одноступенчатой схеме дисперсионного анализа [4], оценили погрешности подготовки проб к РФА. Для этого использовали группу проб природных вод, которые по предварительной оценке содержания брома разбили на два диапазона - 1-10 мг/дм³ (I диапазон) и 10-100 мг/дм³ (II диапазон), так как для них установлены различные нормы погрешности результатов анализа [5]. Для каждого излучателя получили по 2 значения интенсивности $I_{Вг}$. Такое планирование эксперимента позволило разложить его суммарную погрешность (коэффициент вариации V_{Σ}) на составляющие:

$$(V_{\Sigma})^2 = (V_{изм})^2 + (V_{пп})^2, \quad (2)$$

где $V_{изм}$ – коэффициент вариации, характеризующий погрешность измерения аналитического сигнала от одного излучателя, он зависит от стабильности работы аппаратуры, статистической погрешности счета импульсов и идентичности установки излучателя в спектрометр; $V_{пп}$ – коэффициент вариации, характеризующий погрешность пробоподготовки, он обусловлен вариациями плотности фильтров, неточностью отбора объема пробы воды, неоднородностью распределения жидкости по фильтру.



Таблица 1

Результаты дисперсионного анализа погрешности эксперимента

Параметр (способ РФА)	Обозначение погрешности	Оценка погрешности, % для диапазона	
		I	II
I_{Br} (ПВС)	$V_{изм}$	19	8,1
	$V_{пп}$	15	5,9
	V_e	24	10,0
$I_{Br}/I_{фр}$ (СФ)	$V_{изм}$	20	9,5
	$V_{пп}$	н/з	н/з
	V_e	20	9,5
Допустимая погрешность	V_d	15	12,5

Примечание: н/з – погрешность статистически незначима

В табл. 1 представлены результаты дисперсионного анализа для двух аналитических параметров - интенсивности I_{Br} (способ прямого внешнего стандарта (ПВС)) и отношения $I_{Br}/I_{фр}$ (способ стандарта-фона (СФ)). Использование двух параметров продиктовано тем, что один из них ($I_{Br}/I_{фр}$) позволяет учитывать вариации поверхностной плотности излучателей (P_S), а другой (I_{Br}) – нет. Как и ожидалось, погрешности пробоподготовки оказались значимыми при использовании параметра I_{Br} и незначимыми для параметра $I_{Br}/I_{фр}$. В обоих случаях значения $V_{пп}$ не превысили допустимые погрешности, но для первого диапазона выше нормы оказались погрешности измерений $V_{изм}$ из-за большой статистической погрешности счета импульсов. Их величину можно снизить в 1,4-2 раза, увеличив в 2-4 раза время или кратность измерения аналитических сигналов. Для снижения погрешности пробоподготовки из одной пробы следует готовить 2-4 излучателя.

В целом, более низкая суммарная погрешность эксперимента получена при использовании параметра $I_{Br}/I_{фр}$, но это преимущество невелико, так как основной вклад в V_{Σ}

вносит коэффициент вариации $V_{изм}$, который для параметра $I_{Br}/I_{фр}$ немного выше.

Выбор способа анализа, градуирование методики. Теоретическим путем оценили величину возможных систематических погрешностей в результатах определения брома в природных водах. При этом воспользовались данными о химическом составе и минерализации вод Прибайкалья. Установили, что для $BrK\alpha$ -линии излучатели, полученные нанесением 0,200 см³ воды на бумажный фильтр, можно считать «тонкими» с погрешностью 10 %. В этом случае зависимость интенсивности I_{Br} от массовой доли брома (C_{Br}) в излучателе в монохроматическом приближении можно представить формулой [6]:

$$I_{Br} = K C_{Br} P_S, \quad (3)$$

где K – постоянный коэффициент, включающий физические константы. Из формулы (3) следует, что основным источником погрешностей результатов РФА может быть изменение P_S излучателей за счет колебаний плотности фильтров, изменения минерализации природных вод и погрешностей пробоподготовки. Замена в выражении (3) массовой доли C_{Br} брома в излучателе на его объемную концентрацию C_{Br}^V в природной воде позволяет учесть только вариации минерализации.

Для проверки этого предположения моделировали состав 10 излучателей, полученных нанесением растворов, содержащих KBr , K_2SO_4 и $NaCl$, на диски фильтровальной бумаги. Содержание компонентов в растворах варьировало в пределах (г/дм³): K_{Br} 0,0089-0,1489; K_2SO_4 1,089-27,219; $NaCl$ 4-130. Для модельных излучателей рассчитали теоретические интенсивности $BrK\alpha$ -линии (I_{Br}^T) [7] и установили, что I_{Br}^T и C_{Br}^V связаны прямолинейной зависимостью, разброс точек вокруг которой характеризуется коэффициентом вариации $V_0 = 2,4\%$, что существенно меньше V_d (табл. 1). Затем в значения P_S излучателей внесли

Таблица 2

Оценка повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методики

МХ	Диапазон содержаний, мг/дм ³	Оценка дисперсии, V^2	Число степеней свободы f	$V, \%$	$V_d, \%$
Повторяемость	4–10	0,021656	23	15	15
	10–40	0,006905	119	8,3	12,5
	40–100	0,002200	23	4,7	12,5
Внутрилабораторная прецизионность	4–10	0,014738	11	12	15
	10–40	0,005360	34	7,3	12,5
	40–100	0,001353	11	3,7	12,5

случайные погрешности, изменяющиеся в пределах $\pm 12\%$, что соответствует реальным вариациям P_S , и вновь рассчитали I_{Br} . Разброс точек вокруг прямой в этом случае характеризовался коэффициентом вариации $V_0 = 9,1\%$. Следовательно, использование способа прямого внешнего стандарта, основанного на зависимости $C_{Br}^V = f(I_{Br})$, может привести к снижению точности результатов РФА. Поэтому для определения брома в природных водах предпочтительнее использовать способ стандарта-фона, учитывающий нестабильность P_S излучателей. Для экспериментальной проверки теоретических выводов и градуирования методики РФА приготовили 7 синтетических растворов, содержащих KBr , K_2SO_4 и $NaCl$ в указанных выше диапазонах. Из каждого синтетического раствора получили по два излучателя, каждый из которых измерили 6 раз. Эксперимент показал, что оптимальные градуировочные зависимости соответственно для способов ПВС и СФ имеют вид:

$$C_{Br}^V = a + b(I_{Br}) + c(I_{Br})^2; \quad (4)$$

$$C_{Br}^V = a + b(I_{Br}/I_{фр}) + c(I_{Br}/I_{фр})^2. \quad (5)$$

Коэффициенты a , b и c этих зависимостей определяли методом наименьших квадратов. Значения V_0 равны $9,1\%$ и 4% , соответственно, для уравнений (4) и (5), то есть меньшую погрешность аппроксимации обеспечил способ стандарта-фона, что согласуется с теоретическими выводами. Этот способ положили в основу рентгенофлуоресцентной методики определения брома в природных водах.

Метрологические исследования методики. Предел обнаружения $C_{0,997}$ брома в природных водах установили с помощью 3σ -критерия [4], он составил $C_{0,997} = 4 \text{ мг/дм}^3$.

Для оценки метрологических характеристик (МХ) повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методики использовали алгоритм, описанный в [4]. Анализ выполняли два аналитика, каждый из них независимо готовил градуировочные образцы, начиная с приготовления исходных растворов, и для нанесения воды использовал отдельную партию фильтров «синяя лента». Для каждой пробы воды каждый аналитик получал по 3-4 результата анализа, при этом каждый результат был средним арифметическим из 3-4 единичных измерений содержания брома. Оценки МХ повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методики РФА приведены в табл. 2.

Как видно, диапазон определяемых содержания брома по постоянству МХ повторяемос-

Таблица 3

Оценка правильности методики

Характеристика и ее размерность	Значение характеристики для пробы	
	1	2
Минерализация воды, г/дм ³	6,0	122,4
$V_{0+д}/V_0^*$	1,1	1,5
C_0 , мг/дм ³	6,1	33,5
$C_{0+д}$, мг/дм ³	11,9	48,7
M_0 , мг	0,061	0,335
$M_{0+д}$, мг	0,131	0,730
$M_{д}$, мг	0,08	0,40
$ K_{к} $, мг	0,010	0,005
K , мг	0,013	0,04

* V_0 – объем пробы воды до введения добавки;

$V_{0+д}$ – объем пробы воды после введения добавки.

Таблица 4

Результаты определения брома в природных водах

Проба	Минерализация, г/дм ³	Содержание*, мг/дм ³
Курорт «Русь»	5,95	6,7±0,9
Санаторий «Усолье»	42,3	10,1±0,7
Санаторий «Металлург»	43,1	15,6±1,2
Санаторий «Новые Нукуты»	53,5	25,5±1,9
Санаторий «Таежный»	77,9	25,1±1,9
Санаторий «Усть-Кут»	122,4	32,0±2,4
Ордайская 1В	109,0	69±3
Ордайская 2В	4,25	не обнаружено
Препарат 1	57,1	32,0±2,7
Препарат 2	38,9	22,1±1,9
Препарат 3	30,5	16,7±1,4
Препарат 4	25,0	14,8±1,3

* Средние значения содержания брома в пробах рассчитывали по 3 или 4 результатам РФА, доверительные интервалы устанавливали при $P = 0,95$.

ти и внутрилабораторной прецизионности разбивается на 3 поддиагона; полученные значения соответствующих коэффициентов вариации не превышают допустимых.

Правильность методики оценили методом добавок [4]. Для введения добавок выбрали 2 пробы воды с разным содержанием брома и разной минерализацией. В каждую пробу 4 раза независимо ввели добавку брома с помощью разбавленного в 100 раз стандарт-титра бромистого калия 0,1 N. Из проб с добавкой и без добавки приготовили по 4 излучателя и проанализировали способом СФ. В табл. 3 приведены результаты определения концентраций брома в пробах без добавки C_0 , с добавкой $C_{0+д}$, соответствующи-

щие массы брома M_0 и M_{0+d} , масса добавки M_d , норматив контроля K и результат контроля K_K :

$$K_K = M_{0+d} - M_0 - M_d \cdot (6)$$

Норматив K рассчитывали согласно [4], используя доверительную вероятность $P=0,95$ и оценки внутрилабораторной прецизионности методики (табл. 2), на фоне которых погрешности приготовления раствора стандарт-титра и введения добавки в пробы оказались статистически незначимыми. Данные табл. 3 показывают, что для обеих проб $|K_K| < K$, следовательно значимые систематические погрешности в результатах РФА отсутствуют.

Заключение

Таким образом, оценки прецизионности и правильности показали, что разработанную методику можно использовать для определения брома в природных водах. Время, затрачиваемое на анализ одной пробы, составляет 25-30 мин.

Применение методики для анализа природных вод Прибайкалья. С помощью разработанной методики определяли содержание брома в природных водах, отобранных в санаторно-курортных зонах Иркутской области и в 4 лечебных препаратах, получаемых разбавлением воды Ордайская 1В водой Ордайская 2В в отношении 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. Из результатов РФА, представленных в табл. 4, следует, что методика может успешно применяться для анализа лечебных при-

родных вод с повышенным содержанием брома, минерализация которых изменяется в широких пределах.

Литература

1. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. М.: Изд-во «Недра», 1970. 488 с.
2. Смагунова А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ растворов / А. Н. Смагунова, Е.Н. Базыкина // ЖАХ. 1985. Т. 40, № 6. С. 773-788.
3. Базыкина Е.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ растворов, нанесенных на слабопоглощающую подложку. Автореф. дис.....к-та хим. наук. Иркутск, 1984. 22 с.
4. Смагунова А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2008. 339 с.
5. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2008. 10 с.
6. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
7. Павлинский Г.В. Вычислительное моделирование аналитических ситуаций при рентгенофлуоресцентном определении толщины и состава покрытий / Г.В. Павлинский, Л.В. Паньков // Дефектоскопия. 1993. № 12. С. 72-82.

О.М. Karpukova, S.A. Neretina, M.V. Stavitskaya, L.A. Mineeva

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF BROMINE IN NATURAL WATERS

X-ray technique by an express determination of bromine in natural waters has been developed. Radiators are prepared applying the 0.200 cm^3 of water on the filter paper disc «Sinaya lenta» (4 cm in diameter)

bromine content being estimated by standard. The detection limit of bromine is $C_{0,997} = 4 \text{ mg/dm}^3$; precision meets the requirements of GOST 27384-2002; there are no significant systematic errors in the

results, the duration of the analysis of one sample is 25-30 minutes.

Key words: natural water, bromine, X-ray fluorescence analysis

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ различной природы на адсорбцию анилина ИЗ СТОЧНЫХ ВОД углеродными адсорбентами

Исследована адсорбция анилина из водных растворов и смесей анилин – нитробензол и анилин – динил. Показано, что присутствие нитробензола снижает адсорбцию анилина. Влияние динила зависит от особенностей пористой структуры адсорбентов. На адсорбентах с большой долей мезопор адсорбция анилина повышается.

Введение

Сточные воды предприятий органического синтеза зачастую представляют собой сложные, многокомпонентные, высокотоксичные, иногда практически не поддающиеся разделению растворы или эмульсии. Локальная очистка стоков и возвращение в производство как очищенной воды, так и извлечённых ценных органических компонентов являются перспективным направлением в создании экологически безопасных промышленных производств.

К числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, сбрасываемых с промышленными сточными водами, можно отнести ароматические азотсодержащие соединения (в том числе анилин). Отличительной особенностью данных веществ является сочетание их высокой токсичности с низкой степенью биохимической трансформации.

Существующие методы очистки сточных вод от анилина (экстракция, пароциркуляционный метод, гальванохимическое окисление, озонирование, фотокаталитические, электрофизические, электрокаталитические методы, ионный обмен), как правило, довольно дороги, длительны, требуют больших затрат электроэнергии. При этом образуются вторичные загрязнения и безвозвратно теряются ценные компоненты, содержащиеся в сточных водах [1].

О.В. Беляева*,
кандидат химических наук, доцент,
докторант кафедры аналитической химии и экологии,
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Т.А. Краснова,
доктор технических наук, профессор,
заслуженный эколог РФ, заведующая кафедрой аналитической химии и экологии,
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



Для очистки малоконцентрированных стоков эффективным может быть применение адсорбционных технологий. При этом наиболее универсальными сорбентами остаются углеродные материалы. Большое количество выпускаемых промышленностью марок активных углей (АУ), а также появление новых углеродных адсорбентов позволяет подобрать наиболее эффективные и экономически целесообразные сорбенты для создания экологически безопасных промышленных технологий очистки сточных вод. Как правило, адсорбционное извлечение компонента может резко измениться при введении в систему других веществ, что также необходимо учитывать при разработке технологий очистки сточных вод. Степень такого изменения будет зависеть как от свойств извлекаемых веществ, так и адсорбентов.

Целью данной работы является изучение влияния присутствия нитробензола и динила

* Адрес для корреспонденции: ecolog1528@yandex.ru

(эвтектической смеси, состоящей из 26.5% дифенила и 73.5% дифенилового эфира) на адсорбцию анилина из водных растворов углеродными адсорбентами.

Материалы и методы исследования

Адсорбционные исследования проводились на модельных растворах с концентрацией анилина от 10 до 900 мг/дм³ (при более высоких концентрациях эмульсия анилин – динил расслаивалась). При изучении смеси компонентов соблюдалось соотношение, соответствующее содержанию органических веществ в реальных сточных водах (3:1 и 15:1 для систем анилин – нитробензол и анилин – динил, соответственно). В качестве сорбентов использовались АУ марок АГ-ОВ-1, АГ-5 (НПО «Сорбент», г. Пермь) и АБГ (ЗАО «Карбоника Ф», г. Красноярск). Все сорбенты предварительно отмывались дистиллированной водой от пылевых фракций и высушивались до воздушно-сухого состояния.

Адсорбция проводилась в статических условиях при соотношении АУ:раствор 1:100, время контакта углеродных сорбентов с раствором составляло 24 ч. Содержание анилина определялось фотоколориметрическим методом при длине волны 540 нм по реакции диазотирования и азосочетания с образованием красителя пунцового Т [2]. Нитробензол и динил не мешают определению анилина.

Адсорбционные характеристики углеродных адсорбентов оценивались с использованием уравнений БЭТ (1) и Дубинина-Радушкевича (2) [3]

$$a = a_{max} \frac{K}{(1 - C_p/C_s) \cdot [1 + (K+1) \cdot C_p/C_s]} \cdot C_p/C_s, \quad (1)$$

А.В. Аникина,
аспирант кафедры
аналитической химии
и экологии,
Кемеровский
технологический
институт пищевой
промышленности

В.С. Шишкин,
аспирант кафедры
аналитической химии
и экологии,
Кемеровский
технологический
институт пищевой
промышленности

где a_{max} – адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, моль/г; K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции; C_p и C_s – концентрации равновесного и насыщенного растворов, соответственно, моль/дм³.

$$a = \frac{W_0}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(C_s/C_p)}{E\beta} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где W_0 – предельный объём адсорбционного пространства, см³/г; V_m – мольный объём адсорбата, см³/моль; E – характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль; β – коэффициент аффинности; C_s , C_p – концентрации насыщенного и равновесного растворов, соответственно, моль/дм³.

Теплота адсорбции при заполнении монослоя Q (Дж/моль) рассчитывалась по формуле (3):

$$-Q = RT \ln(K + 1), \quad (3)$$

где K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции (3).

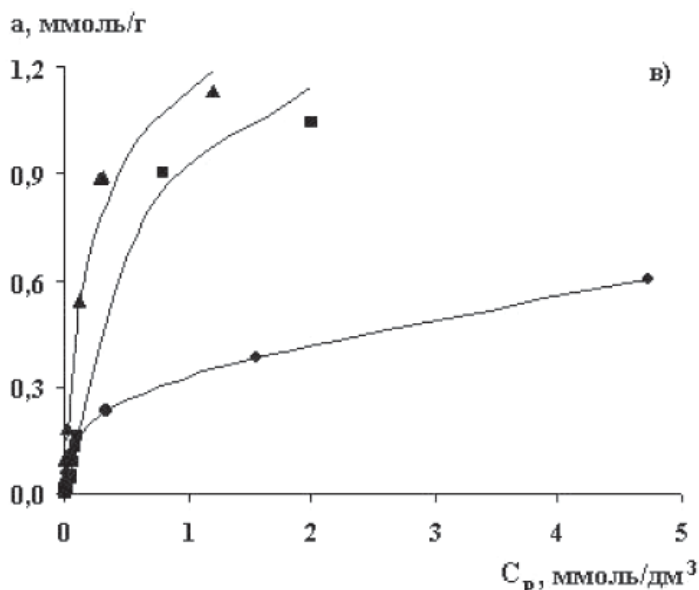
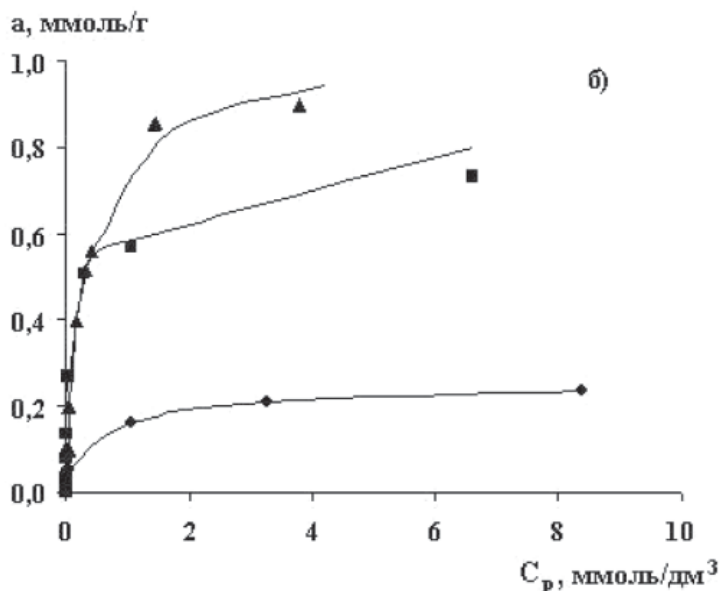
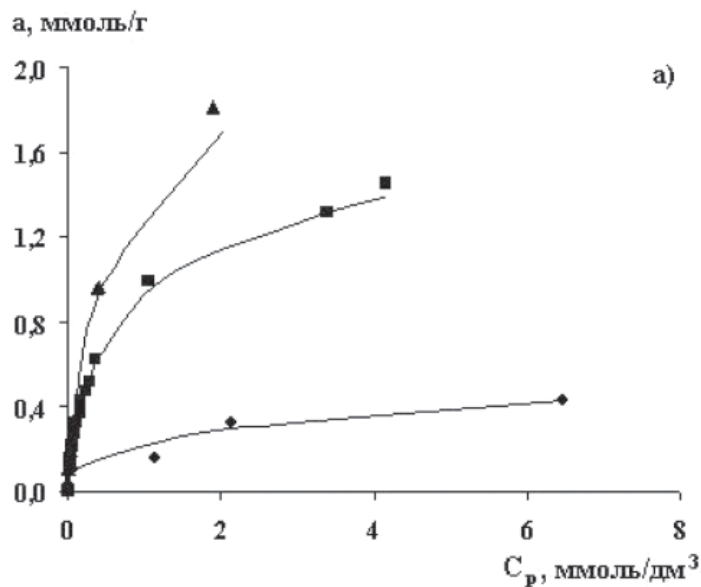
Удельная поверхность адсорбента, заполненная адсорбатом (S_a), вычислялась по формуле (4):

$$S_a = S_0 \cdot a_{max} \cdot N_A, \quad (4)$$

где S_0 – площадь проекции молекулы адсорбата, м²; a_{max} – адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, моль/г; N_A – постоянная Авогадро, моль⁻¹.

Структурные характеристики модифицированных АУ исследовали по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр М» (производство Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск).





Количество поверхностных соединений кислорода определяли: карбонильных ($>C=O$) – по реакции с $NH_2OH \cdot HCl$, сумму карбоксильных (сильнокислотных, $-COOH$), лактонных (слабокислотных, $-COO-$) и фенольных ($-OH$) – реакцией ионного обмена с $NaOH$, сумму карбоксильных и лактонных – с Na_2CO_3 , карбоксильных – с $NaHCO_3$ [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных изотерм адсорбции (рис. 1) показал, что сорбция анилина зависит как от присутствия посторонних компонентов в растворе, так и свойств сорбентов. При адсорбции смесей веществ на АУ марки АГ-5 (рис. 1 в) наблюдается изменение форм изотерм адсорбции анилина с S на L (по классификации Гильса) в присутствии нитробензола и Н в присутствии динила [6]. Такое поведение может свидетельствовать об изменении взаимодействия в системе сорбент – сорбат – растворитель.

Значение теплоты адсорбции заполненного монослоя (Q) (табл. 1) предполагает наличие специфического взаимодействия (например, водородной связи) между анилином и поверхностью адсорбента для всех исследуемых систем.

Введение нитробензола в систему АУ – водный раствор анилина приводит к резкому снижению предельного адсорбционного объёма (W_0), занимаемого анилином (табл. 1). Это вполне согласуется с теоретическими положениями адсорбции, согласно которым при адсорбции смеси менее растворимый компонент вытесняет более растворимый из адсорбционной фазы (предельная растворимость анилина составляет 3.64 %, нитробензола – 0.19 %) [7].

Величина ёмкости насыщенного монослоя (a_{max}) для сорбентов марок АГ-ОВ-1 и АБГ также уменьшается, тогда как для АГ-5 – увеличивается.

Добавление динила к водному раствору анилина приводит к росту ёмкости насыщенного монослоя (a_{max}) для всех исследуемых адсорбентов и предельного адсорбционного объёма (W_0) для АГ-ОВ-1 и АБГ (табл. 1). Эти результаты оказались несколько неожиданными, поскольку растворимость динила составляет 0.02 % [7].

Рис. 1. Изотермы адсорбции анилина углеродными адсорбентами марок АГ-ОВ-1 (а), АБГ (б) и АГ-5 (в) из водных растворов: индивидуального (■); в присутствии нитробензола (●); в присутствии динила (▲).

Таблица 1

Параметры адсорбции анилина углеродными адсорбентами

марка АУ	АГ-ОВ-1			АБГ			АГ-5		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
W_0 , см ³ /г	0,24	0,07	0,41	0,14	0,03	0,17	0,35	0,08	0,22
a_{max} ммоль/г	1,02	0,44	2,06	0,9	0,24	0,93	0,23	0,40	0,96
$-Q$, кДж/моль	17,6	15,8	17,6	18,4	18,6	18,8	23,8	20,5	22,4
S_a , м ² /г	255	111	516	224	59,0	234	57,0	100	241

I- индивидуальный водный раствор; II- смесь с нитробензолом (соотношение 3:1); III- смесь с динилом (15:1).

Для АУ марки АГ-ОВ-1 для данной системы характерна адсорбция не только в доступных по размеру микропорах, но и на поверхности мезопор и макропор. Об этом свидетельствуют сопоставимые величины W_0 и суммарного объема пор адсорбента (V_S), а также превышение значения удельной площади поверхности адсорбента (S_a), занятой анилином, площади поверхности микропор ($S_{\text{микро}}$) АУ (табл. 2).

Различие в адсорбционном поведении АУ по отношению к анилину связано, вероятно, с особенностями структуры и состояния поверхности адсорбентов. Большее количество слабокислотных (лактонных) КФГ для АУ марки АГ-5 по сравнению с АГ-ОВ-1 приводит как к усилению адсорбции воды, так и блокированию части микропор. Адсорбция второго органического компонента позволяет вытеснить растворитель с поверхности адсорбента, увеличивая тем самым доступ молекулам анилина к поверхностным КФГ, однако уменьшая долю анилина в объеме микропор.

Уменьшение адсорбции анилина в присутствии динила на АГ-5 связано, вероятно, с особенностями распределения пор исследуе-



мого адсорбента. Можно предположить, что объемные молекулы дифенила и дифенилового эфира при адсорбции блокируют часть микропор, затрудняя адсорбцию анилина. При этом они, адсорбируясь на поверхности мезопор, могут выступать для молекул анилина вторичными адсорбционными центрами. Это приводит к росту адсорбции анилина как на АГ-ОВ-1, доля мезопор у которого высока, так и для АБГ, являющегося мезопористым адсорбентом.

Заключение

Проведенные исследования показали, что сопутствующие компоненты оказывают значительное влияние на адсорбцию анилина из водных растворов. Присутствие нитробензола приводит к значительному уменьшению адсорбции анилина. Степень влияния динила зависит от структуры адсорбента. При наличии у АУ большого количества мезопор адсорбция анилина повышается, у преимущественно микропористых АУ наблюдается снижение адсорбционной емкости.

Таблица 2

Характеристики углеродных адсорбентов

образец	структурные характеристики					содержание КФГ, ммоль-экв/г			
	$S_{БЭТ}$ м ² /г	$S_{\text{микро}}$ м ² /г	* V_S см ³ /г	$V_{\text{микро}}$ см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$ см ³ /г	-ОН	-COOH	-COO-	>C=O
АГ-ОВ-1	682	369	0.46	0.22	0.24	0.21	0.03	0.08	2.08
АБГ	419	-	0.26	0.02	0.24	0.13	0.02	0.04	3.70
АГ-5	925	554	0.60	0.46	0.13	0.17	0.03	0.16	2.07

*- общий объем пор диаметром менее 150 нм.



Литература

1. Краснова Т.А. Очистка промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева. Кемерово: КемТИПП, 2011. 145 с.
2. Новиков Ю.Ю. Методы исследования качества воды водоемов. / Ю.Ю. Новиков,

Ключевые слова:

адсорбция,
анилин,
активные угли

К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. М.: Медицина, 1990. 400 с.

3. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.

4. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Г.С. Ма. М.: Химия, 1973. С.463–465.

5. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 40 (2002). P. 145 – 149.

6. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.

7. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 427-430.



O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova, A.V. Anikina, V.S. Shishkin

ORGANIC COMPOUND INFLUENCE ON ANILINE ADSORPTION FROM WASTEWATER BY CARBON ADSORBENTS

The adsorption of aniline from aqueous solutions and mixtures of aniline – nitrobenzene, and aniline – dinil has been studied. The presence of nitrobenzene was proved to decrease

the adsorption of aniline. Dinil influence depends on the structure of the adsorbent. On high mesopores adsorbents degree of aniline adsorption was shown to increase.

Key words: adsorption, aniline, activated carbon

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТА до и после **ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДЫ** ЗАГРЯЗНЕННОЙ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА

Проводилось исследование сорбентов, полученных на основе монтмориллонита и отходов горной промышленности, для адсорбционной очистки сточных вод от ионов железа. В результате микроскопического изучения препаратов установлена активная адсорбция железа из модельного раствора.

Введение

Очистка промышленных стоков является одной из важнейших задач в области защиты окружающей среды, в связи с чем весьма актуальным становится изучение адсорбционных процессов, которые широко используются в промышленности для очистки сточных вод от тяжелых металлов и связаны с созданием новых типов адсорбционных материалов. Существенный интерес для развития адсорбционных методов как активных нейтрализаторов последствий загрязнения представляет применение природных сорбентов как наиболее распространенных и дешевых. Однако в естественном состоянии они не обладают достаточной сорбционной емкостью, что приводит к их повышенному расходу, ввиду чего существует большая потребность в получении модифицированных сорбентов повышенной сорбционной емкости с использованием природного сырья [1].

С.Г. Ковалев,
доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт геологии Уфимского научного центра РАН

Целью данной работы является исследование вещественного состава, внутренней структуры и адсорбционных свойств новых сорбентов, полученных на основе природного материала и отходов горной промышленности [2, 3].

Результаты и их обсуждение

В последнее время важное место среди сорбционных материалов занимают неуглеродные сорбенты естественного происхождения (глинистые породы, цеолиты и др.), содержащие в своем составе оксиды металлов (табл. 1). Использование в качестве модифицирующей добавки отходов горной промышленности основано на том, что их состав отличается значительным содержанием соединений металлов, в том числе железа.

В данной работе нами предлагается метод изготовления сорбентов из монтмориллоновых глин и отходов горной промышленности прокаливанием при различных температурах: 400 °С (сорбенты ГС-400); 600 °С (сорбенты ГС-600); 800 °С (сорбенты ГС-800

* Адрес для корреспонденции: bikkulova-v@yandex.ru,
Lyaysan-86@yandex.ru

и ГС-800); 900 °С (сорбенты ГС-900); 1000 °С (сорбенты ГС-1000) (табл. 2).

Адсорбционные свойства сорбентов исследовалась в проточном режиме – в заполненную сорбентом колонку сверху подавался исследуемый раствор с ионами железа. Через определенные промежутки времени отбирались фракции фильтрата для анализа. Количественное содержание металла определялось по градуировочному графику, построенному для общего железа согласно ПНДФ 14.1:2.50-96 [4].

С целью исследования адсорбционных свойств модифицированных сорбентов железосодержащими модификаторами нами проведены микроскопические исследования оптимального образца сорбента, прокаленного при 600 °С с соотношением глина:модификат (4:1) до и после очистки модельного раствора. До очистки образец был представлен материалом обломочной неравномерно-зернистой структуры с такситовой текстурой, состоящей из обломков различной размерности (от 0,01 до 0,2 мм), среди которых преобладают обломки, либо сегрегационные срастания рудного минерала (магнетита). Чаще всего форма индивидов округлая, иногда встречаются слабо ограниченные обломки кубического габитуса, представленные, вероятнее всего, пиритом. Здесь же присутствуют ксеноморфные, округлые обломки кварца близкой размерности и обломки, сложенные чешуйчатым агрегатом с высокими цветами интерференции (серицит), которые, вероятнее всего, являются

В.Ж. Бикулова*,

доцент кафедры
«Охрана
окружающей среды
и рациональное
использование
природных
ресурсов», Уфимская
государственная
академия
экономики и сервиса

Ф.М. Латыпова,

доцент кафедры
«Охрана
окружающей среды
и рациональное
использование
природных
ресурсов», Уфимская
государственная
академия экономики
и сервиса

Л.Х. Мухаметдинова,

аспирант кафедры
«Охрана
окружающей среды
и рациональное
использование
природных
ресурсов»,
Уфимская
государственная
академия экономики
и сервиса

перекристаллизованным материалом, первоначально представлявшим собой глинисто-гидрослюдистое вещество.

В единичных случаях фиксируются обломки кварцевых пород, микрокварцитов и отдельных кристаллов полевых шпатов удлиненной формы со средними размерами от 1 до 0,5 мм. Кроме того, встречаются ксеноморфные выделения, сложенные гидроокислами железа. Цементирующая масса представлена микрочешуйчатым (от 0,01 до 0,001 мм) агрегатом железистых глинистых частиц, очень мелкими кристалликами кварца и неидентифицируемыми гидроокислами железа (рис. 1).

В целом строение обработанного образца аналогично исходному. В породе присутствует значительное количество (10-15 %) пустот неправильной формы с размерами от долей мм до крупных «миндалин» с размерами 3-5 мм в диаметре. Иногда пустоты имеют слабо ограниченную форму от кубического до пентагондодекаэдрического габитуса, что позволяет предполагать, что они представляют собой пустоты от выщелоченных кристаллов пирита. Как правило, по их краям развивается тонкочешуйчатый, тонкозернистый кварц-серицитовый агрегат. Цементирующее вещество представлено, в основном, дигидроокислами железа, имеющими «обломочное» строение и, вероятнее всего, сложенное лимонитом. При этом наблюдается значительно повышенное количество железа в межпоровом пространстве по сравнению с предыдущим образцом (рис. 2).

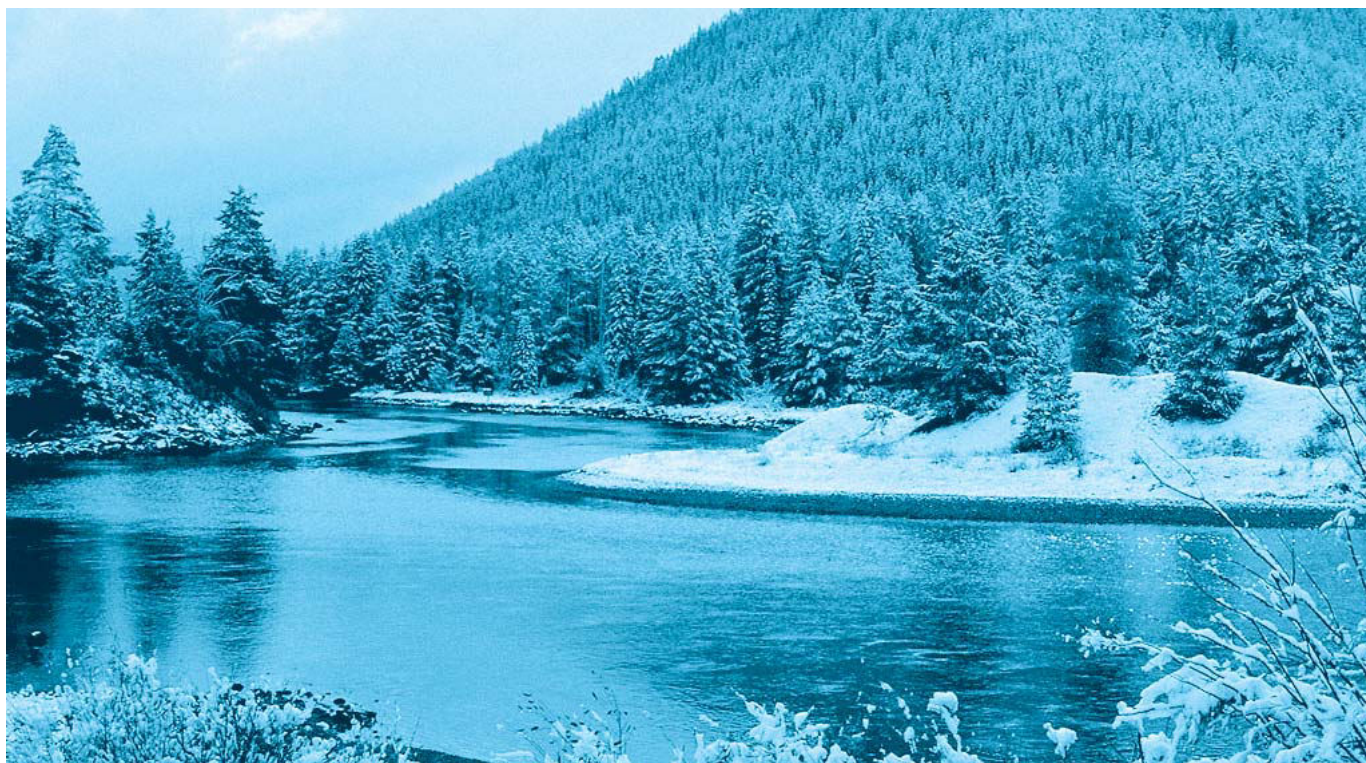


Таблица 1

Химический состав монтмориллонитовых глин и отходов горной промышленности

Глина	SiO ₂ , %	TiO ₂ , %	FeO, %	CaO, %	MnO, %	Na ₂ O, %	K ₂ O, %	MgO, %	Al ₂ O ₃ , %
		64,2	0,15	4,6	3,8	0,06	0,5	1,3	1,0
Отходы	Cu, %	Zn, %	S, %	Ba, %	Pb, %	Fe, %	CaO, %	MgO, %	Al ₂ O ₃ , %
	0,23	0,63	32,35	1,18	0,15	30,4	0,51	0,41	2,8

Таблица 2

Составы полученных при различных температурах модифицированных сорбентов и степень поглощения железа из модельных растворов

№	Температура, °С	Маркер	Состав, Глина: Хвосты	Степень поглощения
1	400	ГС-400.1	9:1	94,3
2		ГС-400.2	4:1	90,0
3		ГС-400.3	2,3:1	80,0
4		ГС-400.4	1,5:1	71,4
5		ГС-400.5	1:1	84,3
6	600	ГС-600.1	9:1	98,6
7		ГС-600.2	4:1	92,8
8		ГС-600.3	2,3:1	81,4
9		ГС-600.4	1,5:1	81,4
10		ГС-600.5	1:1	85,7
11	800	ГС-800.0	1:0	90,0
12		ГС-800.1	9:1	95,7
13		ГС-800.2	4:1	92,8
14		ГС-800.3	2,3:1	95,7
15		ГС-800.4	1,5:1	94,3
16	ГС-800.5	1:1	94,6	
17	900	ГС-900.1	9:1	99,3
18		ГС-900.2	4:1	98,6
19		ГС-900.5	1:1	98,2
20	1000	ГС-1000.1	9:1	96,0
21		ГС-1000.2	4:1	98,6
22		ГС-1000.5	1:1	98,6

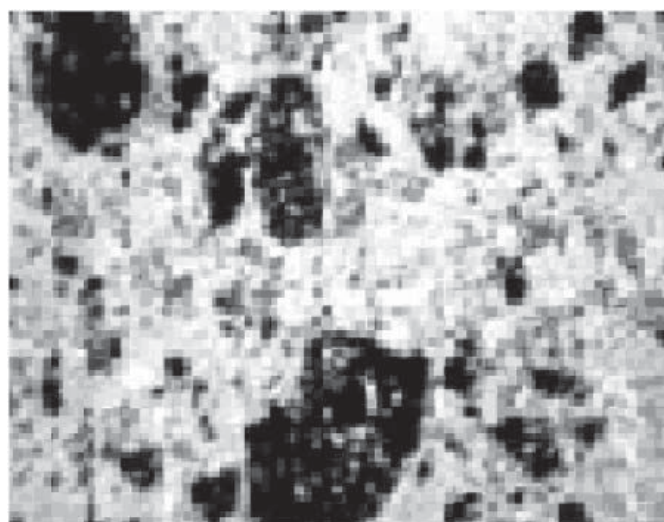


Рис. 1. Адсорбент, прокаленный при 600 °С – до обработки.

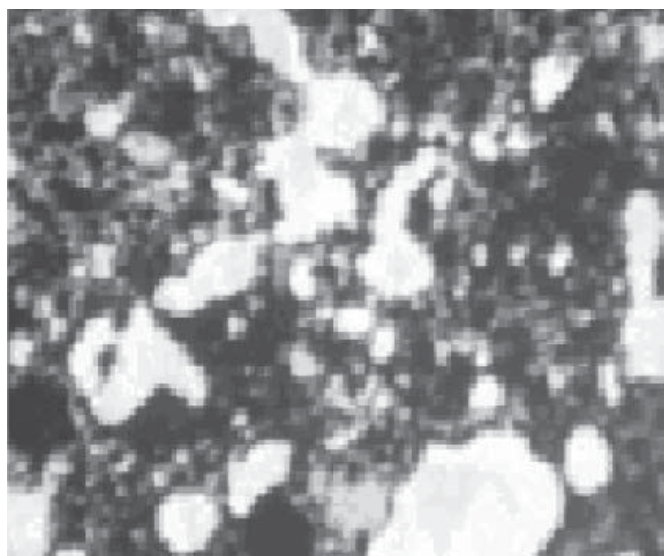


Рис. 2. Адсорбент, прокаленный при 600 °С – после обработки.



Заключение

Таким образом, можно констатировать, что полученный при температуре 600 °С адсорбент активно адсорбирует $Fe_{\text{общ}}$ из модельного раствора и может быть рекомендован к использованию для очистки промышленной сточной воды с повышенным содержанием железа.

Ключевые слова:

адсорбция,
глина,
сточные воды,
ионы железа,
модифицированные
сорбенты

Литература

- 1 Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод / А.Г. Гудков. Вологда: ВоГТУ, 2003. 152 с.
2. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. Введ. 1989-08-09. – М.: Госстандарт России. 1981. 23 с.
3. ГОСТ 8.315-97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. Введ. 1998-01-07. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1997. 18 с.
4. ПНД Ф14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Введ. 1996-10-10. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2004. 16 с.



S.G. Kovalev, V.Zh. Bikulova, F.M. Latypova, L.H. Mukhametdinova

MICROSCOPIC STUDIES OF SORBENT STRUCTURE BEFORE AND AFTER EXPOSURE TO IRON IONS CONTAMINATED WATER

The investigation of sorbents derived from montmorillonite and mining wastes in the process of iron adsorption has been carried out.

Microscopic examination of samples showed that strong adsorption of iron from the model solution takes place.

Key words: adsorption, clay, waste water, iron ions, modified sorbents

Процесс денитрификации В БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

И МЕТОДИКИ РАСЧЕТА

Статья посвящена методу денитрификации сточных вод, расчету сооружений денитрификации двумя распространенными методами (расчетными параметрами служили исходные концентрации взвешенных веществ, БПК, аммонийного азота, нитритов и нитратов в поступающей воде и при выходе КОС г. Тула).

Введение

Проблема очистки сточных вод от биогенных элементов (соединений углерода, азота, фосфора) актуальна в наше время. Биогенные вещества, содержащиеся в сточных водах, при поступлении в поверхностные водоемы наносят значительный ущерб экологической системе любого региона. Высокий уровень загрязнения российских водоемов биогенными элементами не позволяет рассчитывать на процессы самоочищения, поэтому при утверждении проектов вновь строящихся очистных сооружений и на действующих станциях очистки к сбрасываемым сточным водам предъявляются требования, как правило, на уровне ПДК водоемов. Большинство действующих в России сооружений очистки городских стоков основано на применении традиционной биотехнологии, дающей низкий эффект очистки от фосфатов (до 20–30 %) и не обеспечивающей эффективного удаления нитратов, образующихся в ходе нитрификации, т.е. при окислении аммонийного азота в нитриты и нитраты по реакциям:



поэтому на многих очистных станциях, в том числе и канализационных очистных сооружениях (КОС) г. Тула, российские нормативы

Е.П. Боровых*,
аспирант,
Тульский
государственный
университет



вы сброса азота и фосфора не выполняются (на выходе КОС г. Тула сточная вода имеет содержание БПК $L_{\text{ex}} = 13,4$ мг/л, содержание взвешенных веществ $C_{\text{ex}} = 13$ мг/л, содержание кислорода $\text{O}_2 = 7,1$ мг/л). Биологическая очистка сточных вод - один из самых распространенных способов обезвреживания сточных вод при подготовке их к спуску в водоемы, основанный на микробных (под воздействием микробов) процессах распада и минерализации органических веществ по аналогичной схеме.

Роль процесса денитрификации

Значительные концентрации соединений азота при сбросе сточных вод в водоемы-приемники способствуют эвтрофикации (усилению развития водорослей), могут быть токсичными для людей и оказывают вредное воздействие на водную среду, в частности, поверхностные источники, что делает

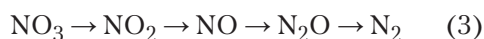
* Адрес для корреспонденции: borovyh@inbox.ru

не возможным забор воды для питьевых нужд. Восстановление нитритов и нитратов протекает наиболее эффективно в процессе денитрификации сточных вод активным илом. Денитрифицирующие бактерии встречаются среди представителей родов *Acrobacterium sp.* и др. [1, 2], которые, находясь в бескислородных условиях, используют для дыхания кислород, содержащийся в нитритах и нитратах вместо растворенного кислорода. Бактерии-денитрификаторы являются гетеротрофами и представляют группу факультативных анаэробов.

Тот факт, что они присутствуют в сточных водах в большом количестве и могут использовать загрязненные вещества в качестве углеродного питания, значительно облегчает эксплуатацию сооружений, так как исключает необходимость выращивания специальной адаптированной микрофлоры [3].

Результаты и их обсуждение

Восстановление нитратов до азота представляет собой многоступенчатый процесс, протекающий по схеме:



В зависимости от pH среды конечными продуктами могут быть либо NO, либо N₂O, либо N₂. Так, по данным [3] при pH < 7,3 наиболее вероятно образование N₂O. Значение pH 7,5÷8,5 обеспечивает течение процесса денитрификации до N₂ [4]. Помимо pH на активность денитрификации влияют следующие факторы: источник органического углерода и его концентрация, содержание нитратов, концентрация кислорода, температура воды, присутствие токсичных веществ и др.

В зависимости от того, в каких сооружениях осуществляются процессы нитрификации и денитрификации, различают одно-, двух- и трехстадийные схемы.

При одностадийной схеме устраивают аэротенки с продленной аэрацией, одна секция в которых выделяется для восстановления азота нитратов до газообразного азота (рис. 1 а). Кроме таких аэротенков при одностадийной схеме возможно устройство контактного стабилизатора, также разделенного на зоны (рис. 1 б); в одной из них происходит окисление аммонийного азота до азота нитритов и нитратов, в другой - восстановление нитратов. По одностадийной схеме работает Монасская станция (г. Бостон, США). Режим работы аэротенка установлен из расчета снижения концентрации азота в очищенных

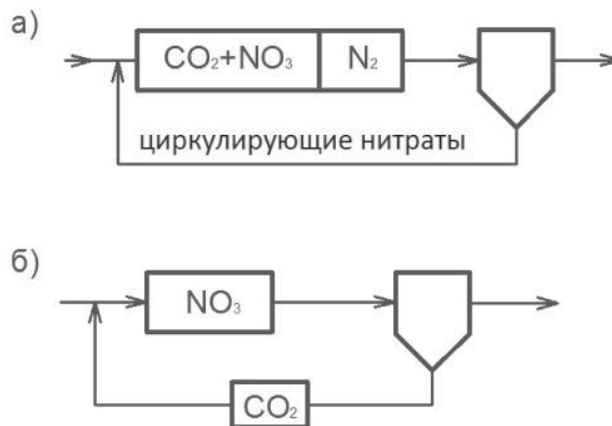


Рис. 1. Одностадийная схема денитрификации.

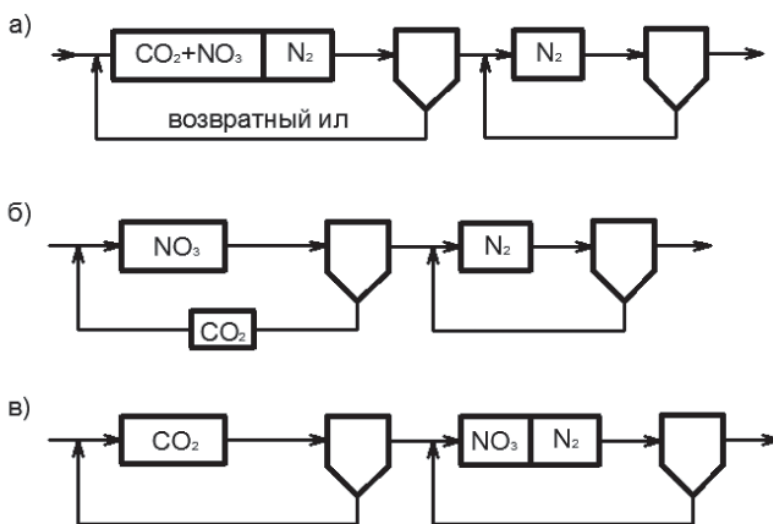


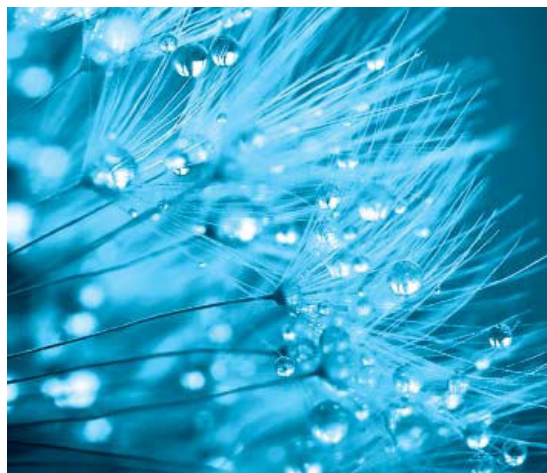
Рис. 2. Двухстадийная схема денитрификации.

сточных водах на 75 % (при обычном методе аэрации снижение концентрации азота в аэротенке составляет 20-50 %). Первая стадия полуаэробного окисления осуществляется в первой секции аэротенка (без подачи воздуха) при минимальной концентрации растворенного кислорода. Окислителем является кислород нитратов очищенных вод, подаваемых в первую секцию из вторичных отстойников. Во второй секции аэротенка окислительный процесс происходит при аэрации. При этом за счет кислорода воздуха завершается процесс нитрификации.

При двухстадийной схеме возможны следующие варианты: аэротенки с продленной аэрацией и изолированным денитрификатором (рис. 2 а); контактный стабилизатор с изолированным денитрификатором (рис. 2 б); обычный аэротенк и смеситель, которые представляют собой комбинированное сооружение, разделенное на зоны нитрификации и денитрификации (рис. 2).

Трехстадийная обработка требует наибольших капитальных вложений, однако имеет неоспоримые преимущества по надежности,

стабильности и простоте действия. Кроме того, эта схема обеспечивает последовательность реакций превращения азотистых соединений в газообразный азот, лучшее удаление углерода, высокую степень нитрификации и денитрификации, что обусловлено использованием изолированной иловой культуры. Удаление углерода с одновременной нитрификацией (рис. 1 а и 2 а) требует длительного времени аэрации для нитрификации, что в свою очередь приводит к увеличению объема сооружений. Говоря о преимуществах трехстадийной схемы обработки сточных вод, следует отметить, что не исчерпаны и недостаточно глубоко изучены возможности одно- и двухстадийных схем. Как указывалось выше, для процессов денитрификации могут быть использованы резервуары с перемешиванием, а также колонны с насадками из гравийных зерен диаметром 2,5 см или частиц гравия диаметром 2-4 мм. Фильтры-денитрификаторы можно применять в схемах, представленных на рис. 3 (варианты II и III). Кроме того, на некоторых очистных сооружениях фильтры-денитрификаторы устанавливают непосредственно после вторичных отстойников (рис. 2 а). Фильтры-денитрификаторы идеально приспособлены для формирования биопленки, заселенной денитрифицирующей микрофлорой,



для них характерен малый вынос взвешенных веществ, отсутствует необходимость в рециркуляции сточных вод и активного ила, требуется меньшая продолжительность пребывания сточных вод в сооружении. Из-за большого размера сооружений все время ведется поиск методики интенсификации процессов удаления биогенных элементов, приводящей к уменьшению размеров сооружений для процессов нитрификации-денитрификации и, как следствие, уменьшению капитальных затрат и затрат на обслуживание.

Произведены расчеты сооружений денитрификации на примере данных за 2010 г. канализационных очистных сооружений г. Тула по известным методам:

- ◆ методика ВНИИ ВОДГЕО;
- ◆ методика Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета (СПбГАСУ) и выполнено их сравнение.

Сточные воды поступают на очистные сооружения со среднесуточным расходом:

- $Q_{\text{ср.сут.}} = 210$ тыс. м³/сут;
- концентрация по БПК $L_{\text{ен}} = 219$ мг/л;
- концентрация взвешенных веществ $C_{\text{ен}} = 157,9$ мг/л;
- содержание аммонийного азота 14,6 мг/л;
- нитриты менее 0,02 мг/л;
- нитраты 0,571 мг/л.

Расчет денитрификатора по методике ВНИИ ВОДГЕО

В качестве сооружений денитрификации применяются аэротенки-вытеснители.

В качестве источника углерода в сточные воды искусственно добавляют органические вещества (метанол, этанол и др.) или исходную сточную воду из расчета 3÷6 мг БПК на мг нитратов.

Аэротенк имеет размеры:

- ◆ длина $L=84$ м;
- ◆ ширина коридора $B=9$ м;

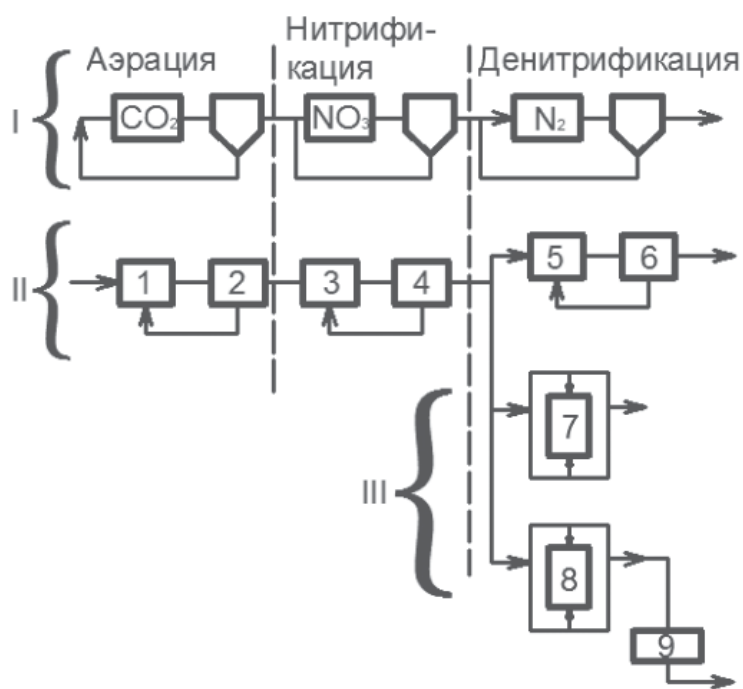


Рис. 3. Трехстадийная схема денитрификации (I-III - номера вариантов)

1 - аэротенк; 2 - отстойник; 3 - нитрификатор; 4 - отстойник после нитрификатора; 5 - денитрификатор открытый; 6 - отстойник после денитрификатора; 7 - денитрификаторы с мелкозернистой загрузкой; 8 - денитрификаторы с крупнозернистой загрузкой; 9 - песчаный фильтр.

Таблица 1

Расчетные параметры денитрификатора по методике ВНИИ ВОДГЕО

	Расчетные параметры	Размерность	Значение
1	Удельная скорость денитрификации	мг/(г*ч)	8,57
2	Продолжительность пребывания в аэротенке-вытеснителе	ч	2,2
3	Требуемый объем аэротенка	м ³	60480
4	Требуемое число секций для КОС	шт	4
5	Дополнительная камера отдувки для азота		
5.1	Объем	м ³	8750
5.2	Размеры А × В × Н	м	84 × 21 × 5
5.3	Количество сжатого воздуха	м ³	9725

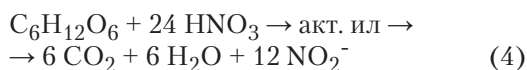
• рабочая глубина Н=5м;

• имеет 4 секции, 4 коридора.

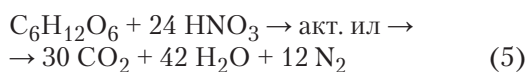
Применительно к исходным данным КОС г. Тула основные расчетные параметры представлены в табл. 1.

Расчет денитрификатора по методике Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета (СПбГАСУ).

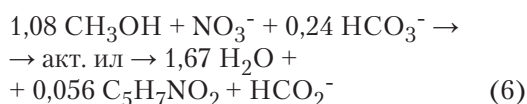
В денитрификатор подается исходная сточная вода и циркулирующий активный ил. Эти микроорганизмы с помощью глюкозы и метанола, содержащихся в поступающей сточной воде, вступают в реакцию денитрификации.



Согласно реакции (4) денитрификация протекает до образования нитритов. Дальнейший процесс сопровождается образованием свободного азота.



Внесение органических веществ, в частности, метанола обеспечивается развитие денитрификаторов в составе активного ила:



Реакции (4)-(6) протекают при нагрузке на ил 0,15-0,2 г/кг-сут, возраст 9-10 сут, оптимальная температура 14 °С.

Объем денитрификатора от всего объема аэротенка составляет 40 %.

Расчетные параметры даны в табл. 2.

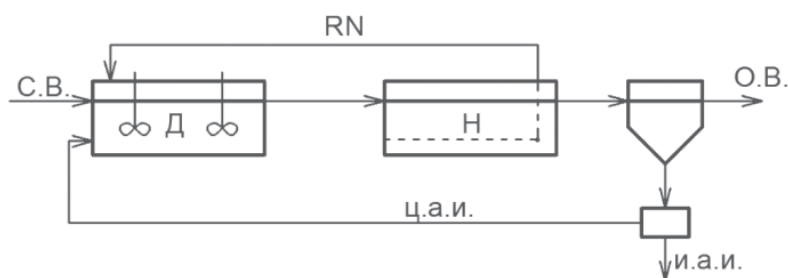


Рис. 4. Схема процесса денитрификации.

С.В. – сточная вода; О.В. – очищенная вода; Д – денитрификатор; Н – нитрификатор; и.а.и. – избыточный активный ил; ц.а.и. – циркулирующий активный ил; RN – циркулирующие нитраты.

Таблица 2

Расчетные параметры денитрификатора по методике СПбГАСУ

	Расчетные параметры	Размерность	Значение
1	Продолжительность денитрификации	ч	3,53
2	Прирост активного ила	кг/сут	0,11
3	Удельный прирост активного ила	кг/кг	0,502
4	Нагрузка на ил	кг/кг	0,199
5	Объем аэротенка	м ³	60480
6	Объем денитрификатора	м ³	24192
7	Объем типовой секции на КОС г. Тула	м ³	15120
8	Требуемое число секций денитрификации	шт	2

Заключение

Как видно из результатов вычислений, время пребывания в денитрификаторе по результатам расчета по методике СПбГАСУ составляет 3,53 ч, в то время, как по методике ВНИИ ВОДГЕО - 2,2 ч. При этом количество секций аэротенка также различно: по методике СПбГАСУ 2 секции, по методике ВНИИ ВОДГЕО 4 секции.

Встает выбор между продолжительностью процесса и размерами сооружений, где данный процесс протекает. Это, в свою очередь, ведет к сравнению капитальных затрат на строительство и впоследствии эксплуатационных затрат.

Литература

1. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки сточных вод. М.: Высшая школа, 1978. 186 с.

Ключевые слова:

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

2. Painter H.A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganism. // Water Res. 1970. N 4. P. 393-450.
3. Яковлев С.В. Биохимические процессы в очистке сточных вод / С.В. Яковлев, Т.А. Карюкин. М.: Стройиздат, 1980. 135 с.
4. Hashimoto S. Crowh Kinetic Studies on Organic Oxidation and Nitrification by Activated Sludge / Hashimoto S., Furukawa K. // J. Ferment. Tecno. 1982. V. 60, N 6. P. 537-544.
5. Справочное пособие к СНиП 2.04.03-85 «Проектирование сооружений для очистки сточных вод». М.: Стройиздат 1990. 192 с.
6. Лихачев Н.И. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий/ Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др. Под ред. В.Н. Самохина. 2-е изд., переработанное и дополненное. М.:Стройиздат, 1981. 639 с.



E.P. Borovykh

DENITRIFICATION IN BIOLOGICAL WASTE WATER TREATMENT

Method of wastewater denitrification and calculation of denitrification buildings by two

conventional methods have been presented

Key words: bioremediation, denitrification

РЕГУЛИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ в бассейне для СОДЕРЖАНИЯ КИТООБРАЗНЫХ при помощи **РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА**

Экспериментальным путем определены статистически значимые факторы, влияющие на изменение редокс-потенциала воды бассейна для содержания дельфинов.

Найдена эмпирическая зависимость концентрации остаточного свободного хлора от редокс-потенциала и pH, позволяющая регулировать качество воды в бассейне в автоматическом режиме. Дано оптимальное значение показателя gH_2 для содержания морских млекопитающих.

Введение

Для комфорта жизнедеятельности морских млекопитающих бассейны дельфинов оборудуются системами водочистки рециркуляционного типа с физико-химической обработкой воды. По данной технологии в воде обеспечивается постоянное содержание остаточного свободного (активного) хлора на уровне $0,1 \div 0,8$ мг/л [1].

Существует множество автоматических анализаторов остаточного хлора в воде. Наиболее удобным для автоматизации является электрохимический метод. Точность измерений и простота поверки (тарировки датчиков) прибора – главные критерии выбора способа контроля качества воды в бассейнах для содержания морских млекопитающих. В связи с этим наибольший интерес представляет контроль качества воды по значению окислительно-восстановительного (редокс) потенциала.

Редокс-потенциал (Eh) – разность потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения, характеризующая бактерицидность воды [2].

Известно, что значения Eh могут меняться при различных концентрациях дезинфицирующего вещества (окислителя), температуре, pH, содержащихся в воде загрязнений и прочих факторах. Эти факторы совместно с огромным количеством химических веществ

Н.С. Серпокрылов*,

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, Ростовский государственный строительный университет

С.В. Кожин,

начальник проектно-технического отдела, ООО «Аква Инжиниринг», г. Ростов-на-Дону



и соединений, имеющих различные стандартные потенциалы Eh_0 , сводят задачу теоретического определения окислительно-восстановительного потенциала воды в бассейне для морских млекопитающих в ряд недостижимых. Таким образом, необходимо проведение экспериментальных исследований на существующем дельфинарии с целью определения статистически значимых показателей качества воды и их влияния на изменение окислительно-восстановительного потенциала. Полученная в ходе экспериментов и обработки данных эмпирическая зависимость потенциала от значимых факторов позволит оперативно следить и управлять качеством воды в бассейне.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований был выбран действующий дельфинарий в Краснодарском крае - Анапский дельфинарий-океанариум.

Водоподготовка бассейна для китообразных в дельфинарии осуществляется по технологии с использованием напорных кварцевых

* Адрес для корреспонденции: serpokrilov@nm.ru

Таблица 1

Характеристики бассейна для содержания китообразных в исследуемом дельфинарии

№ п/п	Показатель	Ед. изм.	Значения
1	Объем воды	м ³	2200
2	Количество животных	шт.	4
3	Качество заполняемой воды	-	морская
4	pH воды в бассейне	-	7,2÷7,4
5	Температура воды в бассейне при проведении исследований	°С	14÷18
6	Концентрация остаточного свободного хлора в чаше бассейна	мг/л	0,2÷0,3
7	Концентрация связанного хлора в чаше бассейна	мг/л	0,2÷0,3
8	Солесодержание	г/л	16

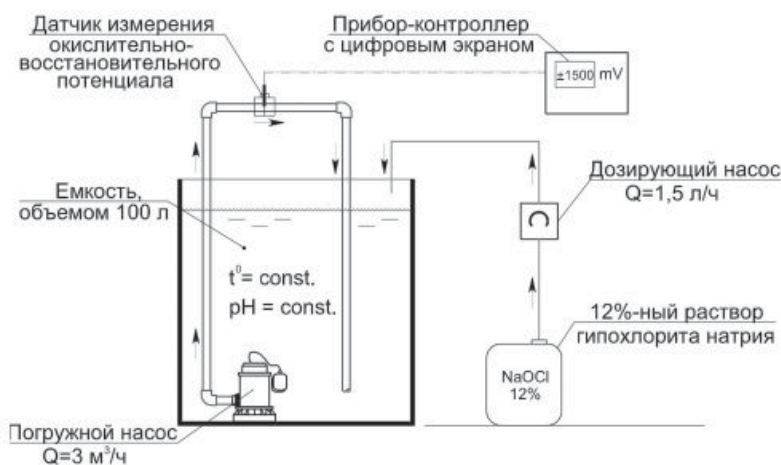


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

фильтров, циркуляционных насосов, оборудования дезинфекции воды. Дезинфекция воды производится раствором гипохлорита натрия марки «А» заводского изготовления. Характеристики бассейна для содержания китообразных в исследуемом дельфинарии приведены в табл. 1.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, фотография установки - на рис. 2.

Описание проведения экспериментов: В чистую, обработанную дезинфицирующим раствором емкость объемом 0,1 м³ набиралась вода из бассейна китообразных, после чего включался погружной насос, который, прокачивая воду через трубопровод с установленным измерительным электродом Eh, возвращал её назад в емкость, тем самым обеспечивая постоянное перемешивание воды. Производился замер значения Eh, после чего в работу включался дозирующий насос производительностью 1,5 л/час. При

использовании для дезинфекции 12 % раствора гипохлорита натрия марки А (Препарат «Эмовекс» производства «Маркопул-Кемиклс», Россия) увеличение значения концентрации активного хлора в емкости на 0,1 мг/л происходило через каждые 2 мин 50 с. Время работы дозирующего насоса измерялось секундомером, через каждые 2 мин. 50 с работы снимались показатели с цифрового табло прибора-контроллера Eh. Концентрация хлора в емкости повышалась до 1 мг/л. При проведении экспериментов кроме изменения концентрации остаточного свободного хлора варьировали следующими факторами: pH, температура, солесодержание, концентрация связанного хлора. Водородный показатель повышали после наполнения емкости добавлением препарата на основе щелочи согласно инструкции по применению. Для изменения температуры исходную воду нагревали водонагревателем до требуемой температуры, после чего проводили эксперимент. Солесодержание увеличивали путем добавления нейодированной соли «Экстра». Связанный хлор увеличивали следующим образом: вначале увеличивали концентрацию свободного хлора, после чего вносили препарат на основе аммиака, производили замер связанного и свободного хлора, только после этого проводили эксперимент.

Измерения концентраций остаточного свободного и связанного хлора проводились тест-прибором по методу Пейлина [3]. Измерения pH также проводились тест-прибором с использованием таблеток Phenol Red.

Был проведен дробный факторный эксперимент (ДФЭ) для нахождения статистически значимых факторов, после чего была определена эмпирическая зависимость Eh.

ДФЭ по изучению факторов, влияющих на Eh воды бассейна

В связи с тем, что на окислительно-восстановительный потенциал воды влияет множество факторов, изучение их влияния на Eh



Рис. 2. Вид экспериментальной установки.

Таблица 2

Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	Размерность	Уровни			Интервал варьирования
		Нижний -1	Основной (нулевой) 0	Верхний +1	
x ₁	г/л	16	17	18	0,4
x ₂	ОС	14	17	20	3
x ₃	-	7,2	7,4	7,6	0,2
x ₄	мг/л	0,2	0,6	1	0,4
x ₅	мг/л	0,1	0,3	0,5	0,2

и определение функциональных зависимостей сводится к необходимости проведения большого количества экспериментов. С целью сокращения необходимого объема работ была выдвинута гипотеза о том, что некоторые факторы, которые изменяются в бассейне дельфинария, могут оказывать на Eh незначительное влияние, следовательно, при расчетах потенциала ими можно пренебречь. Кроме того, предположили, что эффекты взаимодействия факторов на объекте маловероятны и пренебрежимо малы.

Цель проводимого эксперимента - определение статистически значимых факторов, влияющих на изменение окислительно-восстановительного потенциала воды бассейна для содержания дельфинов.

Была реализована ¼ реплика от полного факторного эксперимента (ПФЭ) 25, т.е.ДФЭ 25-2 [4], проводили 3 параллельных эксперимента для каждого опыта.

Варьируемые факторы:

x₁ – солесодержание, г/л;

x₂ – температура воды, ОС;

x₃ – водородный показатель, рН;

x₄ – концентрация остаточного свободного (активного) хлора, мг/л;

x₅ – концентрация связанного хлора, мг/л.

Таблица 3

Матрица планирования ДФЭ 25-2 и результаты эксперимента

№ опыта п/п	Варьируемые факторы										Отклик Y – Eh, В		
	x ₁		x ₂		x ₃		x ₄		x ₅		Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
	код	г/л	код	°С	код	-	код	мг/л	код	мг/л			
1	-	16	-	14	+	7,6	+	1	-	0,1	0,710	0,725	0,720
2	+	18	-	14	+	7,6	-	0,2	+	0,5	0,580	0,550	0,520
3	-	16	+	20	+	7,6	-	0,2	-	0,1	0,545	0,530	0,532
4	+	18	+	20	+	7,6	+	1	+	0,5	0,755	0,7350	0,740
5	-	16	-	14	-	7,2	+	1	+	0,5	0,760	0,762	0,770
6	+	18	-	14	-	7,2	-	0,2	-	0,1	0,550	0,610	0,620
7	-	16	+	20	-	7,2	-	0,2	+	0,5	0,620	0,610	0,580

Параметром, для которого определялась функция отклика, являлся окислительно-восстановительный потенциал.

Последовательность проведения эксперимента: в чистую, обработанную дезинфицирующим раствором емкость объемом 0,1 м³ набирали воду из бассейна для содержания дельфинов. В воде изменялись варьируемые факторы x₁, x₂, x₃, x₅ до требуемых значений, после чего проводилось измерение окислительно-восстановительного потенциала.

Уровни факторов и интервалы варьирования приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведена матрица планирования ДФЭ 25-2 и результаты эксперимента.

Для исключения систематических ошибок порядок проведения экспериментов определялся по таблицам случайных чисел.

При обработке результатов эксперимента был проведен расчет построчных средних, определены построчные выборочные дисперсии, однородности дисперсий по критерию Кохрена, после чего для отрезка ряда Тейлора определены коэффициенты в уравнении регрессии:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5, \quad (1)$$

где b₀ – свободный член уравнения;

b_i – коэффициенты уравнения регрессии;

x_i – факторы уравнения регрессии.

Результаты вычислений:

$$\begin{aligned} b_0 &= 0,6568 & b_1 &= 0,0015 \\ b_2 &= 0,0004 & b_3 &= -0,0200 \\ b_4 &= 0,0862 & b_5 &= 0,0083 \end{aligned}$$

После этого была проверена значимость коэффициентов регрессии с использованием критерия Стьюдента. Для этого был определен доверительный интервал Δb=0,00857.

Те коэффициенты, абсолютные значения которых больше доверительного интервала,

статистически значимы. Если абсолютное значение меньше доверительного интервала, коэффициент считался статистически незначимым. Таким образом, уравнение регрессии приняло вид:

$$Y_{\text{расч.}} = 0,6568 - 0,02x_3 + 0,0862x_4. \quad (2)$$

Проверка адекватности полученной модели с использованием критерия Фишера показала, что модель (2) адекватна при уровне значимости $\alpha=0,05$.

После перехода от кодированных переменных к натуральным окончательное уравнение регрессии приняло вид:

$$Eh = 1,268 - 0,1pH + 0,215C_{Cl}, \text{ В} \quad (3)$$

где

Eh – окислительно-восстановительный потенциал воды бассейна для дельфинов, В;
 pH – водородный показатель;

C_{Cl} – концентрация остаточного свободного хлора, мг/л.

Уравнение (3) показывает, что с увеличением pH окислительно-восстановительный потенциал снижается; с увеличением концентрации свободного хлора потенциал воды увеличивается. Остальные исследуемые факторы при определении окислительно-восстановительного потенциала воды бассейна для содержания дельфинов являются статистически незначимыми, их влиянием на потенциал можно пренебречь.

Определение эмпирической зависимости редокс-потенциала от концентрации остаточного (активного) хлора и pH

Для определения характера изменения кривой зависимости окислительно-восстановительного потенциала от концентрации остаточного (активного) хлора и pH были проведены дополнительные эксперименты. Цель проводимых исследований - определение эмпирической зависимости Eh от C_{Cl} и pH для возможности регулирования концен-

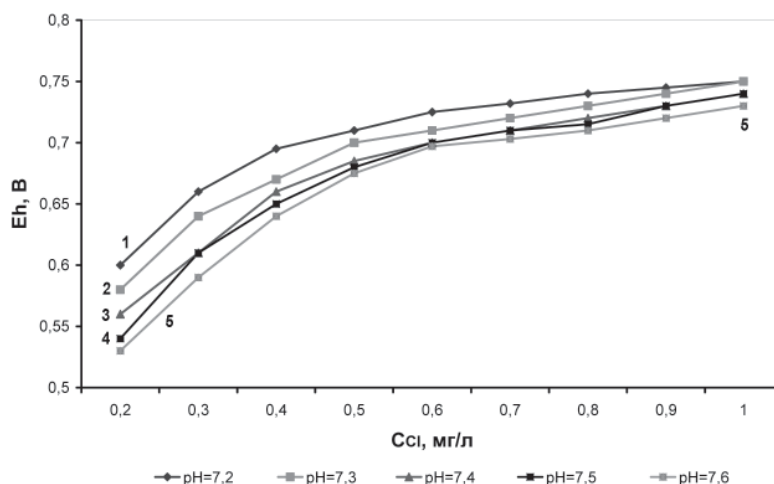


Рис. 3. Экспериментальные значения редокс-потенциала при увеличении концентрации хлора и pH воды.

трации остаточного хлора по измерению Eh при различном pH.

Исследования проводились в Анапском дельфинарии-океанариуме.

Параметры воды при проведении эксперимента:

Температура – 18 °С;

pH - 7,2, 7,3, 7,4, 7,5, 7,6.

Солесодержание - 16 г/л

Концентрация связанного хлора - 0,2 мг/л

Концентрации свободного хлора - 0,2±1 мг/л

Варьируемыми факторами являлись концентрация свободного хлора и pH, определяемый параметр – окислительно-восстановительный потенциал Eh , В. В каждом последующем опыте pH воды повышали на 0,1 единицы, после чего повторяли эксперимент по изучению зависимости Eh от C_{Cl} .

При проведении экспериментов были получены данные, представленные в табл. 4 и на рис. 3.

Определение эмпирической зависимости Eh от C_{Cl} произвели по методу наименьших квадратов [5]. При исследовании функций для определения эмпирической зависимости рассматривались степенная, показательная,

Таблица 4

Значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh В) при различных pH и концентрации свободного хлора

№ эксп.	pH	Концентрация остаточного свободного хлора C_{Cl} , мг/л								
		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
		Окислительно-восстановительный потенциал Eh , В								
1	7,2	0,600	0,660	0,695	0,710	0,725	0,732	0,740	0,745	0,750
2	7,3	0,580	0,640	0,670	0,700	0,710	0,720	0,730	0,740	0,750
3	7,4	0,560	0,610	0,660	0,685	0,700	0,710	0,720	0,730	0,740
4	7,5	0,540	0,610	0,650	0,680	0,700	0,710	0,715	0,730	0,740
5	7,6	0,530	0,590	0,640	0,675	0,697	0,703	0,710	0,720	0,730

дробно-линейная, логарифмическая, гиперболическая и дробно-рациональная функции. Наименьшая сумма квадратов отклонений вычисленных значений функции от опытных данных составила дробно-рациональная функция:

$$Eh = \frac{C_{Cl}}{a + b \cdot C_{Cl}}, \quad (4)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты уравнения.

Значения эмпирических коэффициентов определяли способом, описанным ниже.

Ставим гипотезу, что дробно-рациональная зависимость применима к найденной экспериментальной зависимости Eh от C_{Cl} . По методу выравнивания [5] проверяем возможность использования эмпирической формулы. Для этого заменяем переменную Eh новой переменной $Y = C_{Cl}/Eh$.

Линейное уравнение, полученное при выравнивании, имеет вид:

$$Y = a + b \cdot C_{Cl}, \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения (5) находим способом построчных средних. Для этого определим все известные варианты уравнения (5), после чего просуммируем первые пять уравнений и последние четыре, после чего решим систему двух уравнений с двумя неизвестными.

Для определения эмпирической зависимости $Eh = f(C_{Cl}; pH)$ вначале были найдены эмпирические коэффициенты a и b формулы (4) для всех исследуемых значений pH . Результаты вычислений представлены в *табл. 5*.

Коэффициенты a и b являются функциями от pH . Графики зависимости a от pH и b от pH представлены на *рис. 4, 5*.

Зависимость коэффициента a от pH описывается полиномиальной функцией:

$$a = -0,225pH^2 + 3,452pH - 13,114 \quad (6)$$

Квадрат коэффициента корреляции Пирсона для полиномиальной зависимости a от pH

Таблица 5

Результаты вычислений эмпирических коэффициентов функциональной зависимости (4)

№ эксперимента	Эмпирические коэффициенты	
	a	b
1	0,0781	1,2539
2	0,0979	1,2420
3	0,1115	1,2444
4	0,1216	1,2341

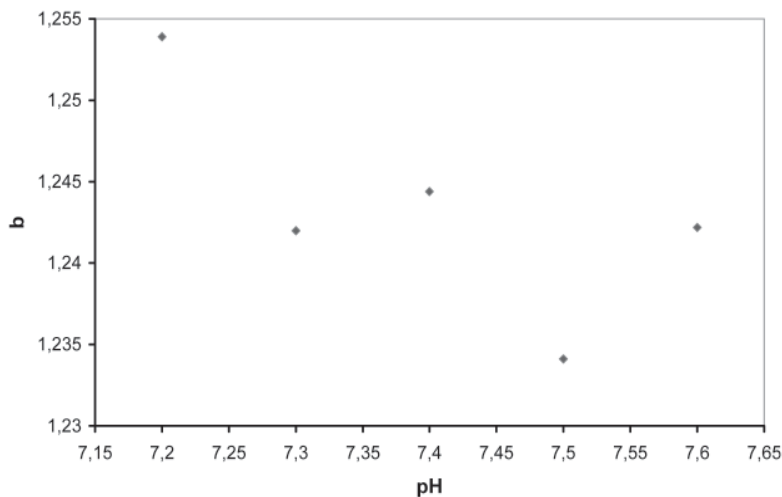


Рис. 4. Изменение коэффициента a при увеличении pH .

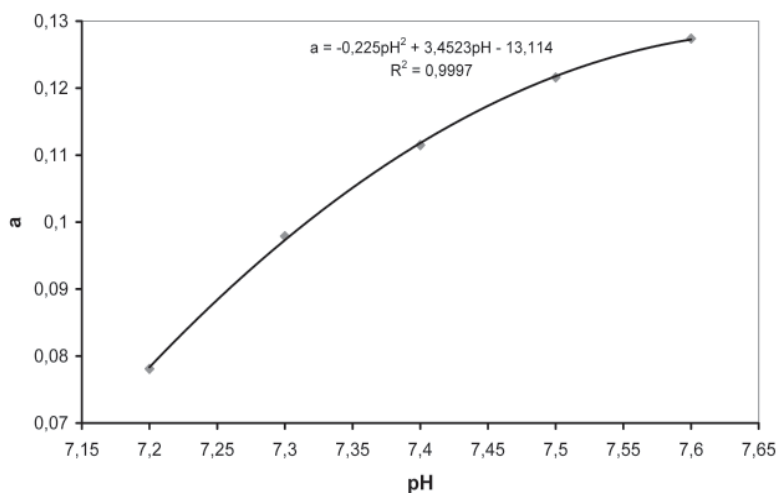


Рис. 5. Изменение коэффициента b при увеличении pH .

составляет $R^2 = 0,997$, что свидетельствует о высоком соответствии вычисленных значений функции и опытных данных.

Изменение коэффициента b не превысило 1,6 %, что свидетельствует о низком влиянии pH на данный коэффициент. Среднеарифметическое значение коэффициента составило:

$$b_{cp} = 1,243 \quad (7)$$

Подставив полученные значения (6) и (7) в формулу (4) получили:

$$Eh = \frac{C_{Cl}}{1,243 \cdot C_{Cl} - 0,225 \cdot pH^2 + 3,452 \cdot pH - 13,114}, \text{ В} \quad (8)$$

Отсюда:

$$C_{Cl} = \frac{Eh \cdot (-0,225 \cdot pH^2 + 3,452 \cdot pH - 13,114)}{1 - 1,2433 \cdot Eh}, \text{ мг/л} \quad (9)$$

Сравнение значений окислительно-восстановительного потенциала, полученных экспериментальным путем в опытах ДФЭ, а также расчетные значения, полученные при

использовании формулы (8), показали, что значения Eh совпадают в пределах уровня значимости 0,05.

rH₂ как критерий качества воды в бассейне для содержания дельфинов

Окислительно-восстановительный потенциал воды бассейна позволяет судить о количестве свободного (активного) хлора в чаше, однако не дает полного представления о качестве дезинфекции, качестве воды, реальных окислительных свойствах, которые несмотря на одинаковую концентрацию активного хлора изменяются при различных температуре воды и pH. Таким образом, Eh не может служить надежной характеристикой санитарного состояния воды в бассейне. Более объективным показателем процессов, проходящих в воде, является rH₂.

rH₂ – условный показатель качества воды. Для определения rH₂ не существует методов измерения, эта величина вычисляется по формуле Нернста [6]:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0,0001 \cdot (273 + t^{\circ})} + 2 \cdot pH \quad (10)$$

Окислительно-восстановительный потенциал Eh зависит от концентрации ионов водорода в воде, с его помощью можно характеризовать окислительно-восстановительные условия только при постоянном значении pH. В противоположность этому rH₂ зависит только от концентрации восстановителя, поэтому rH₂ уже непосредственно характеризует окислительно-восстановительные условия.

Ключевые слова:

дельфинарий,
морская вода,
редокс-потенциал,
анализ воды,
регулирование

«Нейтральным» пунктом для окислительно-восстановительных реакций принимается rH₂ = 28. В случае, если rH₂ > 28, в воде преобладают окислительные процессы.

Оптимальными условиями качества воды в бассейне для содержания морских млекопитающих являются:

Температура –25 °С;

pH - 7,2;

Солесодержание - 16-20 г/л

Концентрация связанного хлора - 0,2 мг/л

Концентрации свободного хлора - 0,3 мг/л

Окислительно-восстановительный потенциал - 0,66 В

Рассчитаем значение показателя rH₂ для этих условий:

$$rH_2 = \frac{0,66}{0,0001 \cdot (273 + 25)} + 2 \cdot 7,2 = 36,6$$

Таким образом, оптимальным для содержания китообразных является rH₂ = 36,6. Отклонение в значении данного показателя свидетельствуют о снижении качества воды. Регулирование величины rH₂ может проводиться корректировкой концентрации остаточного свободного хлора в допустимых пределах и, следовательно, Eh, снижением pH до оптимального значения 7,2, а также изменением температуры воды. Следует учитывать, что при снижении температуры замедляется не только скорость размножения микроорганизмов, но и активность дезинфицирующего вещества, к тому же морские животные весьма болезненно реагируют на изменение температурного режима. Поэтому





к изменению температуры воды следует прибегать в крайних случаях. Значения rH_2 ниже 32,9, а также выше 40,5 свидетельствуют о возникновении аварийной ситуации – один или несколько параметров находятся за пределами допустимых значений для содержания морских млекопитающих.

Заключение

В заключение следует отметить, что регулирование остаточной концентрации хлора по величине rH_2 недопустимо, т.к. при компенсировании температуры воды и pH возможно повышение концентрации остаточного хлора выше максимально-

допустимых значений. Контроль остаточной концентрации хлора и регулирование его концентрации в автоматическом режиме должен производиться по показателю Eh.

Литература

1. Серпокрьлов Н.С. Водоподготовка бассейнов рециркуляционного типа для содержания морских млекопитающих / Н.С. Серпокрьлов, С.В. Кожин // Водоснабжение и канализация 2011. № 1-2. С. 48-58.
2. ГОСТ Р 53491.1-2009. Бассейны. Подготовка воды. Часть 1. Общие требования. М.: Стандартинформ, 2009. 47 с.
3. ГОСТ 18190. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1974. 7 с.
4. Спиринов Н.А. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента. / Н.А. Спиринов, В.В. Лавров. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. 257 с.
5. Батунер Л.М. Математические методы в химической технике. / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. Л.: Изд-во Химия, 1971. 824 с.
6. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1979. – 340 с.



N.S. Serpokrylov, S.V. Kozhin

REGULATION OF WATER QUALITY IN DOLPHIN POOLS BY REDOX POTENTIAL

Statistically significant factors of water redox potential influence on dolphins have been experimentally determined. Empirical dependence of free chlorine residual concentration,

redox potential and pH was found. That allows to regulate the quality of water in the pool automatically. The optimal value of the index rH_2 for the content of marine mammals was given.

Key words: dolphinarium, sea-water, redox-potential, water analysis, regulation

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕКИ ШУГУРОВКА

Исследовано влияние неорганизованных диффузных источников загрязнения на качество придонной воды и донных отложений р. Шугуровка с использованием различных биологических методов контроля. Показана необходимость расширения рамок биотестирования с использованием реакции организмов на конкретные токсиканты на основе физиологических, поведенческих и других характеристик.

Введение

Проблема устойчивого экологического и социально-экономического развития отдельных регионов России тесно связана с решением вопросов охраны и восстановления окружающей среды. Возрастающее антропогенное воздействие на окружающую среду выделяет ряд проблем, связанных с установлением характера, масштабов и последствий воздействия загрязняющих веществ на водные экосистемы. Основными следствиями этого влияния являются изменения структуры сообществ, круговорота веществ, функциональных характеристик и основных направлений развития экосистем [1].

В связи с этим совершенствование оценки качества природных сред является одной из важнейших задач современной экологии. Ввиду недостаточности системы санитарно-гигиенических нормативов, основанной на химических анализах загрязняющих веществ, для оценки качества природных сред большое внимание привлекает биотическая концепция экологического контроля. В настоящей работе проведена комплексная оценка современного экологического состояния р. Шугуровка, которая протекает в зоне активной деятельности промышленных предприятий химического и нефтехимического профиля г. Уфа, в том числе производства пестицидов, и является дренажной системой для стоков, формирующихся на их территории. Актуальность исследования обусловлена и тем, что устье р. Шугуровка расположено выше Южного водозабора на р. Уфа, который служит основным источником питьевой воды населения г. Уфа.

А.Т. Магасумова *

соискатель кафедры аналитической химии, ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, начальник отдела физико-химических методов анализа, ГБУ Управление государственного аналитического контроля Минэкологии РБ

Т.П. Смирнова,

кандидат химических наук, главный специалист отдела физико-химических методов анализа, ГБУ Управление государственного аналитического контроля Минэкологии РБ

А.П. Ступин,

начальник отдела биологического контроля, ГБУ Управление государственного аналитического контроля Минэкологии РБ



В связи с этим р. Шугуровка является потенциальным источником загрязнения питьевого водозабора органическими токсикантами, в первую очередь фенолами [2, 3].

Известно, что фенолы, особенно его хлорпроизводные, являются токсичными веществами, способными аккумулироваться в донных отложениях и оказывать отрицательное воздействие на водную экосистему. Фенолы могут накапливаться в живых организмах и передаваться по трофической цепи. В наибольшем количестве эти соединения обнаруживаются в печени рыб, а затем (в порядке уменьшения) в жабрах, почках, селезенке, мышцах и кишечнике [4], а также они могут влиять на различные показатели жизнедеятельности представителей зообентоса (тубифицид, хирономид) [3]. Поэтому экологическое состояние р. Шугуровка было оценено комплексно на примере донных отложений - проведены идентификация и количественное определение органических соединений в донных отложениях р. Шугуровка, выявление острой и хронической токсичности придон-

* Адрес для корреспонденции: e-mail-ugak@ufanet.ru

ных вод и оценка структурно-функциональных характеристик зообентоса.

Материалы и методы исследования

Отбор проб придонной воды и донных отложений из р. Шугуровка проводили в соответствии с требованиями нормативных документов [5, 6]. Идентификацию и количественное определение индивидуальных фенолов проводили методом хромато-масс-спектрометрии [7]. Схема расположения точек контроля представлена на *рис. 1*. Биотестирование проб придонной воды и донных отложений р. Шугуровка проводили на тест-объектах *Daphnia magna* и *Paramecium caudatum*, культивируемых в лаборатории по стандартным методикам [8-10]. Острое и хроническое токсическое действие загрязняющих веществ устанавливали на тест-объекте *Daphnia magna*.

Для индикации качества воды по структурно-функциональным характеристикам бентофауны применяли систему сапробности Кольквитца–Марсона [11], основанную на принципе, отражающем отношение гидробионтов к кислороду, т.е. их оксифильность.

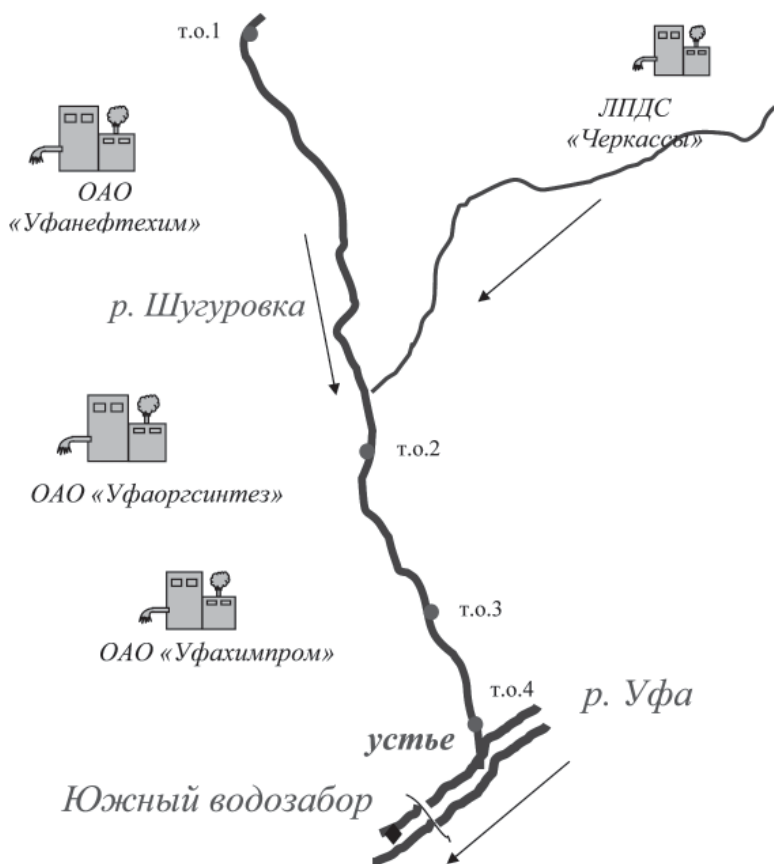


Рис. 1. Схема расположения точек контроля на р. Шугуровка.

В.И. Сафарова,
доктор химических наук, профессор, начальник
ГБУ Управление государственного аналитического контроля
Минэкологии РБ

Р.М. Хатмуллина,
кандидат химических наук, начальник отдела хроматографии, ГБУ Управление государственного аналитического контроля
Минэкологии РБ

Е.В. Фатянова,
кандидат технических наук, начальник отдела информации, ГБУ Управление государственного аналитического контроля
Минэкологии РБ

Результаты и их обсуждение

В *табл. 1* представлены результаты анализа донных отложений р. Шугуровка на содержание органических веществ.

Несмотря на отсутствие организованных сбросов сточных вод в р. Шугуровка, из полученных данных видно, что в донных отложениях реки присутствуют гидроксибензол (фенол), ксилолы и хлорированные фенолы. Выявленные концентрации и перечень идентифицированных хлорпроизводных фенола свидетельствуют о техногенном происхождении данных веществ. Это позволяет предположить, что они были аккумулированы донными отложениями в результате их постоянного поступления с водосборной площади реки. Известно, что эти соединения, обладая мутагенными, канцерогенными свойствами, могут представлять серьезную угрозу живым организмам [12].

Из данных *табл. 2, 3* видно, что наиболее уязвимой группой является молодь рыб. Безвредные концентрации фенола и его производных для бентосных и планктонных организмов значительно превышают нормативы ПДК_{рыб.хоз} для этих соединений. Этот вывод подтверждается отсутствием острой токсичности на стандартном тест-объекте *Daphnia magna* (*табл. 4*).

Показано, что из выбранных тест-объектов более чувствительным является *Paramecium caudatum* - токсическое воздействие зафиксировано в придонной воде в створе влияния производства пестицидов и в устьевой части реки по хемотоксической реакции организмов.

При этом следует отметить, что исследования, проведенные в условиях лабораторного эксперимента с использованием модельных растворов, содержащих 2,4-дихлорфенол с концентрацией 0,001 мг/дм³, показали хроническое токсическое действие на низших ракообразных *Daphnia magna* (снижение выживаемости *Daphnia magna* на 20 % от контрольного уровня на 20-е сут экспозиции).

Для оценки токсичности донных отложений по фенольным производным была использована летальная концентрация 0,071 мг/дм³ для личинок рыб (*табл. 3*). Было допущено, что летальная концентрация для бентосных организмов будет близка к этой концентрации (с учётом характера питания и условий развития).

Суммарное содержание хлорфенолов, рассчитанное по данным химического анализа, составило 0,098 мг/дм³, т.е. концентрацию, близкую к летальной. Таким образом, накопление хлорфенолов в донных отложениях

Таблица 1

Результаты определения органических веществ в донных отложениях р. Шугуровка

Определяемые ингредиенты	Содержание, мг/кг (в пересчете на воздушно-сухие донные отложения)			
	Фоновый створ (т.о. 1)	в створе влияния производства органического синтеза (т.о. 2)	в створе влияния производства пестицидов (т.о. 3)	Устье реки (т.о. 4)
Гидроксibenзол	<0,0005	0,0025	0,0310	0,048
м (п)-Ксилолы	0,0010	0,0007	0,0023	0,0012
о-Ксилол	0,0040	0,0016	0,0076	0,0031
о-Хлорфенол	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
п-Хлорфенол	<0,0005	0,0020	<0,0005	0,012
2,4-Дихлорфенол	<0,00005	0,0002	0,0120	0,034
2,6-Дихлорфенол	<0,0005	<0,0005	0,012	0,0490
2,4,6-Трихлорфенол	<0,00005	<0,00005	<0,00005	0,003

может приводить к повреждению гидробионтов из разных систематических групп по биологическим, физиологическим и другим показателям. Результаты исследования состояния зообентоса р. Шугуровка представлены в табл. 5.

В результате идентификации видового состава бентосных животных выявлено сравнительно небольшое число видов (8) из трёх классов животного мира. Лидирующую роль играли α -мезосапробные организмы - личинки большекрылки *Sialis lutaria*. Видовое разнообразие зообентоса практически не менялось при движении от фонового участка вниз по течению. Необходимо обратить внимание на то, что в исследованных пробах отсутствовали представители класса *Oligo-chetae* и личинки *Chironomus plumosus*.

Таким образом, при анализе структуры зообентоса р. Шугуровка выявлены изменения, которые могут быть связаны с техногенным

Таблица 2

Безвредные концентрации органических соединений для гидробионтов по [12] для фенола и [13] для пентахлорофенолята натрия

Организмы	Показатели	Концентрация, мг/дм ³	
		Пентахлорофенолят натрия	Фенол
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Число клеток	0,01	н/д
<i>Daphnia magna</i>	Выживаемость	0,001	н/д
	Число генераций	0,001	н/д
	Линька	0,01	н/д
<i>Tubifex tubifex</i>	Выживаемость	0,01	н/д
Личинки <i>Chironomus plumosus</i>	Выживаемость	0,005	н/д
	Окукливание	0,01	н/д
	вылет	0,01	н/д
Рыбы	Выживаемость	н/д	0,1-0,5

н/д - нет данных

Таблица 3

Летальные и токсические концентрации фенола и его производных для различных организмов по [12, 14]

Организмы	Показатели	Концентрация, мг/дм ³						
		Нитрофенол			Хлорфенол		Пента-хлорфенолят натрия	Фенол
		о-*	м-*	п-*	о-*	пента-		
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Число клеток	36 _Т	28 _Т	72 _Т	н/д	н/д	н/д	40 _Т
<i>Daphnia magna</i>	Выживаемость	60 _Т	24 _Т	14 _Т	0,86 _Л	н/д	н/д	3,47 _Л **
Личинки рыб		н/д	н/д	н/д	н/д	0,071 _Л	н/д	5,0-10,0 _Л
Гольян		125-130 _Л	20-22 _Л	30-35 _Л	11,63 _Л	0,21 _Л	0,04 _Т	0,079 _Л

*-о-, м-, п - изомеры; Л - летальная, Т - токсическая концентрация, н/д - нет данных;

** - летальная концентрация по [14].

Таблица 4

Результаты токсикологического контроля придонной воды и донных отложений р. Шугуровка (n=3)

Место отбора проб	Контролируемый объект	Индекс токсичности, Т <i>Paramecium caudatum</i> *	Выживаемость, <i>Daphnia magna</i> (%)**
Устье р. Шугуровка (т.о. 4)	придонная вода	0,76	100,0
	донные отложения	0,70	100,0
В створе влияния производства пестицидов (т.о. 3)	придонная вода	0,96	100,0
	донные отложения	0,38	100,0
В створе влияния производства оргсинтеза (т.о. 2)	придонная вода	0,53	не анал.
	донные отложения	0,41	100,0
фоновый створ (т.о. 1)	придонная вода	0,53	100,0
	донные отложения	0,38	100,0

* - $0,0 < T \leq 0,4$ - допустимая; $0,40 < T \leq 0,7$ - умеренная; $T > 0,70$ - высокая степень токсичности ** - острая токсичность (в случае гибели 50 % и более особей).

Таблица 5

Состав зообентоса р. Шугуровка

№	Виды гидробионтов	Точки контроля*				Тип питания	Сапробность
		1	2	3	4		
Класс Hirudinea							
1	<i>Erpobdella octoculata</i> (L., 1758)	+	-	+	-	зоофаг	α
Класс Bivalvia							
2	<i>Sphaerium corneum</i> L., 1758	.+	+	+	-	эврифаг	α
Отряд Ephemeroptera							
3	<i>Baetis rhodani</i> Pictet, 1843	+	-	-	+	фитофаг	β
Отряд Megaloptera							
4	<i>Sialis lutaria</i> L., 1758	+	+	+	+	зоофаг	α
Отряд Coleoptera							
5	<i>Dytiscus</i> sp.	-	-	-	+		
Отряд Diptera							
6	<i>Tabanidae</i> gen.sp.	+	+	-	+	зоофаг	β
7	<i>Ablabesmyia</i> gr. <i>monilis</i> (L., 1758)	-	+	+	-	зоофаг	β
8	<i>Demicryptochironomus vulneratus</i> Zetterstedt, 1860	-	+	-	+	зоофаг	α
ИТОГО:		5	5	4	5		

* - т.о. 1 - фоновый створ; т.о. 2 - в створе влияния производства оргсинтеза; т.о. 3 - в створе влияния производства пестицидов; т.о. 4 - устье р. Шугуровка. (период отбора проб май-сентябрь)

загрязнением. Об этом свидетельствует низкое видовое разнообразие бентосных сообществ и преобладание среди донных организмов видов, устойчивых к антропогенному воздействию.

Заключение

Несмотря на отсутствие организованных сбросов промышленных сточных вод в р. Шугуровка, донные отложения загрязнены фенолом и хлорированными фенолами, токсичными веществами техногенного происхождения. Поскольку биологическое разложение хлорированных соединений в природных условиях протекает крайне медленно, можно прогнозировать их прогрессивное накопление в донных отложениях.

Результаты структурно-функциональных исследований бентофауны (низкое видовое разнообразие, превалирование в составе бентоценозов личинок насекомых) являются подтверждением техногенного влияния на экосистему р. Шугуровка. Однако, в связи с отсутствием систематических исследований по определению пороговых концентраций хлорированных производных фенола на гидробионты, необходимо расширение рамок биотестирования для проведения мониторинга донных отложений с использованием свойств организмов и разработка новых подходов к выбору тест-организмов на основе физиологических, поведенческих и других характеристик.

Литература

1. Баканов А.И. Использование зообентоса для мониторинга пресных вод // Биол. внутр. вод. 2000. № 1. С. 108-111.

2. Сафарова В.И. Оценка воздействия промплощадки ОАО «Уфахимпром» на экологическое состояние реки Шугуровка / В.И. Сафарова, А.Т. Магасумова // *Материалы межрегиональной научно-практической конференции «Чистая вода Башкортостана – 2008»*. Уфа. 2008. С. 197-202.
3. Красногорская Н.Н. Влияние поверхностного стока с территории нефтеперерабатывающих предприятий на качество воды реки Шугуровки. / Н.Н. Красногорская, Т.А. Рогозина, А.Н. Асеев // *Материалы 7-го Конгресса нефтегазопромышленников России*. 2007. С. 17-19.
4. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.
5. ГОСТ 51592-2000. Вода. «Общие требования к отбору проб». М.: Изд-во стандартов. 2000. 31 с.
6. ГОСТ 17.1.5.01-80. Гидросфера. «Общие требования к отбору проб» донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность». М: Изд-во стандартов. 1980. 5 с.
7. ФР. 1.31.2008.04431. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола, о - хлорфенола, о-крезола, п-крезола, нитробензола, 2,4-дихлорфенола, п-хлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 1-метилнафталина, 2,4,6-трихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола в пробах очищенных сточных и природных вод методом хромато-масс-спектрометрии. Методика аттестована в метрологической службе ГУ УГАК ПНД В МСУ ХМС 3.4.-003-07, Уфа 2007, 21 с.
8. ФР.1.39.2007.03223. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из

Ключевые слова:

зоопланктон,
сапробность,
качество воды,
Нижегородское
Поволжье

- почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. М.: «Акварос». 2007. 47 с.
9. ФР.1.31.0005.01881. Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хоз.-питьевых, хоз.-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных вод экспресс методом с применением прибора «Биотестер». 2010. -С-Петербург, ООО «СПЕКТР-М». 19 с.
 10. ФР.1.31.2005.01882. Методика определения токсичности проб почв, донных отложений и осадков сточных вод экспресс-методом с применением прибора «Биотестер». 2010. С-Петербург, ООО «СПЕКТР-М». 19 с.
 11. Макрушин А.В. Биологический анализ качества вод. Л.:ЗИН АН СССР, 1974. 60 с.
 12. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия. 1982. 214 с.
 13. Строганов Н.С. Моделирование возможных изменений экосистемы при загрязнении по чувствительности гидробионтов к токсикантам. // *Материалы двух советско-американских симпозиумов «Влияние загрязнителей на водные экосистемы»*. Дулут – Миннесота. США. Л.: Наука. 1975, С. 142-149.
 14. Филов В.А. Вредные вещества в окружающей среде: В 4 ч. С.-Петербург: НПО «Профессионал», 2004. ч. 1. 402 с.



A.T. Magasumova, T.P. Smirnova, A.P. Stupin, V.I. Safarova, R.M.Hatmullina, E.V. Fatyanova

EVALUATION OF ECOLOGICAL STATE OF RIVER SHUGUROVKI

The influence of spontaneous pollution diffuse sources on the bottom water quality and sediments of the river Shugurovka was analyzed by various biological control methods.

The necessity of variation of biotesting methods using ability of organisms to respond to certain toxicants was shown.

Key words: bottom sediments, chlorophenols, biotesting, bioindication