

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	12	
Название статьи		Страницы	Цит.			
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	РОЛЬ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В БАЛАНСЕ АЗОТА ЭКОСИСТЕМЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ <i>Верхозина В.А., Верхозина Е.В., Чудненко К.В.</i>				3-7	2
	МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АНАЭРОБНОГО ЗАРАЖЕНИЯ В ВОДОЕМАХ <i>Саминский Г.А., Дебольская Е.И., Кузнецов И.С., Якушев Е.В.</i>				8-17	0
	ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЕСТИЦИДОВ НА ГИДРОБИОНТЫ РИСОВЫХ ПОЛЕЙ ТАЙЛАНДА <i>Комарова Т.В., Иваи Ч.Б., Суджира Х., Сомпан А., Алимova Ф.К., Шишкина Э.А., Мюллер И., Ноллер Б.</i>				18-22	0
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ						
	МНОГОЛЕТНЯЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ГОДОВОГО СТОКА ВОДЫ И ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НОРИЛО-ПЯСИНСКОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ <i>Иванов В.В., Румянцева Е.В.</i>				23-28	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	INTEGRATED TREATMENT OF LIQUID PHASE OF DRILLING CUTTINGS OF THE OIL-GAS -PRODUCTION ENTERPRISES: PROCESS DEVELOPMENT AND APPLICATION EXPERIENCE <i>Baranov A.E., Belov A.E., Erokhin M.A., Mavrov V.A., Muravev I.V., Kuznetsov S.V., Filatov N.I., Kazantseva N.N.</i>				29-37	2
	ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПУТЕМ НЕПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Дресвянников А.Ф., Желовицкая А.В.</i>				38-44	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	БИОСОРБЦИЯ УРАНА (VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КЛЕТЧНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ ПИВОВАРЕННЫХ ДРОЖЖЕЙ SACCHAROMYCES CEREVISIAE <i>Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М.</i>				51-55	2
	ВИДОВОЙ СОСТАВ, СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА И МОРФОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИЛИОФАУНЫ АЭРОТЕНКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ <i>Никитина Л.И., Жуков А.В., Трибун М.М.</i>				56-62	2
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ДЕСТРУКТИВНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛА <i>Соловьева А.А., Лебедева О.Е.</i>				63-66	2
	ОЧИСТКА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ НЕФТИ ПРИ ПОМОЩИ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЦЕОЛИТЕ <i>Терещенко Н.Н., Лушников С.В., Русских И.В., Писарчук А.Д.П.</i>				67-71	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОДЫ Р. МОСКВА В ЧЕРТЕ ГОРОДА <i>Щеголькова Н.М., Шашкина П.С., Маторин Д.Н., Осипов В.А., Рубин А.Б.</i>				72-79	0
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	ВЛИЯНИЕ СОЛЕННОСТИ ВОДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ <i>Макаревич Н.А., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Бровко О.С.Б.</i>				80-88	1

ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

	МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ МИКРОФОТОГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ <i>Кудухова И.Г., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Назаров В.М.</i>	89-93	3
SHORT COMMUNICATIONS			
	ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ ИРЕЛЯХСКОГО ГИМ С РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ <i>Федорова А.Ф., Портнягин А.С.</i>	94-97	1
	МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ В НАСАДОЧНЫХ АППАРАТАХ <i>Лаптев А.Г., Долгов А.Н.</i>	98-104	1
	ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОКРЕСТНОСТЯХ Г. ЧИТА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЖИТЕЛЯМИ ГОРОДА ДЛЯ ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ <i>Замана Л.В., Усманова Л.И., Усманов М.Т.</i>	105-109	0

РОЛЬ биогеохимических процессов В БАЛАНСЕ АЗОТА ЭКОСИСТЕМЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ

На сегодняшний день отсутствуют данные по активности биогеохимических процессов круговорота азота в оз. Байкал. На основе исследованных авторами процессов азотфиксации и денитрификации составлен баланс азота. Предполагалось, что хотя годовой сток нитратного азота с водным стоком р. Ангара составляет около $2,4 \cdot 10^3$ тонн/год, потеря азота с планктоном через Ангару (биосток) ничтожно мала. Как видно из полученных результатов, биосток соизмерим с потерей нитратного азота, и составляет $0,42 \cdot 10^3$ и $0,54 \cdot 10^3$ т/год, соответственно. В результате проведенных авторами исследований выявлено, что основная роль в процессах круговорота азота принадлежит микроорганизмам.

Введение

До недавнего времени изучение цикла круговорота азота в гидросфере считалось важной научной задачей, но не имеющей существенного практического значения. Недостаточное внимание к изучению этого вопроса объяснялось тем, что время нахождения фиксированного азота в океане считается продолжительным - около 10 тыс. лет, и баланс азота подобен таковому у других элементов, т.к. находится в стабильном состоянии или очень близок к этому. Серьезные попытки квалифицировать баланс связанного азота – денитрификации и фиксации азота – начались в 1970 годах и, несмотря на различные оценки исследователей, понятие о равновесном состоянии круговорота азота стало возможным лишь в середине 1980-х годов [1]. Однако пределы, в которых изменения денитрификации или фиксации азота могут влиять на баланс этого элемента в гидросфере, остаются спорными. Интерес к балансу азота привел к обширному диапазону исследований, в которых особое внимание уделяется биологическим измерениям специфических процессов (например, N_2 -фиксации и денитрификации), геохимическим измерениям в

масштабах водоема и комплексному моделированию.

Круговорот азота представляет собой взаимосвязанную цепь реакций превращения различных форм азота, ведущая роль в осуществлении которых, принадлежит микроорганизмам. Азотфиксация - процесс пополнения экосистемы азотом. Немаловажная роль в этом процессе принадлежит многим видам цианобактерий, образующим гетероцисты. Способностью к фиксации азота обладает широкий круг авто- и гетеротрофных микроорганизмов, как в аэробных, так и анаэробных условиях, обладающих ферментом нитрогеназой. Все они имеют похожий биохимический механизм фиксации молекулярного азота. Этот процесс называют биологической фиксацией азота.

Денитрификация представляет собой единственный биохимический процесс, ведущий к обеднению водоема азотом, что играет важную роль в процессах самоочищения водоемов. Только имея данные о количественном состоянии процессов, ведущих к накоплению или освобождению азота в водоемах, можно составить заключение о содержании этого элемента в экосистемах. Эти знания имеют существенное значение для развивающихся направлений по регулированию экосистем с целью контроля качества воды или увеличения первичной продуктивности водоема. Нужно отметить, что содержание отдельных форм азота в воде сильно меняется по сезонам года и зависит от развития фитопланктона, полноты и характера циркуляции воды в водоеме, а также от поступления азота из грунта, притока его с водосборного бассейна и т.д. Вместе с тем, содержание общего азота, а часто и его отдельных соединений, из года в год остается для одного и того же озера величиной постоянной.

Нередко основная масса органических и минеральных соединений азота поступает в озеро с водосборной площади и осадками в

В.А. Верхозина*,
профессор, доктор
технических наук,
ведущий научный
сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Института
геохимии
им. А.П. Виноградова
СО РАН,
Национальный
научно-
исследовательский
Иркутский
государственный
технический
университет

Е.В. Верхозина,
кандидат
биологических наук,
научный сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Института
земной коры СО РАН

* Адрес для корреспонденции: verhval@igc.irk.ru

виде дождя и снега. В сводке по вопросам научных основ эвтрофирования сделана попытка статистического подхода к трофической классификации вод на основе показателей среднего содержания связанного азота и фосфора, где подчеркивается, что проблема эвтрофирования связана не с содержанием питательных веществ в водоеме, а со скоростью поступления их извне. При этом роль биологических процессов никак не учитывалась.

В настоящее время выявлено, что азотный цикл в морях и океанах более динамичен, чем считали прежде. Время оборота фиксированного азота примерно равно 1500 лет [2]. Однако, несмотря на впечатляющие и быстрые успехи в исследовании циклов азота гидросферы, остаются нерешенными многие спорные вопросы. Исследование биогеохимических процессов трансформации азотсодержащих соединений в континентальных водоемах еще более актуально, чем в океане в связи с проблемой качества воды и интенсификацией антропогенного эвтрофирования.

Ввиду отсутствия данных по скоростям азотфиксации и денитрификации для экосистемы оз. Байкал, как и для подавляющего числа крупных водоемов в мире, баланс этого важнейшего биогенного элемента не был исследован. Для Байкала ранее был рассчитан сток нитратного азота через р. Ангара [3]. Роль биогеохимических процессов азотфиксации и денитрификации в балансе азота не был учтен, поскольку рассматриваемые процессы из-за трудностей измерения не были исследованы.

Цель работы - исследовать биогеохимические процессы азотфиксации и денитрификации и выявить их роль в балансе азота экосистемы оз. Байкал.

К.В. Чудненко,
доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией физико-химического моделирования.
Учреждение Российской академии наук Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Материалы и методы исследования

Основные проблемы и трудности измерений связаны со спецификой круговорота азота в природе. Хотя над каждым квадратным километром земной поверхности находится около 8 млн. тонн азота, для осуществления биохимических реакций необходимо разрушить его химическую инертность, а затем регулировать химическую активность обратимых реакций производства органического вещества. Весь этот цикл в водной толще и донных осадках крупных глубоких озер, где отсутствуют электрические разряды и пока еще несущественно антропогенное воздействие, могут осуществлять только микроорганизмы.

Для измерения процессов азотфиксации и денитрификации использован ацетиленовый метод, который основан на идее искусственного субстрата. Азот был заменен газами, отсутствующими в атмосфере, но с той же энергией связи - ацетилен и этилен. Достаточно инкубировать заданный объем или массу пробы в замкнутом объеме с ацетиленом, через заданное время зафиксировать ее и измерить образующиеся количества этилена. Затем делается хроматографический анализ, который может проводиться через какое-то время после отбора проб в лабораторных условиях.

Для расчета скорости азотфиксации по измеренным величинам использовали формулу, учитывающую растворимость этилена в воде путем введения коэффициента перераспределения Бунзена между фазами, равного для этилена, путем определения площади хроматографического пика этилена $C_э$ мкг/л за вычетом концентрации этилена в исходном ацетилене и содержания его в контрольной пробе:

$$C_э = (V_г K/a N t M) (1 + 0,122 V_ж/V_г)$$

K - продукция этилена единицей пробы, мкмоль,

$V_ж$ и $V_г$ - объем водной и газовой фаз в инкубационном сосуде, мл,

t - длительность инкубации (час),

N - количество анализируемой пробы (мл для воды и в г для донных осадков),

M - молекулярный вес этилена (28),

a - коэффициент пересчета скорости продуцирования этилена из ацетилена в скорость фиксации азота (теоретическое молярное соотношение, равное 3).

Таким образом, скорость азотфиксации будет рассчитана в мкмоль/г сут. (для донных осадков) или в мкмоль /мл сут. (для воды).



Метод привлекает своей простотой и пригодностью применения его в длительных и дальних экспедициях. Впервые использован на оз. Байкале в 1986 г. Методика и полученные результаты по исследованию этих процессов в экосистеме озера Байкал описаны ранее [4-6].

При денитрификации N_2O -редуктаза ингибируется ацетиленом, который подавляет восстановление закиси азота. Измеряется закись азота, образующаяся при денитрификации, практически отсутствующая в атмосфере.

Результаты и их обсуждение

Задача выявления роли биогеохимических процессов в балансе азота экосистемы оз. Байкал является особенно актуальной для контроля качества воды. При развитии туризма, строительстве коттеджей, кемпингов, саун на побережье озера наблюдается почти полное отсутствие очистных сооружений и поступление в воду большого количества органического азота с неочищенными сточными водами, что может привести к антропогенному эвтрофированию водоема. Гидрохимическими исследованиями установлено [7], что в воде оз. Байкал существует довольно устойчивая сезонная цикличность динамики азота, который присутствует, в основном, в форме нитратов. Аммонийный и нитритный азот можно выявить лишь в зонах литорали (мелководье) или в отдельных точках пелагиали при отмирании фитопланктона, который имеет ярко выраженную пространственно-временную неоднородность. Поэтому проследить динамику азота можно лишь по азоту, находящемуся в форме нитратов.

Изучение процессов азотфиксации и денитрификации в водной толще и донных осадках экосистемы оз. Байкал было начато в 1985 г. [6, 8], продолжено до 1991 г. и повторено в 2005 г. В данной работе проанализированы полученные результаты за все годы исследований. Выявлено слабое течение процессов азотфиксации и денитрификации в пелагиали озера и активное – в мелководных районах. Можно отметить высокую вариабельность активности азотфиксации в донных осадках Байкала. Активность азотфиксации изменялась в поверхностном слое донных осадков оз. Байкал от $0,025 \cdot 10^{-3}$ до $2,58 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г сут. Такой разброс рассматриваемых данных по всей площади озера обусловлен тем, что донные осадки Байкала имеют различный литологический и, соответственно, химический состав. Среднее квадратичное отклонение



(SD)= $0,075 \pm 0,041$ (55 %). В колонках байкальских грунтов активность азотфиксации имеет место во всех исследуемых пробах. Также на всех горизонтах были выявлены азотфиксаторы, активность и численность которых значительно варьируют в вертикальном и горизонтальном распределениях.

Основные проблемы и трудности измерений исследуемых процессов связаны со спецификой экосистемы оз. Байкал, которую невозможно считать единой из-за разницы глубин - пелагиаль более 1000 м и литоральная зона – несколько метров. Соответственно, наблюдается очень большая разница температурного и гидрохимического режима [9]. Для рассматриваемых процессов в водной толще водоемов важно иметь в виду, что молекулярный кислород является ингибитором фермента нитрогеназы. Поэтому микроорганизмы, фиксирующие азот, либо действуют и растут в анаэробных условиях и являются облигатными, либо факультативными анаэробами. Возможно, что в столь насыщенных кислородом водах, как оз. Байкал до самых больших его глубин, микроорганизмы имеют специальную систему защиты нитрогеназы от кислорода, т.к. азотфиксирующие микроорганизмы были выявлены в зоне литорали, пелагиали и в донных осадках экосистемы озера.

Как известно, денитрификация еще более сильно ингибируется свободным кислородом, чем процесс азотфиксации, т.е. для ее протекания необходимы анаэробные условия. Поэтому в донных осадках денитрификация протекает значительно быстрее, чем в водной толще, хотя в оз. Байкал при отмирании водорослей после их массового цветения могут наблюдаться микрозоны с пониженным содержанием кислорода и повышенным содержанием органического вещества, где начинают работать денитрификаторы. Скорости процессов азотфиксации и денит-

Таблица 1

Баланс азота в озере Байкал по средним многолетним данным

Приход	10 ³ -т/год	Вклад, %	Расход	10 ³ -т/год	Вклад, %
NO ₃ с притоками и осадками	0,54	0,26	NO ₃ через р. Ангара	0,54	0,26
Азотфиксация в водной толще	201,5	98	Биосток планктона через р. Ангара	0,42	0,21
Азотфиксация в донных осадках	3,96	1,74	Захоронение в донных осадках	70	34,15
			Денитрификация в донных осадках	134	65,38
Всего	206	100	Всего	205	100

рификации обнаруживают столь же значительную пространственно-временную изменчивость, как и изменчивость бактериопланктона в экосистеме озера [10], что не наблюдается в мелководных озерах.

Бассейну оз. Байкал свойственно весьма сложное распределение речного стока, обуславливающее различную интенсивность его поступления в отдельные части котловины озера. Тем не менее, на основе гидрохимических съемок был рассчитан годовой сток нитратного азота. Хотя содержание нитратного азота в экосистеме озера подвержено большим сезонным изменениям [11], его многолетняя средняя концентрация составляет 40 мг/м³. С водным стоком р. Ангара концентрация нитратного азота составляет около $2,4 \cdot 10^3$ т/год. Сток из озера $Q = 60,4$ км³/год [3]. Баланс средней многолетней концентрации NO₃ осуществляется за счет притока в озеро (реки, осадки и т.д.).

При подсчете баланса азота в оз. Байкал показано, что вклад бактериальных процессов, рассчитанных по средним многолетним данным, существенен (табл. 1).

Как видно из полученных результатов, потеря азота с планктоном через р. Ангара (биосток) соизмерим с потерей нитратного азота - $0,42 \cdot 10^3$ и $0,54 \cdot 10^3$ т/год, соответственно. Самый большой процент поступления азота в процессе азотфиксации наблюдается в водной толще экосистемы Байкала и составляет $201,5 \cdot 10^3$ т/год. В донных осадках озера, процесс фиксации азота идет довольно активно. В целом, рассчитанная на всю площадь озера, скорость азотфиксации составляет $3,96 \cdot 10^3$ т/год. Расходная часть баланса азота при захоронении в донных осадках озера составляет $70 \cdot 10^3$ т/год и в процессе денитрификации $134 \cdot 10^3$ т/год; в водной толще озера денитрификация практически не выявлена.

В результате проведенной работы оценены элементы баланса азота в экосистеме оз.

Байкал и выявлена роль процессов азотфиксации и денитрификации. Следует отметить, что баланс азота в озере является непостоянным, зависящим от времени. На рассматриваемые процессы существенное влияние оказывают климатические изменения, такие как урожайные и неурожайные по фитопланктону годы [12], т.к. фитопланктон является основным поставщиком органического вещества в экосистему озера. Вклад процессов фиксирования азота бактериопланктоном соизмерим с содержанием растворимых форм азота в озере.

Заключение

Впервые оценены биогеохимические процессы азотфиксации и денитрификации и выявлена их роль в балансе азота экосистемы оз. Байкал. Как видно из полученных результатов, потеря азота с планктоном через р. Ангара (биосток) соизмерим с потерей нитратного азота - $0,42 \cdot 10^3$ и $0,54 \cdot 10^3$ т/год, соответственно. При захоронении в донных осадках озера расходная часть баланса азота составляет $70 \cdot 10^3$ т/год азота, т.е. величину, на два порядка большую, чем сток нитратного азота. Самый большой процент поступления азота в процессе азотфиксации выявлен в водной толще экосистемы озера, включая зоны пелагиали - $201,5 \cdot 10^3$ т/год. В донных осадках озера процесс фиксации азота идет довольно активно. В целом, рассчитанная на всю площадь озера скорость азотфиксации составляет $3,96 \cdot 10^3$ т/год. В процессе денитрификации в донных осадках теряется $134 \cdot 10^3$ т/год азота, в водной толще озера денитрификация практически не выявлена.

Таким образом, вклад бактериальных процессов, рассчитанных по средним многолетним данным, значителен. Установлено, что процессы азотфиксации и денитрификации



играют существенную роль в балансе азота экосистемы оз. Байкал, хотя ранее предполагалось, что они незначительны. Поскольку пелагиаль озера насыщена кислородом до дна, то процессы денитрификации (освобождение экосистемы от интенсивного поступления азота) слабые, и эту особенность следует учитывать в процессах антропогенной деятельности.

Литература

1. Codispoti, L.A. Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean // Codispoti, L.A., Christensen J.P // Mar. Chem., 1985. V. 16. P. 277-300.
2. Gruber N. Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification / Gruber N., Sarviento J. L. Gruber N., Sarviento J. L. // Global Biogeochem., 1997. V. 11. P. 235-266.
3. Афанасьев А.Н. Водные ресурсы и водный баланс бассейна озера Байкал. Новосибирск: Наука СО АН СССР. 1976. 239 с.
4. Верхозина В.А. Микроорганизмы круговорота азота в воде Байкала // Экологические аспекты водной микробиологии. Новосибирск: Наука, 1984. С. 10-18.
5. Верхозина В.А. Влияние антропогенного фактора на микробиальные процессы круговорота азота // Совершенствование регионального мониторинга состояния оз. Байкал. Л.: Гидрометиздат, 1985. С. 66-70.
6. Верхозина В.А. Фиксация азота и денитрификация в грунтах Южного Байкала //

Ключевые слова:

денитрификация,
нитрификация,
азотфиксация,
круговорот,
баланс

- Верхозина В.А., Одинцов В.С., Илялетдинов А.Н // Изв. АН КазССР. 1987. № 5. С. 51-55.
7. Folkner K.K. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal / Folkner K.K., Measures C., Herbelin S.E., Edmond J.M., and Weiss R.F. // Limnology. and Oceanog. 1991. V. 36. N. 3. P. 413-423.
 8. Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал. М.: Изд-во АН СССР. 1961. 311 с.
 9. Codispoti, L.A. The ocean fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the antropocene? // Codispoti, L.A., Brandes J.A., Christensen J.P., Devol A.N., Naqvi S.W.A., Paerl H.W., Yoshinari T. // Sci. Var. 2001. V. 65. P. 85-105.
 10. Верхозина В.А. Проявление климатической изменчивости в периодичности урожайности планктона озера Байкал // Верхозина В.А., Куснер Ю.С., Павлова Т.В., Потемкин В.Л. // ДАН 2000. Т. 374. № 2. С. 252-254.
 11. Folkner K.K. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal / Folkner K.K., Measures C., Herbelin S.E., Edmond J.M., and Weiss R.F. // Limnology. and Oceanog. 1991. V. 36. N. 3. P. 413-423.
 12. Верхозина В.А. Процессы азотфиксации и денитрификации в озере Байкал, их влияние на качество воды и общий баланс азота в экосистеме / Верхозина В.А., Верхозина Е.В., Куснер Ю.С. // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири. Научная конференция. Томск. ТПУ. 2003. С. 220-222.

V.A. Verkhosina, E.V. Verkhosina, K.V. Chudnenko

BIOGEOCHEMICAL PROCESSES ROLE IN NITROGEN BALANCE OF LAKE BAIKAL ECOSYSTEM

The role of biogeochemical processes is described in the overall nitrogen balance of the Baikal based on the activity of nitrogen and denitrification processes. Previously it was assumed that the

biological processes of the nitrogen circulation are small and do not play a decisive role in the overall balance of nitrogen. As can be seen from the results, the runoff is commensurable with the loss of nitrate

nitrogen, and is $0,42 \cdot 10^3$ and $0,54 \cdot 10^3$ t/y respectively.

Key words: denitrification, nitrogen fixation, nitrogen circulation, balance

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

ПРОЦЕССА АНАЭРОБНОГО ЗАРАЖЕНИЯ В ВОДОЕМАХ

Работа посвящена рассмотрению возможностей исследования гидрофизического и биогеохимического режимов меромиктического водоема на основе использования объединенных биогеохимической модели ОхуДер и трехмерной гидродинамической модели GETM на примере фьорда Хуннбунн и системы Шатурских озер-охладителей. Основной целью работы была параметризация процессов кислородного истощения, приводящих к формированию субоксильных и анаэробных условий в водной толще. Модель ОхуДер учитывает 5 основных переменных: растворенный кислород, неорганические биогены, растворенное органическое вещество, взвешенное органическое вещество, биота и описывает основные процессы, ответственные за изменение кислородных условий в водной толще, т.е. синтез органического вещества (ОВ); разложение ОВ в процессе кислородного окисления или денитрификации; потребление кислорода на окисление металлов (Fe и Mn) и серы; и граничные процессы (обмен на границе «воздух-вода» и обмен между водой и донными отложениями). Результаты численных экспериментов воспроизвели особенности наблюдаемой структуры водоема и позволили обнаружить основные факторы, определяющие формирование биогеохимической структуры меромиктических водных объектов. Анализ результатов численных экспериментов и сравнение с данными наблюдений показали, что упрощенная биогеохимическая модель может быть использована как эффективный инструмент для исследования и прогноза изменений кислородного и биогенного режимов.

Введение

Кислородное истощение и формирование анаэробных условий – явление, наблюдаемое во многих внутренних водоемах и прибрежных зонах морей и океанов. Такие условия появляются, когда потоки органического вещества (ОВ) и кислорода в более глубокие горизонты не сбалансированы, и весь кислород используется в процессе разложения ОВ. Разложение ОВ в этом случае продолжается путем денитрификации (потребление окисленных форм азота - нитрата NO_3 , нитрита NO_2) и, в конечном итоге, через восстановление сульфатов. Основываясь на современных оценках [1] количество и площади мертвых зон с низким содержанием кислорода увеличивались экспоненциально с 1960-го года. Образование кислородной недостаточности, гипоксильных и анаэробных условий зависит от сочетания влияния эвтрофикации (количества накопленного питательного вещества) и интенсивностей перемешивания и обновления воды.

Естественная структура таких комплексных систем со сменяющимися окислительно-восстановительными условиями может быть эффективно проанализирована с помощью математических моделей. Проблема разработки биогеохимического блока для различных окислительно-восстановительных условий связана с необходимостью параметризации перехода от процессов, доминирующих в кислородных условиях (т.е. нитрификация), к гипоксильным условиям (денитрификация) и к субоксильным условиям (потеря кислорода на минерализацию восстановленных форм серы и металлов).

Порог перехода от аэробных к гипоксильным условиям произвольно установлен у граничного значения в $2 \text{ мгO}_2/\text{л}$ ($\sim 63 \text{ мкмольO}_2/\text{л}$). Эта оценка может быть связана с уязвимостью фауны пелагиали и бентоса и ее реакцией. Обычно эти граничные значения находятся в рамках $1\text{-}4 \text{ мгO}_2/\text{л}$ [2]. Порог между

гипоксильными и субоксильными условиями (около 10-30 мкмоль O_2 /л [3]) должен отражать содержание кислорода, при котором O становится вспомогательным окислителем по сравнению с нитратами и окисленными формами металлов (Fe и Mn).

Целью данного исследования была разработка упрощенной биогеохимической модели для исследования динамики кислородного режима и применение её к конкретному объекту. Эта модель должна параметризовать изменения в биогеохимических процессах в случае изменения концентрации кислорода с аэробного до субоксильного уровня. Мы использовали объединенную OxyDep/GETM модель для вычисления сезонного разнообразия меромиктического фьорда Хуннбунн и Шатурских озер-охладителей.

Гидрофизическая и гидрохимическая структура фьорда Хуннбунн

Фьорд Хуннбунн (рис. 1) – естественный меромиктический водный объект с высоки-

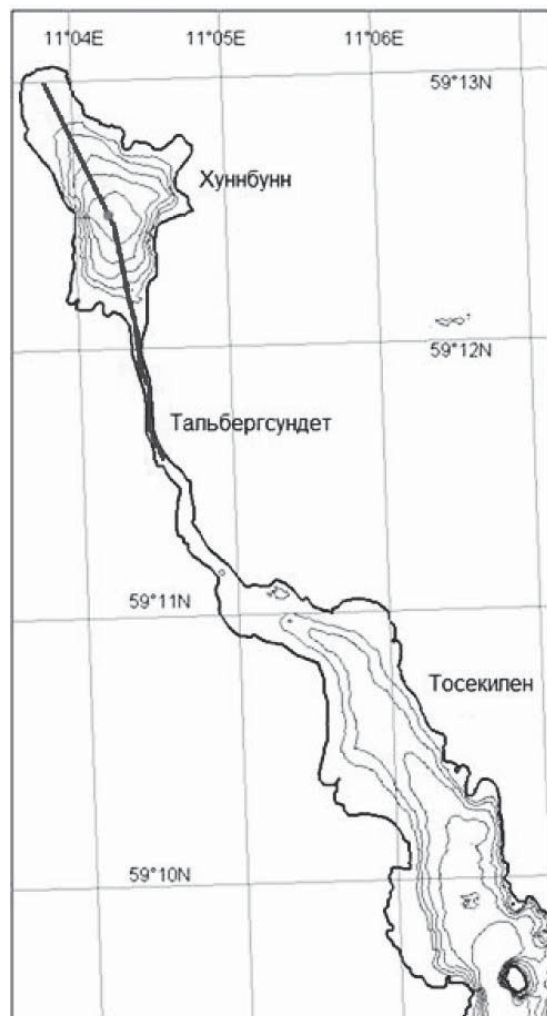


Рис. 1. Карта фьорда Хуннбунн. Сечение рельефа составляет 2 м. Точка гидрохимических наблюдений отмечена красным.

Г.А. Саминский*,
аспирант,
Учреждение
Российской академии
наук Институт водных
проблем РАН
(ИВП РАН)

Е.И. Дебольская,
доктор технических
наук, ведущий науч-
ный сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Институт водных
проблем РАН
(ИВП РАН)

И.С. Кузнецов,
кандидат физико-
математических наук,
Swedish
Meteorological and
Hydrological Institute
(SMHI)

Е.В. Якушев,
доктор физико-
математических наук,
Norsk institutt for
vannforskning, (NIVA)

ми концентрациями сероводорода в глубоких слоях. Плотностная стратификация изменяется во фьорде не только из-за метеорологических факторов, но и вместе с сезонными флуктуациями солености воды, протекающей через канал [4, 5]. Период приливной волны равняется 12 час, амплитуда уровня у входа в озеро составляет 0,5 м. Соленость на входе в фьорд изменяется от 27 % зимой до 7 % во время весеннего половодья.

Стратификация этого озера-фьорда обусловлена сильным галоклином. Ветер и приливо-отливные волны, приходящие с моря через узкий канал Тальбергсундет (длиной 1,8 км), перемешивают верхние 2 м менее соленой воды, тогда как более соленый придонный слой остается не перемешанным. Максимальная глубина фьорда составляет около 11 м [4, 5].

Между тем, из предыдущих исследований фьорда Хуннбунн известно, что в прошлом кислородные условия во фьорде были гораздо лучше. Из литературы, посвященной наблюдениям, проведенным во фьорде, известно, что в XIX веке в водоеме водились устрицы (Клавестад, 1957, цит. по [4]). Период интенсивной эвтрофикации и отсутствие периодических дноуглубительных работ после 1950-го года привели к изменению экосистемы приповерхностной толщи воды: исчезновению устриц, уменьшению донной растительности, появлению большого количества зелёных водорослей.

Современная вертикальная гидрохимическая структура во фьорде Хуннбунн (рис. 2) типична для прибрежных морских объектов с анаэробными условиями в водной толще. Данные измерений, приведенные на рис. 2, были получены в совместной норвежско-российской экспедиции в 2009 г. Анализы были сделаны в химической лаборатории Норвежского института водных исследований (NIVA). Для измерения локальных концентраций кислорода был использован оксиметр AAPI OxygenOptode.

ОВ, продуцируемое во фьорде Хуннбунн, ускоряет истощение кислорода и продуцирование сероводорода, что приводит к положительной обратной связи и, в дальнейшем, увеличению потока питательных веществ к эвтрофной зоне.

Анаэробный слой фьорда Хуннбунн может быть промыт богатой кислородом холодной водой во время зимнего перемешивания, происходящего ежегодно (как в заливе Елевсис в Средиземном море [6]), или каж-

* Адрес для корреспонденции: grishasam@yandex.ru

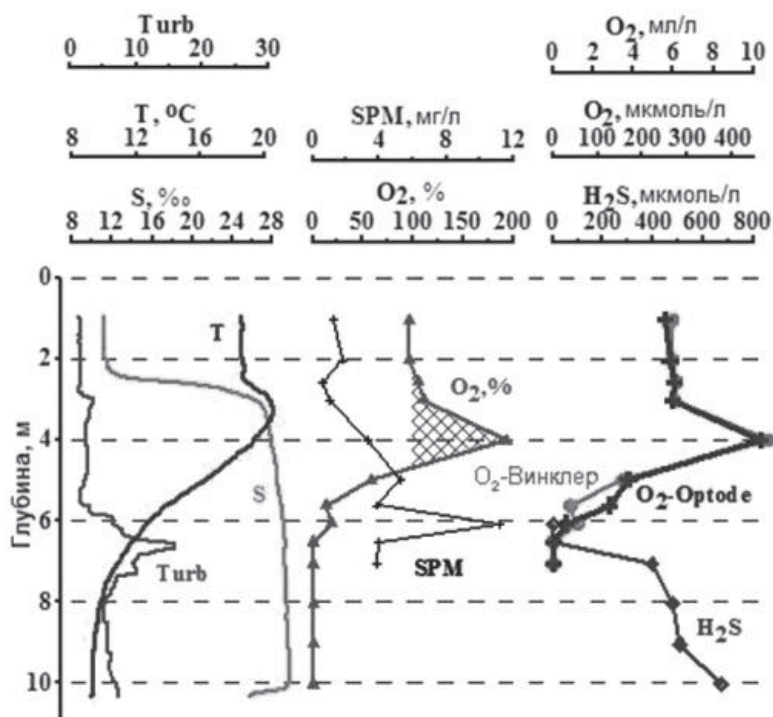


Рис. 2. Вертикальная гидрохимическая структура фьорда Хуннбунн 19.08.2009 г.

T – температура, S – соленость, Turb – мутность, $O_2\%$ – относительное содержание кислорода, SPM – количество взвешенного вещества, O_2 -Винклер – содержание кислорода, определенное по методу Винклера, O_2 -Optode – содержание кислорода, определенное по оксиметру AANDERAA Optode, H_2S – содержание сероводорода.

дые несколько лет (как в Осло фьорде [7]), или каждые несколько деkad (как во фьорде Фрамварен [8]).

Возможность зимнего перемешивания зависит от топографии, гидрофизического режима и климата (погодных условий в течение зимы). Постоянный скачок плотности, который существует во фьорде Хуннбунн на глубине 2,5-3 м, сильно затрудняет «промывку» придонных вод.

Шатурские озера-охладители

К северу от г. Шатура расположились озера Шатурской озерной группы, состоящей из более десяти озер. Озера этой группы имеют общую площадь более 16 км². Наиболее крупными являются Шатурские озера, расположенные на водоразделе рек Ушма и Поля.

Шатурские озера служат водоемами-охладителями Шатурской ГРЭС. Это озера Святое, Муромское, Белое, Черное, связанные между собой искусственными каналами.

Тепловая станция расположена между Муромским и Черными озерами. Станция забирает воду в оз. Черное и сбрасывает нагретую воду в Муромское озеро. Система охлаждения замыкается следующим обра-

зом: теплые воды, сбрасываемые в оз. Муромское, поступают по каналам в оз. Белое, откуда далее воды следуют в оз. Святое, распределяясь по его площади посредством системы струнаправляющих дамб, сооруженных для увеличения времени охлаждения (рис. 3), и далее попадают в оз. Черное, из которого производится забор воды.

Оз. Черное – наименьшее из озер-охладителей. Площадь зеркала 0,22 км². Оз. Муромское – второе по величине Шатурское озеро. Площадь 2,64 км², наибольшая глубина 2 м. Из-за сброса с электростанции вода в озере теплая в течение всего года. На севере озеро соединено двумя протоками с оз. Белое. Оно соединяется на юге с оз. Муромское, на северо-западе – с оз. Святое. Площадь 0,16 км², средняя глубина 2,5 м, максимальная 7 м. Оз. Святое – одно из самых больших по площади озер Подмосковья. Площадь водоема составляет приблизительно 11,6 км². Средняя глубина озера около 3 м, максимальная – до 8 м за счет искусственных выемок.

Измерения, проведенные в ИВП РАН в 2008 г., показали, что распределение глубин в большинстве озер имеет достаточно сложный характер. На акваториях озер имеются ложбины и гребни, осложняющие циркуляцию вод в озерах с образованием застойных зон. Наибольшая скорость течений наблюдалась в каналах и протоках, соединяющих озера, а также в прорезях в дамбе, разделяющей оз. Святое. После дамб струйный поток быстро рассеивается, скорости потока резко снижаются. Направление их также становится нестабильным, формирования единой струи, связывающей систему Шатурских озер, не происходит. Дальнейшее движение воды

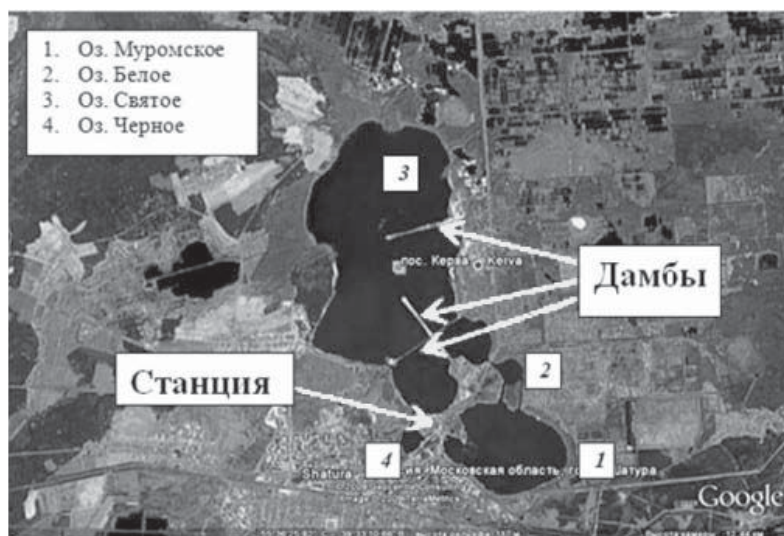


Рис. 3. Система Шатурских озер <http://maps.google.com>.

происходит, главным образом, под воздействием ветра. Скорости течения могут достигать 0,34 м/с в протоке, соединяющей оз. Святое и оз. Черное.

Температурный режим Шатурской группы озер определяется метеорологическими условиями и тепловым потоком, создаваемым выпусками воды с ГРЭС. Характерной особенностью термического режима озер является частое превышение температуры воды над температурой воздуха, особенно в первых озерах технологического цикла охлаждения воды. Рельеф дна в оз. Муромское приводит к созданию локальных участков (углублений), не вовлеченных в общий процесс рассеяния тепловой энергии (охлаждения воды). В оз. Святое происходит отклонение потока теплой воды к востоку, что вызывает, с одной стороны, удлинение пути и, соответственно, увеличение времени охлаждения, с другой стороны, приводит к перегреву локального участка восточного побережья озера, его активному зарастанию и возникновению субокисных и заморных явлений.

Описание применяемых моделей

Гидродинамическая модель GETM

Для моделирования гидродинамического и термического режима использовалась модель General Estuarine Transport Model (GETM) (<http://www.getm.eu>) - трехмерная численная модель для описания наиболее важных термодинамических и гидродинамических процессов в природных водах. GETM может быть применена к различным системам, масштабам и условиям. Модель позволяет учитывать, например, затопление и осушение приливного мелководья, использовать гибкие вертикальные и горизонталь-

ные системы координат, различные модели турбулентности и биогеохимические модели. Модель GETM к настоящему времени была успешно применена для многих водных объектов (морей, лагун, озер, устьевых участков рек, эстуариев). Особая ценность при моделировании внутренних водоемов заключается в возможности использования модели для расчетов в условиях «мелкой воды», учета стратификации различного происхождения, сложной топографии дна и берегов, задании сложного метеорологического и антропогенного форсинга.

Гидродинамика в GETM описывается гидростатическими уравнениями движения в приближении Буссинеска. В термодинамическом блоке модели рассчитываются трехмерные распределения температуры воды в водоеме на основе адвекционно-диффузионного уравнения с учетом испарения с водной поверхности за счет коротковолновой радиации.

Для расчета турбулентных характеристик была выбрана к-ε модель турбулентности.

Основным уравнением, объединяющим гидродинамический и биогеохимический блоки модели служило уравнение трансформации и переноса примеси:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + C\bar{V} - (K C) = R_{Ci} - \frac{\partial}{\partial z}(w_c C_i)$$

где первый член в левой части уравнения отражает изменение во времени, второй член описывает адвективный перенос, а третий ответственен за турбулентный обмен, R_{Ci} – описывает источники и стоки для рассматриваемых биогеохимических элементов, C – концентрация i -й переменной и w_c – скорость осаждения нерастворенного вещества.



Переменная	Значение	Единица измерения
BIO	Вся биота от бактерий до рыб. BIO увеличивается в процессе фотосинтеза, теряет неорганическое вещество в процессе дыхания и теряет общее (растворенное и взвешенное) органическое вещество в процессах метаболизма, отмирания, каннибализма и т.д.	мкмоль-N/л
NUT	Кислород содержащие формы биогенов (т.е. NO ₃ и NO ₂ для N), которые не требуют дополнительного кислорода для нитрификации	мкмоль-N/л
POM	Все типы лабильного (нерастворенного) органического вещества (детрита)	мкмоль-N/л
DOM	Все типы лабильного растворенного органического вещества и восстановленных форм неорганических биогенов	мкмоль-N/л
OXY	Концентрация растворенного кислорода	мкмоль-O ₂ /л

Биогеохимический блок OxyDep .

Основная идея OxyDep состоит в том, чтобы наиболее простым способом параметризовать изменения биогеохимических процессов в водной толще и на границе «вода – донные отложения» в случае перехода от аэробных к субоксильным условиям и от субоксильных к анаэробным условиям. Цель разработки такой модели состояла в получении простого инструмента, который можно соединять с подробными трехмерными моделями (например, GETM [9], ROMS [10], HAMSOМ/ECOSMO [11]), в первую очередь для применения в мелкой воде - в эстуариях, озерах и фьордах.

Количество переменных (C_i) и процессов, включенных в параметризацию, должно зависеть от временных масштабов различных процессов и концентраций. В случае изучения поведения параметров с большими масштабами концентрации (таких как кислород и неорганические биогены с величина-

ми концентрации 10¹-10² мкмоль/л) на сравнительно большом временном масштабе (сезонном) возможно описывать биологические переменные одним параметром (с характерными концентрации менее 10⁻²-10⁻¹ мкмоль/л). Список переменных (C_i) этой модели представлен в *табл. 1*.

Схема биогеохимических процессов, рассмотренных в OxyDep, показана на *рис. 4*. Биогеохимические изменения рассматриваемых переменных, R_c, их параметризация и граничные условия описаны в [12].

Результаты и их обсуждение

Фьорд Хуннбунн

Расчетная сетка для фьорда Хуннбунн состояла из 90 × 47 × 10 точек при горизонтальном разрешении 50 × 50 м и 10 вертикальных слоев. Шаг вертикальной сигма-координатной сетки менялся от 20 см до 1 м. Временной шаг счета 2 сек.

При моделировании учитывалось атмосферное влияние (сезонные и суточные изменения температуры и ветра), а также изменения температуры, солености и уровня водной поверхности на боковых границах.

Приток пресной воды не включался в модель, так как значительных источников поступления пресной воды в Хуннбунн нет.

Результаты моделирования структуры фьорда Хуннбунн в летний период вдоль разреза, позиционирующегося от устья канала до самой отдаленной от устья точки, (*рис. 1, зеленая линия*) показаны на *рис. 5*.

По данным наблюдений [4] весеннее установление развитого пикноклина и его последующее размывание в августе является наиболее примечательной особенностью гидрологического режима Хуннбунн.

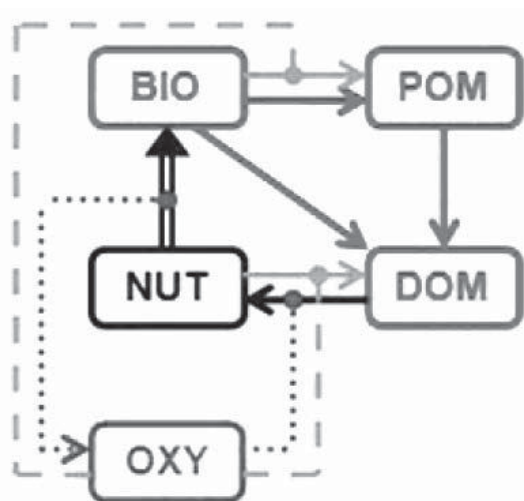


Рис. 4. Схема биогеохимических процессов в модели OxyDep.

При расчетах гидродинамической структуры необходимо было достичь стабильности скачка плотности в течение времени, достаточного для формирования бескислородного слоя.

Разработанная модель была способна воспроизвести формирование скачка плотности, но он был не стабилен и разрушался вскоре после формирования. Численные эксперименты с различным вертикальным разрешением слоев модели (с уменьшением расстояния между слоями под верхней поверхностью воды и его увеличением над дном и наоборот) всегда показывало разрушение плотностного скачка из-за интенсивного перемешивания вдоль склонов.

Рассчитанная летняя гидрофизическая структура (рис. 5) характеризовалась постепенным уменьшением температуры от 15,3 °С у поверхности до 15,0 °С у дна, в то время как соленость увеличивалась от 14,0‰ у поверхности до 15,0‰ у дна.

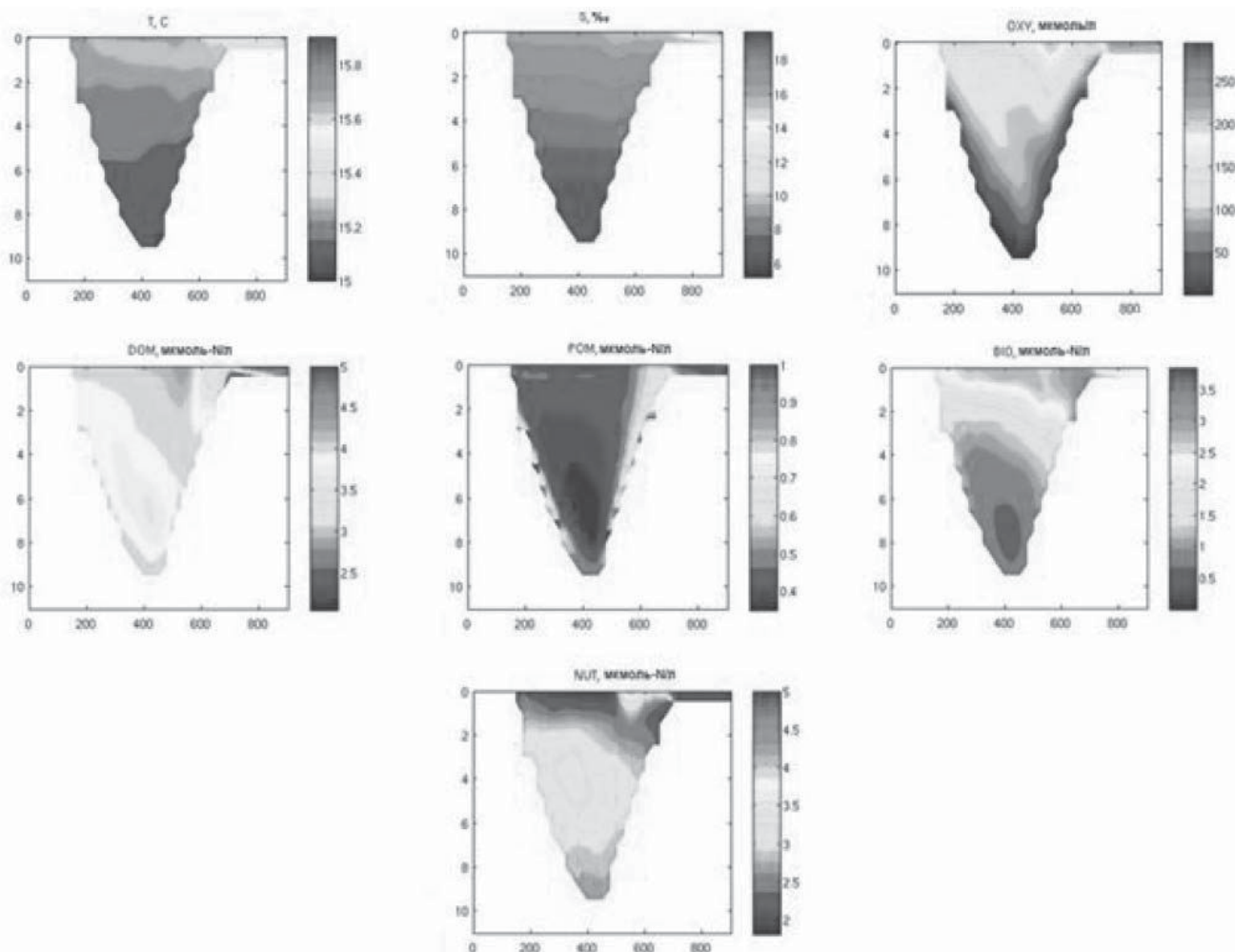
Ключевые слова:

моделирование,
стратифицированный
бассейн,
гипоксия,
анаэробные условия

С такой гидрофизической структурой модель позволяла имитировать основные особенности вертикальной биогеохимической структуры водного объекта с придонной анаэробной зоной. Использование ВЮ-блока модели позволяло параметризовать процессы синтеза ОВ, которые приводили к высоким концентрациям DOM (растворенное ОВ) и POM (взвешенное ОВ). Максимум концентрации ВЮ (биоты) наблюдается в верхних 0-2 м водной толщи и составил 3,5 мкмоль-N/л (около 50 мг-Chl-a/л) и уменьшается до 0 ниже 6 м глубины. Концентрации DOM изменялись от 5 мкмоль/л в эфотическом слое до примерно 3 мкмоль/л на глубине 4-8 м, и увеличивались до 4-4,5 мкмоль/л у дна. Максимальная концентрация POM обнаружена прямо на дне. Придонный водный слой около устья канала был более насыщен биотой и органическими соединениями, чем потоки на противоположном склоне.

Кислородный режим определялся тремя факторами: (1) продукцией и потреблением вследствие фотосинтеза и разложения ОВ, (2) обменом с атмосферой, (3) обменом с дном. O₂ характеризуется максимальными концентрациями (200-280 мкмоль/л) в поверхностном 0-2 метровом слое, где проис-

Рис. 5. Результаты моделирования вертикальной структуры фьорда Хуннбунн по линии от устья канала, до наиболее удаленной от него точки в летний период. Результаты моделирования температуры, солености, кислорода, DOM, POM, ВЮ и NUT.



ходит фотосинтез. Газообмен поддерживает высокие концентрации кислорода в поверхностном слое. Под этим слоем кислород расходуется на разложение ОВ (в первую очередь растворенных форм, DOM). Осаждение РОМ и ВЮ приводило к обогащению придонного слоя ОВ. Здесь растворенный кислород быстро исчерпывался на окисление РОМ и DOM из водной толщи, донного РОМ, обеспечивая поток DOM и восстановленных форм серы и металлов из осадка. Это способствовало воспроизводству анаэробных условий прямо в дне и субокисильных условий в 1-2 метровом слое над ложем водоема. Концентрации NUT (нитраты и нитриты) увеличивались от примерно 2 мкмоль-N/л в верхнем водном слое до 3,5-4 мкмоль-N/л на глубине 4-6 м и уменьшались далее ко дну вследствие денитрификации.

Модель не смогла симитировать 5-метровый бескислородный слой в современном фьорде Хуннбунн, но адекватно воспроизвела характерные особенности вертикальной биогеохимической структуры с бескислородными условиями у дна. Концентрации кислорода, соответствующие субокисильным условиям (менее 30 мкмоль/л), наблюдались в глубокой части моделируемого водоема в 2-метровом придонном слое. Можно предположить, что похожая структура была во фьорде Хуннбунн и ранее, когда кислородные условия были лучше [4].

Основная причина отличия между результатами моделирования и данными наблюдений в том, что гидрофизический блок модели не смог смоделировать формирование постоянно развитого пикноклина (галоклина), который препятствует вертикальному обмену между верхними и нижними водными слоя-

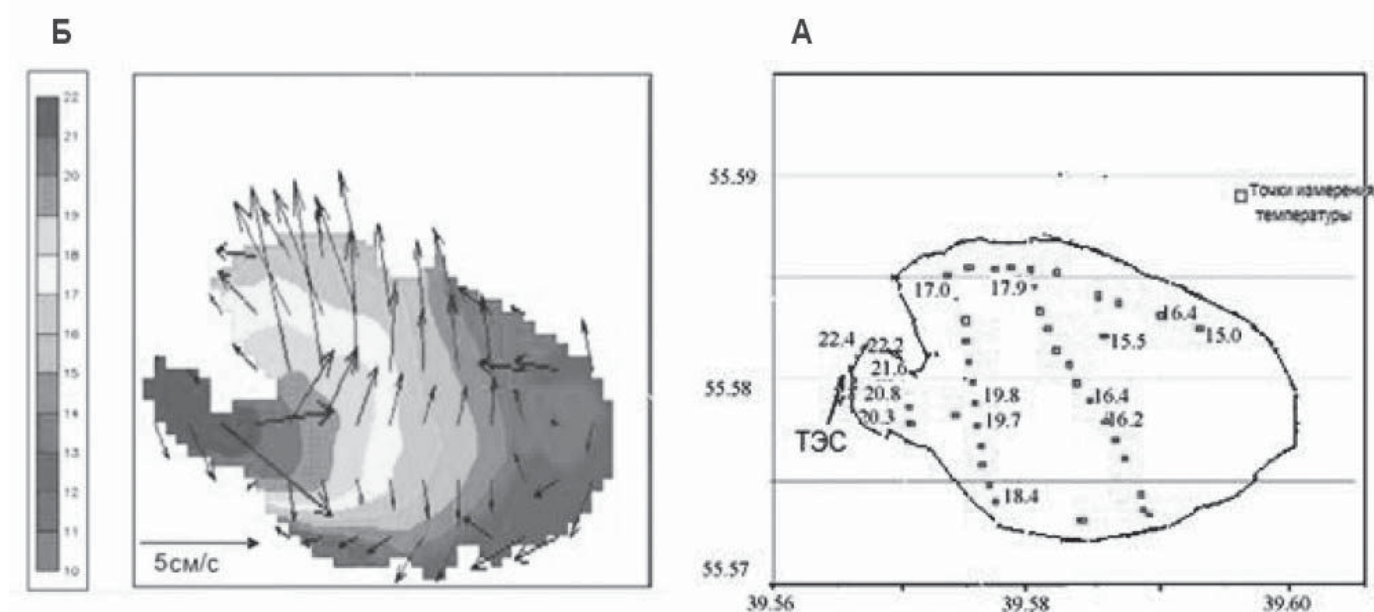
ми. Можно предположить, что использование модели с вертикальными сигма-координатами (такой, как GETM) затрудняет получение гидрофизической структуры мелких водоемов с выраженным пикноклином, таких как фьорд Хуннбунн. Необходимость равного количества вертикальных слоев для каждой точки горизонтальной сетки в моделях, использующих сигма-координаты, приводит к значительным изменениям физического вертикального разрешения (от 1 до 0,2 м в данной модели). На склонах водного объекта усиленный обмен вдоль сигма-поверхностей приводит к увеличению вертикального переноса тепла и соли, что не соответствует происходящему в природе.

Шатурские озера

Для расчета гидротермического и биогеохимического режима Шатурских озер-охладителей был использован упрощенный 4-компонентный вариант биогеохимической модели OXYDER, содержащий 4 переменных состояния: ВЮ, NUT, ОХУ и ОВ, то есть все виды лабильного ОВ (взвешенного и растворенного).

Численные эксперименты позволили воспроизвести изменчивость термического и биогеохимического режима системы озер в естественных условиях и при дополнительном антропогенном воздействии, вызывающем тепловое загрязнение. Чтобы получить сбалансированные начальные условия были проведены расчеты теплового режима без тепловой нагрузки в течение двух лет.

Рис. 6. Результаты измерений и расчетов по модели температуры поверхности после 4-часового сброса теплой воды.



Калибровка модели строилась на сравнении с данными измерений температуры воды и скорости течений, проведенных в период лета и зимы 2008 г., и показала, что данные, полученные в результате расчетов по модели, хорошо соответствовали данным измерений для большинства параметров. Результаты измерений температуры поверхности и скорости течений после 4-часового сброса теплой воды показаны на *рис. 6А*. Результаты моделирования при тех же метеорологических условиях, показаны на *рис. 6Б*. Вертикальное распределение температуры и скорости потока, рассчитанное по модели также совпало с данными измерений.

Чтобы определить влияние теплового загрязнения был смоделирован сброс разогретой воды объемом 20 м³/с и перепадом температур в 8 °С между водозабором и водосбросом с электростанции.

Моделирование динамики биогеохимических параметров для естественного режима (т.е. с отсутствием теплового сброса) воспроизвело разумные изменения их концентраций. *Рис. 7-10* показывают динамику биогеохимических параметров поверхностного слоя в центре озера.

Растворенный кислород характеризуется значительной сезонной изменчивостью с максимальными значениями весной (более 400 мкмоль/л) и минимальным в конце лета (250 мкмоль/л). Изменчивость кислорода (*рис. 7*) в основном вызвана температурной зависимостью обмена с атмосферой, в то время как процессы синтеза и распада ОВ привели к дополнительному увеличению их концентраций в июне (по сравнению с годовым максимальным значением 430 мкмоль/л) и снижению в конце августа. Начавшийся в мае рост биоты привёл к резкому снижению неорганических биогенов от 15 мкмоль/л до 2,5 мкмоль/л (*рис. 8, 9*). Рост биоты останавливается в июне, когда концентрация неорганических биогенов падает до предельных значений, и возобновляется снова в августе. В сентябре синтез ОВ становится невозможным из-за недостаточного освещения и низкой температуры. Такое развитие экосистемы, с наличием 2 (или несколько) цветений водорослей характерно для умеренных широт и может быть легко воспроизведено в экологических моделях. Изменчивость ОВ (детрита и растворенного) в целом соответствует изменчивости биоты и также воспроизводит два пика (*рис. 10*), которые становятся более сглаженными, так как разложение ОВ - это более медленный процесс, чем умирание организмов. Под влиянием теплового воздействия (*рис. 7-10*) цветение биоты началось на месяц

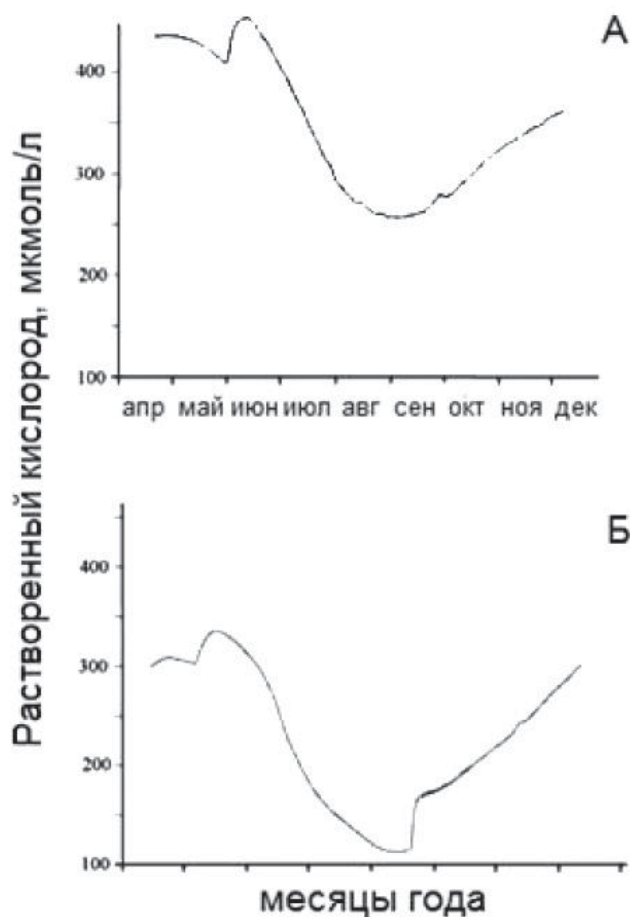


Рис. 7. Изменение растворенного кислорода в течение года.

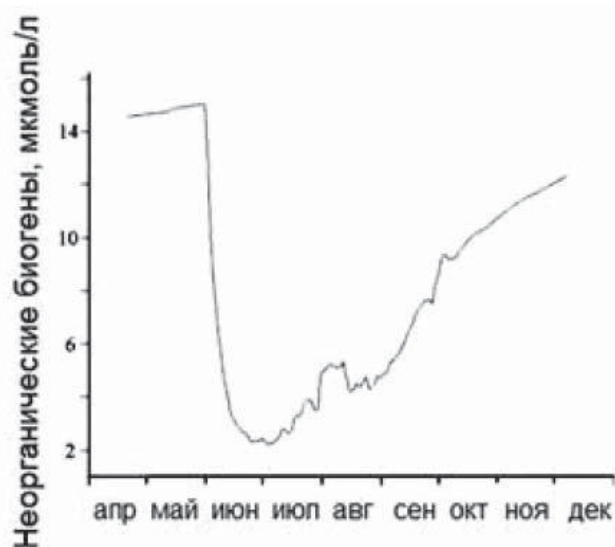


Рис. 8. Изменение содержания NUT в течение года.

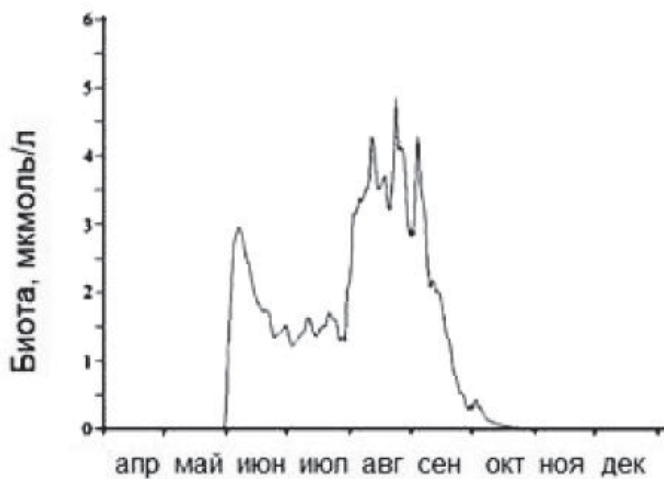


Рис. 9. Изменение содержания биоты в течение года.

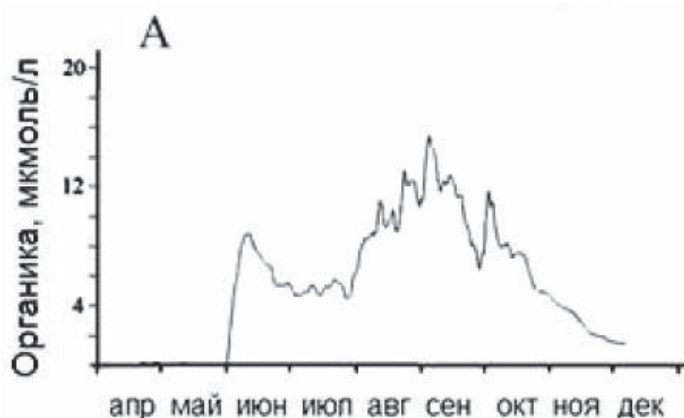


Рис. 10. Изменение содержания органики в течение года.

раньше, и концентрация кислорода значительно снизилась, что привело к возникновению гипоксии. Концентрация кислорода в поверхностном слое достигла 100 мкмоль/л (рис. 7, Б), а в более глубоких слоях концентрация снизилась до концентраций, соответствующих гипоксии и более низких (30 мкмоль/л). Это явилось причиной внезапной смертности биоты в июне и прекращения нормального ежегодного развития экосистемы. Как известно из наблюдений [13], летняя гипоксия/аноксия приводит к уничтожению донных организмов и гибели рыб. Кроме того, недостаток кислорода способствует развитию вредных водорослей и негативным воздействиям образующихся опасных веществ на процессы самоочищения.

Заключение

Применение упрощенной биогеохимической модели ОхуДер, соединенной с 3D моделью (такой как GETM, ROMS, HAMSON), может быть эффективным инструментом для анализа и прогноза измене-

ний биогеохимического режима мелководных водоемов со сложным рельефом дна при воздействии различных внешних сил как естественного, так и антропогенного происхождения. В частности, можно использовать предложенную параметризацию сезонной изменчивости органического вещества для изучения распространения загрязняющих веществ и динамики карбонатной системы. Особое внимание следует уделить использованию сигма-координат, чтобы избежать ложного вертикального перемешивания. Z-координатные модели могли бы, возможно, лучше сохранить вертикальную стратификацию, подобную той, что наблюдалась в озере-фьорде Хуннбунн.

Увеличение температуры воды, вызванное тепловым загрязнением, значительно сдвигает даты начала цветения и его интенсивность, что может привести к усилению эвтрофикации и формированию зон гипоксии.

Литература

1. Diaz R.J. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems / Diaz R.J., Rosenberg R. // Science. 2008. V. 321. N 5891. P. 926–929.
2. Savchuk O.P. Large-Scale Dynamics of Hypoxia in the Baltic Sea // The Handbook of Environmental Chemistry. 2011. 1-24, DOI: 10.1007/698_2010_53
3. Murray J.W. The suboxic zone in the Black Sea / Murray J.W., Codispoti L.A., Friederich G.E. In: Huang, C.P., O'Melia R., Morgan J.J. (Eds.) // Aquatic chemistry: interfacial and interspecies processes. 1995. Adv. Chem. Ser. 244, American Chemical Society, Washington DC: 157-176.
4. Ström, T.E. Hunnebotn: a seawater basin transformed by natural and anthropogenic processes. / Ström, T.E., Klaveness D. Estu. Coast // Shelf Sci. 2003.V. 56. N 5-6/ P. 1177-1185.
5. Staalstrøm A. Water exchange and water quality in Hunnbunn – Evaluation of dredging in the Thalbergsund with regard to improved water quality / Staalstrøm A., Bjerkgeng B., Yakushev E., Christie H. // 2009, NIVA report no. 5874 P. 53.
6. Pavlidou A. Biogeochemical Characteristics in the Elefsis Bay (Aegean Sea, Eastern Mediterranean) in relation to anoxia and climate changes / Pavlidou A., Kontoyiannis H., Anagnostou Ch., Siokou-Frangou I., Pagou K., Krasakopoulou E., Assimakopoulou G., Zervoudaki S., Zeri K., Chatzianestis J., Psyllidou-Giouranovits R. // The Handbook of Environmental Chemistry, 2011, 1-41, DOI: 10.1007/698_2010_55

7. Berge J.A. Overvåking av forurensningssituasjonen i Indre Oslofjord 2009. / Berge J.A., Amundsen R., Bjerkgeng B., Bjerkgnes E., Espeland S.H., et al. // 2010, NIVA report no. 5985, pp.145.

8. Skei J. Seasonal and vertical variations in the chemical composition of suspended matter in an oxygen deficient fjord. / Skei J., Melsom S. // Estuarine, Coastal and Shelf Sciences. 1982. № 14. P. 61-78.

9. Stips A. Simulating the temporal and spatial dynamics of the North Sea using the new model GETM (General Estuarine Transport Model) / Stips A., Bolding K., Pohlman T., Burchard H. // Ocean Dynamics. 2004. № 54. P. 266-283.

10. Shchepetkin A.F. The Region Ocean Model System (ROMS): A split-explicit, free-surface, topography-following-coordinate oceanic model. Shchepetkin A.F., McWilliams J.C. // Ocean Modell. 2005. № 9. P. 347-404.

11. Schrum C. Recent climate modelling for North Sea and Baltic Sea. / Schrum C., Janssen E., Hubner U. // Model description and validation. – Berichte des Zentrums für Meeres- und Klimaforschung, Universität Hamburg, 2000. Part A. P. 37.

12. Yakushev E.V. Modelling of the Meromictic Fjord Hunnbunn (Norway) with an Oxygen



Depletion Model (OxyDep) / E.V. Yakushev, E.I. Debolskaya, I.S. Kuznetsov, A. Staalstrøm // The Handbook of Environmental Chemistry, 2011, 1-17, DOI: 10.1007/698_2011_110

13. Debolskaya E I. Analysis of the hydrophysical structure of the Sea of Azov in the period of the bottom anoxia development / Debolskaya E.I., Yakushev E.V., Kuznetsov I.S. // J. of Marine Systems. 2008. V. 70. N 3-4. P. 300-307.



G.A. Saminsky, E.I. Debolskaya, I.S. Kuznetsov, E.V. Yakushev

MATHEMATICAL MODEL OF ANAEROBIC INFECTION IN RESERVOIRS

The work is devoted to the study of hydro capacity and biogeochemical regimes of meromictic reservoir using integrated biogeochemical model OxyDep and three-dimensional hydrodynamic model GETM on the example of Hunnbunn model and Shatursky lakes coolers. Parameterization of oxygen depletion processes was the main purpose, which lead to the formation of anaerobic conditions in the water column.

The OxyDep model takes into account 5 main variables: dissolved oxygen,

inorganic nutrients, dissolved organic matter, suspended organic matter, biota and describes the main processes responsible for changes in conditions of oxygen in the water column, that is synthesis of organic matter, decomposition of organic matter in the process of oxygen oxidation or denitrification, oxygen consumption for oxidation of metals (Fe, Mn), and sulfur and boundary processes (exchange at the «air-water» and the exchange between water and sediment). The results of the experiments reproduced the observed

features of the structure of the reservoir and allowed to find the main factors determining the formation of biogeochemical structure of meromictic water bodies. Analysis of the results of the experiments and comparisons with observations have shown that the simplified biogeochemical model can be used as an effective tool to study and predict changes in oxygen and nutrient regimes.

Key words: modeling, stratified basin, hypoxia, anoxia

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЕСТИЦИДОВ НА ГИДРОБИОНТЫ РИСОВЫХ ПОЛЕЙ ТАЙЛАНДА

Выявлена необходимость оценки токсикологического воздействия пестицидов на обитающие в данном регионе биологические виды с целью выявления наиболее чувствительных представителей, которые могут быть использованы в дальнейшем в токсикологических экспериментах. Показана значимость использования таких биологических параметров, как биологическое разнообразие (индекс Шаннона-Уиннера) и экотоксичность при оценке экологического влияния различных загрязняющих компонентов на окружающую среду.

Введение

Традиционный метод выявления пестицидов основан на идентификации с помощью химических исследований. На сегодняшний день известны два метода, с помощью которых может оцениваться реальная концентрация пестицидов в воде – активный и пассивный пробоотбор [1]. Первый метод (активный) связан с отбором большого объема воды, за которым следует её фильтрование и концентрирование на Эмпо дисках (полярных образцах) или твердофазная экстракция [2-4]. В основе метода пассивного пробоотбора лежит погружение образцов в определённые места пробоотбора и их нахождение в этих местах в течение месяца с целью концентрирования пестицидов [5-7].

Ранее в работе [1] было проведено сравнение результатов активного пробоотбора, анализа почвы и пассивного пробоотбора. Показано, что метод пассивного пробоотбора является наиболее подходящим для мониторинга пестицидов, присутствующих в водной среде в довольно низких концентрациях, при оценке их влияния на окружающую среду и здоровье организмов. Однако совместное использование биомониторинга и экотоксикологической оценки пестицидов могут обеспечить наиболее лучший результат, чем химический анализ. Для контроля

Т.В. Комарова*,

PhD, научный сотрудник,
Национальный научный центр по токсикологии окружающей среды
Университета Квинсленда,
Австралия

Ч. Иваи,

аспирантка факультета сельского хозяйства отделения земельных ресурсов и окружающей среды,
Университета Кон Каен, Тайланд

Х. Суджира,

сотрудник факультета сельского хозяйства отделения энтомологии,
Университет Кон Каен, Тайланд



пестицидов на рисовых полях Тайланда необходимо использовать комплексный подход [2, 3]. Также важно отличать относительный риск, основанный на сравнениях различных пестицидов, и фактический риск, основанный на измерении влияния пестицидов [2].

На всей территории Тайланда широко распространенным видом рыбы является Нильская тилапия (*Oreochromis niloticus*). Рыбы мигрируют в области рисовых полей во время наводнения, и их популяция максимальна к моменту созревания риса. Оценка воздействия пестицидов на данную экосистему может быть определена количеством разновидностей данного вида рыб. Уменьшение количества разновидностей восприимчивой к воздействию того или иного пестицида может уменьшить разнообразие особей данного вида и, в конечном счете, изменить структуру сообщества.

Целью работы явилось установление непосредственной связи присутствия пестицидов с разнообразием видов водных организмов и типом сельскохозяйственной деятельности.

* Адрес для корреспонденции: Tatiana_Komarova@health.qld.gov.au

Материалы и методы исследования

Пробы воды отбирались в 5 вариантах водных экосистем в северо-восточной части Тайланда (50 км от г. Кон Каен). Этот регион характеризуется наличием высокого содержания глины в пойменных почвах с низким содержанием органического углерода в осадочных породах (<2 %) [8]. Образцы воды собирались в течение 5 месяцев в конце сезона дождей.

Место отбора воды в варианте 1 характеризовалось наличием грунтовых вод и отсутствием синтетических пестицидов (использовались только растительные пестициды на основе экстракта *Oreochromis niloticus*). Все остальные места отбора орошались. Для всех образцов воды, кроме образца, полученного из места отбора (вариант 5), характерна высокая мутность и наличие взвешенных частиц. В *табл. 1* представлены физико-химические характеристики воды экспериментальных участков.

Образцы осадка были собраны на каждом месте 13 ноября 2005 г. Репрезентативные пробы включали 5 частей, взятых на 0-5 см ниже поверхности воды. До проведения анализа каждый образец осадка хранился охлажденным.

Процесс пробоотбора проводился в соответствии с инструкциями, используемыми в Национальном научном центре по токсикологии окружающей среды Университета Квинсленда (Австралия). Все используемые методы были аттестованы в лабораторных условиях на предмет воспроизводимости, точности и потери по отношению к пестицидам. [9] Milli Q вода пропусклась через приготовленные Эмпо диски с целью удаления каких-либо органических загрязнителей, вода также использовалась в качестве контрольных образцов.

После отбора с экспериментальных участков пробы и пассивные образцы анализировались на наличие пестицидов в лаборатории в

А. Сомпан,
аспирантка
факультета сельского
хозяйства отделения
земельных ресурсов
и окружающей среды,
Университета
Кон Каен, Тайланд

Ф.К. Алимова,
д.б.н., профессор,
заведующий
кафедрой биохимии
Казанского
(Приволжского)
Федерального
Университета.

Э.А. Шишкина,
аспирант, младший
научный сотрудник
кафедры биохимии
Казанского
(Приволжского)
Федерального
Университета.

И. Мюллер,
PhD, профессор,
Национальный
научный центра
по токсикологии
окружающей среды
Университета
Квинсленда,
Австралия

Б. Ноллер,
PhD, профессор,
Центр
по реабилитации
рудниковых пород,
Университета
Квинсленда,
Австралия

соответствии с ISO 17025. Для определения пестицидов в осадках был использован модифицированный метод «Метод 16313», описанный в [1].

Биомониторинг проводился на водных насекомых, зоопланктоне и фитопланктоне рисовых полей, а также на осадке, отобранном на исследованной территории. Водный биоматериал собирался каждый месяц на каждом месте в течение сезона производства риса (май - сентябрь 2005 г). Отобранные разновидности были отсортированы и посчитаны. Используя водные данные о биоматериале исследуемой области, был вычислен индекс Шаннона-Уиннера – индекс разнообразия образцов, чтобы связать разнообразие мест с их степенью загрязнения пестицидами [10]. Данный индекс вычисляется по формуле:

$$(H') = - \sum P_i \log P_i,$$
$$P_i = n_i / N,$$

Где: P_i - пропорция для каждого i вида.

I - наименование вида.

n - число, которое индивидуально для каждого вида.

N - конечное число найденных видов.

Результаты и их обсуждение

Во всех исследуемых 5 вариантах температура воды была типично высокая, но концентрации растворенного кислорода были близкими к влажным условиям. Как показано в *табл. 1* место отбора варианта 1 характеризуется наиболее высоким показателем электропроводности (ЕС) по сравнению с другими, имеет кислый рН фактор, что могло быть вызвано наличием грунтовых вод и использованием органических удобрений. Место отбора варианта 4 также характеризуется высоким показателем ЕС, таким же значением рН и с тем же источником поливной воды, как и в местах 4 и 5; следо-



Таблица 1

Параметры качества образцов воды

Варианты опыта	T (°C)	растворенный O ₂ мг/л	pH	Электропроводность. (мкСм)
1 – гидросфера в условиях органического земледелия без пестицидов (контроль) – пруды	30,4	5,25	5,4	2160
2 – гидросфера традиционных рисовых полей без пестицидов	32,2	6,30	6,1	489
3 – гидросфера рисовых полей с интенсивным использованием пестицидов	35,3	4,8	6,9	174
4 – поля с интенсивным использованием пестицидов	34,0	6,0	7,3	1000
5 – орошаемая вода ирригационных каналов рисовых полей	32,5	6,2	7,35	224

вательно, к данной поливной воде добавлялись соли.

У всех мест отбора, получающих поливную воду, была относительно высокая мутность воды. Наличие высокой мутности служит важным показателем для вод, используемых на рисовых полях.

Тестирование экологически токсичных пестицидов, используемых на рисовых полях, было проведено на примере Нильской тилапии (*Oreochromis niloticus*), которая является обычным источником пищи. Токсичность различных пестицидов, используемых на данной территории (β-эндосульфан, хлорпурифос, метамидофос, карбосульфат) была изучена с помощью биопробы в лабораторных условиях в Университете Кон-Каена (Тайланд). Полученные данные о смертности были проанализированы для средней смертельной концентрации (LC₅₀) в течение 48 час с 95 %-ой достоверностью. Результаты показали, что на 48 час значение LC₅₀ для пестицидов β-эндосульфан, хлорпурифос,

метамидофос, карбосульфат для Нильской тилапии составила 5.8×10^{-4} , 2.4×10^{-2} , 3,2 и 0,35 мг/л, соответственно. Результаты также показали, что по прошествии 48 час LC₅₀ для малатиона и хлорпурифоса составила 10.4 (9,1-11,9) и 0,08 (0,03-0,2) мг/л, соответственно.

Данное исследование позволяет оценить экотоксикологическое влияние пестицидов на водные биоматериалы и экосистему в целом. Полноценность этого подхода может быть продемонстрирована сравнением с уже известными данными LC₅₀ (табл. 2).

Однако эффекты более низких концентраций пестицидов нужно рассматривать как следствие изучения сублетальных эффектов малатиона и хлорпурифоса на данной рыбе методом возобновимой биопробы. В частности, возобновимые биопробы показали, что малатион при концентрации 0,5 мг/л и хлорпурифос при концентрациях 0,00025–0,00045 мг/л влияют на репродуктивные функции рыбы.

**Таблица 2**Суммарное LC₅₀ для обнаружения пестицидов

Пестицид	Вид	LC ₅₀ (мг/л)
дикофол [11]	Сом	0,30 (96 ч)
	Bluegill	0,51 (96 ч)
	Толстоголовый голянь	0,183 (96 ч)
	Eastern oyster embryo	15,1 (96 ч)
	Mysid shrimp	0,14 (96 ч)
оксидиазон [12]	Радужная форель	1.2 (96 ч)
	Водоросли	6-3000 (EC ₅₀ 96 ч)
эндосульфан [2,13]	Лягушки	2-12 (острый)
	Рыбы	0,3-5085 (острый)
	Ракообразные	7-7000 (острый)

Таблица 3

Индекс разнообразия (Н') водных насекомых

Индекс разнообразия (Н')	Месяц (2005 г)					
	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь
Вариант 1 (водоем с органическими веществами)	0	0	4,14	4,16	4,07	5,43
Вариант 3 (водоем, где использовались пестициды)	0	0	3,90	3,19	3,13	5,76

Таблица 4

Суммарный индекс разнообразия (Н') для фитопланктона и зоопланктона

Месторасположение	Индекс разнообразия (Н')	
	фитопланктон	зоопланктон
Вариант 1 (органическое сельское хозяйство, нет синтетических пестицидов, используются только ботанические пестициды, включая Ним)	7,18	9,39
Вариант 2 (обычные рисовые поля, диапазон пестицидов широк, в том числе используется карбофуран, эндосульфа, хлорпирифос, дикофол, малатион, монокротофос, синтетические пиретроиды)	5,76	8,26
Вариант 3 (рисовые поля, интенсивное использование пестицидов, в том числе эндосульфана и оксадиазона)	4,18	5,31
Вариант 4 (тяжелое использование пестицидов, в том числе эндосульфана и оксадиазона)	1,43	2,77

Индекс разнообразия для водных насекомых у вариантов 1 и 3 показывает постепенное увеличение водной биологической вариативности насекомых, достигающей максимума в конце сезона дождей и расширенной биомассы из-за доступности воды и питательных веществ (табл. 3).

В табл. 4 представлены показатели индекса Шаннона-Уиннера для фитопланктона и зоопланктона, найденных в воде для вариантов 1-4 в октябре 2005 г. Для варианта 5 не было собрано коллекции, поскольку ирригационная вода канала была очень быстрой. Самое высокое биологическое разнообразие отмечено в варианте 1, в котором не использовались пестициды. Существует явная закономерность между уменьшающимися индексами биологического разнообразия и увеличивающимся использованием пестицидов. Уменьшение количества разновидностей, восприимчивой к воздействию данного пестицида, может уменьшить разнообразие особей данного вида и, в конечном счете, изменить структуру сообщества.

В ходе данной работы подтверждена необходимость оценки токсикологического воздействия пестицидов на обитающие в данном регионе биологические виды с целью выявления наиболее чувствительных представителей, которые могут быть использованы в дальнейшем в токсикологических экспериментах.

Заключение

Таким образом, интегрирование данных о концентрациях загрязняющих компонентов в окружающей среде, полученных с помощью пассивных образцов, с данными об экотоксичности и индексами Шаннона-Уиннера, характеризующими определенный регион, позволяют оценить влияние пестицидов при сравнении места отбора 1 с другими местами отбора, где использовались пестициды.

Литература

1. Комарова Т.В. Оценка методов контроля содержания пестицидов в гидросфере / Т.В. Комарова, Ч.Б. Иваи, Х. Суджира, А. Сомпан, Ф. Алимова, И. Мюллер, Б. Ноллер // Вода: химия и экология. 2010. № 9. С. 2-7
2. Crossan A.X, Nguyen Thu Trang, Pham Ngoc Ha & Kennedy I.R. Eds. Safer selection and use of pesticides : Integrating risk assessment, monitoring and management of pesticides. ACIAR Monograph 117. Australian Centre for International Agricultural Research, Canberra, 2005.
3. Suter G.W. // Ecological Risk Assessment, Lewis, Boca Raton, FL., 1993.3 CIRAD. Regional Agro-Pesticide Index. 1990. V. 1, Asia. Bangkok: ARSAP/CIRAD,
4. Kingston J.K. Development of a novel passive sampling system for the timeaveraged



measurement of a range of organic pollutants in the aquatic environments / Kingston J.K., Greenwood R., Mills G.A., Morrison, G.M., Persson LB. // Environ. Sci. Technol. 2000, V. 36, P. 1791-1797.

5. Huckins J.N. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. / Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Leno J.A. // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 2489-2496.

6. Gale R.W. Three-compartment model for contaminant accumulation by semipermeable membrane devices // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. 2292-2300.

Ключевые слова:

пестициды,
экосистема,
экотоксикологическая
оценка,
биологическое
разнообразие,
водные организмы

7. Petty J.D. Determination of waterborne bioavailable organochlorine pesticide residues in the lower Missouri river / Petty J.D., Huckins J.N., Orazio C.E., Lebo J.A., Poulton B.C., Gale R.W., Charbonneau C.S., Kaiser E.M. // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 2561-2566.

8. Bell R.W. Rainfed lowland rice-growing soils of Cambodia, Laos and North-east Thailand / Bell R.W., Seng V. // In Water in agriculture ACIAR Proceedings No. 116e Canberra, 2004. P. 161-173.

9. Dicofol. Pesticide News. 1999. V.43, P. 20-21.

10. ISO/IEC 17025-1999 – Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий – Изд. Официальное. -26 с.

11. Oxadiazon 2002 Essenchem Chemical Co., Ltd. Supported by www.ourank.cn

12. Tomlin, C.D.S. Ed. The pesticide manual: a world compendium. 12th Edit. Pesticide Manual. British Corp. protection. 2000.- P14.

13. Kennedy, L.R., Sanchez-Bayo, F., Kimber, S.W., Hugo, L. and Ahmad, N. Off-site movement of endosulfan from irrigated cotton in New South Wales. J. Environ. Qual. 2001, 30, 683-696..PAN-UK.

T.V. Komarova, Ch. Iwai, H. Sudzhira, A. Sompan, F.K. Alimova, E.A. Shishkina, I. Muller, B. Noller,

IMPACT OF PESTICIDES ON BIOLOGICAL PARAMETERS OF HYDROSPHERE

The need to assess the pesticides toxicological effects on biological species with the purpose of identifying the most sensitive ones is shown in the work. The significance of such

biological parameters, as biological diversity (Shannon-Winner index) and ecotoxicology in assessing the role of various contaminants on the environment have been described.

Key words: pesticides, ecosystem, ecotoxicological assessment, biological diversity, aquatic organisms

МНОГОЛЕТНЯЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ГОДОВОГО СТОКА воды и химических веществ Норило-Пясинской ВОДНОЙ СИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Впервые выполнена оценка многолетней изменчивости годового стока воды и химических веществ Норило-Пясинской водной системы в условиях антропогенного воздействия за период 1980-2003 гг. Проведен сравнительный анализ водного и химического стока в целом системы и ее части, не подверженной прямому влиянию промышленности. Выявлена значительная антропогенная нагрузка на водную систему по химическим веществам, особенно по соединениям тяжелых металлов, нитратам и нефтепродуктам.

Введение

Норило-Пясинская водная система (НПВС) является уникальным азональным водосбором арктической зоны России, который представляет собой сеть озер, соединенных водотоками. Эта озерно-речная система находится в зоне лесотундры [1]. Но горный рельеф и климат западного склона плато Путорана являются существенными стокоформирующими факторами, отличающими эту территорию от соседних зональных водных объектов. Поэтому анализ многолетней изменчивости водного стока НПВС позволяет дать количественные оценки изменения водных ресурсов арктических азональных объектов в условиях меняющегося климата.

НПВС образует верхний водосборный бассейн р. Пясины, площадь которого составляет 24 тыс. км² при общей площади водосбора р. Пясины 182 тыс. км² (рис. 1). При этом водный сток НПВС составляет примерно 20% от суммарного стока р. Пясины в Карское море. По физико-географическим особенностям НПВС схожа с озерно-речной

системой верховьев бассейна р. Маккензи (арктическая зона Канады).

Наибольшее антропогенное воздействие НПВС испытывает от предприятий Норильского горно-металлургического комплекса и населенных пунктов Норильского района [2, 3]. Отсутствие источников загрязнения на транзитном и устьевом водосборном участке р. Пясины определяет роль НПВС как основного водного объекта водосбора реки, привносящего загрязненные воды, распространяющиеся вниз по течению в Карское море.

Специфика гидролого-гидрохимической изученности НПВС заключается в фрагментарности наблюдений, направленных, в основном, на решение прикладных задач освоения и развития промышленного района. Первые экспедиции (1919-1937 гг.) проводились с целью определения судоходности р. Пясины и оз. Пясино, а также рыбохозяйственного значения озер НПВС [4, 5].

Начало режимных гидрологических наблюдений на водных объектах НПВС относится к 1936-1937 гг., когда были организованы посты на р. Норилка (пос. Валек) и на малых реках бассейна озера Пясино в связи со строительством Норильского комбината [6]. Впоследствии наблюдения проводились на 60 речных и 17 озерных постах, среди которых преобладали двухгодичные наблюдения для целей инженерно-гидрологических изысканий. Исключения составили посты на оз. Лама, реках Норилка, Амбарная, Талнах, где имеются продолжительные ряды наблюдений.

В.В. Иванов*,
кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом гидрологии устьев рек и водных ресурсов, ФГБУ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт

Е.В. Румянцева,
аспирант, ФГБУ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт

* Адрес для корреспонденции: ivanov@aari.ru

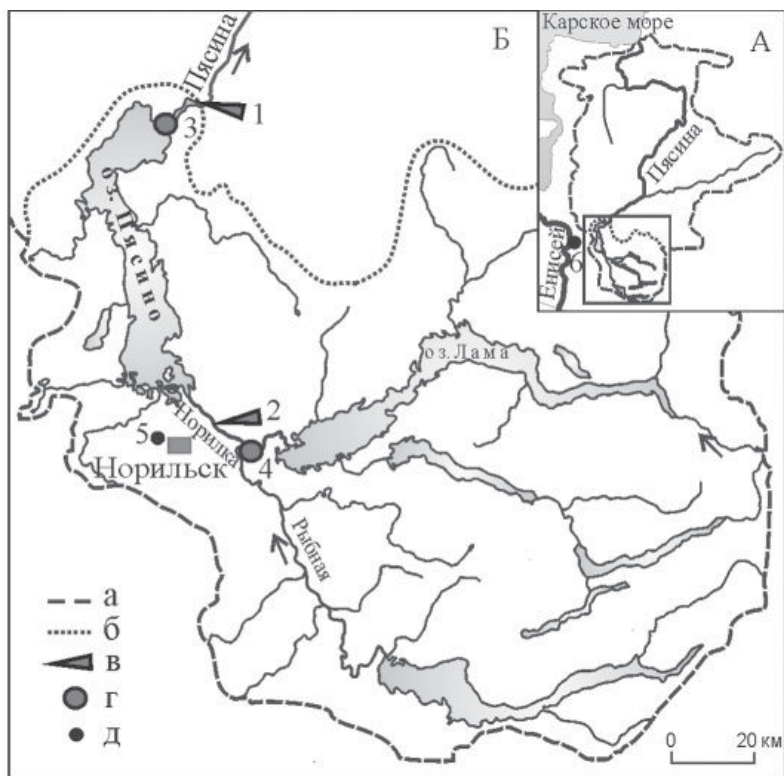


Рис. 1. Водосбор реки Пясина (А) и НПВС (Б).
 а, б - границы водосборных бассейнов р. Пясина и НПВС; в - гидрологические посты: 1 - р. Пясина («Холомо» 7,9 км от истока, 2 - р. Норилка (пос. Валек), г - гидрохимические посты: 3 - оз. Пясино (0,5 км от истока р. Пясина), 4 - р. Норилка (1 км выше вп. р. Рыбная), д - метеостанции: 5 - Норильск, 6 - Дудинка.

Наблюдения за химическим составом воды осуществлялись на гидрологических постах НПВС с 1961 г., а затем в связи с созданием сети Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей природной среды (в конце 70-х – начале 80-х годов) эти наблюдения стали проводиться на новых сетевых постах. К сожалению, системные наблюдения за состоянием водной среды были практически прекращены в 2003 г. Вследствие этого гидролого-гидрохимические наблюдения на водных объектах НПВС, как правило, имели короткие периоды и не синхронизированы во времени и пространстве, что представляло определенную сложность в оценке многолетней изменчивости стока воды и химических веществ из НПВС. На самой р. Пясина в настоящее время не проводятся режимные наблюдения за стоком и качеством воды, что не позволяет оценить процессы переноса стока воды и химических веществ из НПВС в Карское море.

Следует отметить, что ранее вопросу исследования водного и химического режима НПВС был посвящен ряд научных обобщений [7-9], наиболее полно гидрохимическое состояние НПВС на уровень до 1998 г. дано

в [3]. Однако в этих работах вопрос оценки водного и химического стока НПВС не затрагивался.

Целью исследования является оценка многолетней изменчивости годового стока воды и химических веществ НПВС за период 1980-2003 гг., когда гидрохимические наблюдения проводились по единой стандартной методике.

Материалы и методы исследования

Исходным материалом для проведения исследования послужили данные гидрологических, гидрохимических и метеорологических наблюдений сети Росгидромета [10-15]. Собранные данные по гидрохимическим показателям получены из Гидрохимического института при совместной научно-исследовательской работе [12]. Вследствие фрагментарности наблюдений на водных объектах НПВС потребовалось выполнение значительного объема работы по определению взаимосвязанных репрезентативных выборок гидрологических и гидрохимических данных, включая выбор опорных пунктов наблюдений. Наиболее полные гидрологические ряды наблюдений имеются в пункте р. Норилка (пос. Валек), который рассматривается как опорный, но его данных не достаточно для оценки стока всей системы. Гидрологические, гидрохимические и метеорологические пункты наблюдений, данные по которым в той или иной степени использованы в исследовании, обозначены на рис. 1.

Оценка многолетней изменчивости годового стока воды из НПВС производилась на основе сведений о годовом объеме водного стока из оз. Пясино в р. Пясина. Ввиду недостаточности прямых гидрологических наблюдений на выходе из оз. Пясино оценка стока производилась на основе расчета водного баланса озера с широким использованием метеорологических данных [16]. При этом следует отметить, что оценка притока воды в озеро с неизученной территории проводилась по аналогии с притоком с изученной территории, а приток подземных вод принимался равным фильтрации из озера. Межгодовые колебания запасов воды в озере не учитывались, т.к. оз. Пясино является проточным и мелководным с коэффициентом условного водообмена озера близким к 1. Из-за того, что уравнение водного баланса озера в данном исследовании рассматривается как средство определения поверхностного стока из озера, невязка баланса принималась равной нулю.

Поверхностный приток с изученной территории определялся по данным пункта р. Норилка (пос. Валек), площадь водосбора которого составляет 19,8 тыс. км² (82,5 % от площади водосбора озера). За 1983-1987 гг. водный сток р. Норилка восстановлен методом гидрологической аналогии по р. Хан-тайка (исток) при коэффициенте корреляции $r=0,9$ согласно принятым методическим указаниям [17].

Для подтверждения надежности оценок годового стока воды из оз. Пясино, выполненных на основе расчета водного баланса, производилось сравнение вычисленных и измеренных объемов стока из озера по пункту р. Пясино («Холомо», 7,9 км от истока) за 1946, 1947 гг. Сравнительный анализ показал, при принятых допущениях при стоке воды 15,8 км³ в 1946 г. невязка составила 1,3%, в 1947 г. при стоке 19,4 км³ - 0,5 %, что позволяет использовать вычисленные значения годового стока воды из озера в годы при отсутствии прямых гидрометрических измерений.

Годовой сток химических веществ НПВС рассчитан как произведение годового объема водного стока и среднеарифметической кон-

Ключевые слова:

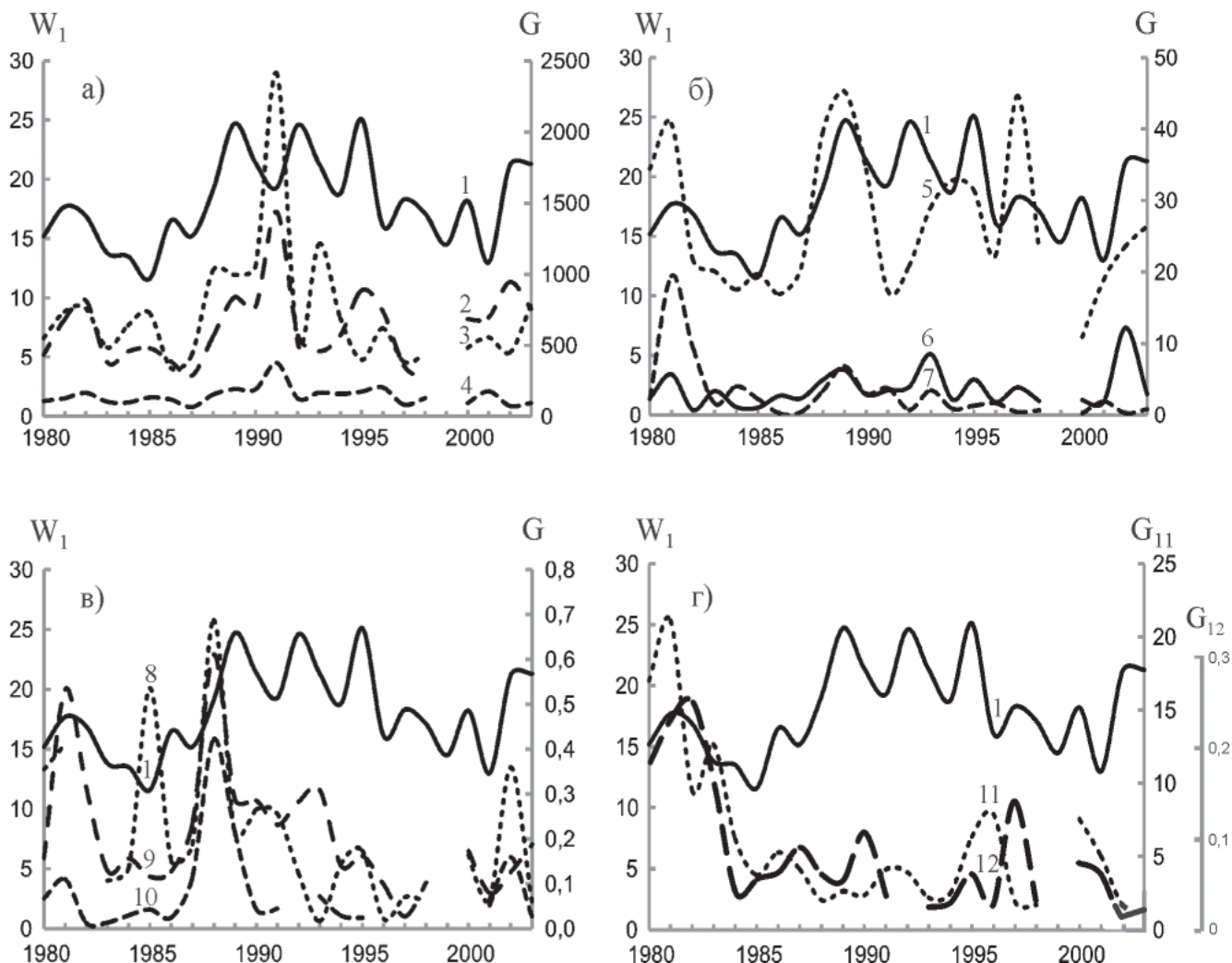
Норило-Пясинская водная система, река Пясино, сток воды, сток химических веществ, антропогенное воздействие

центрации химического вещества за год [18]. Для анализа использованы данные по главным ионам, в т.ч. сульфатам, гидрокарбонатам и хлоридам, легкоокисляемым веществам (ЛООВ) по БПК₅, аммонийному и нитратному азоту, фосфору фосфатному, соединениям меди, никеля, цинка и железа, летучим фенолам и нефтепродуктам.

Результаты и их обсуждение

В результате вычислен годово́й сток воды и химических веществ НПВС за период 1980-2003 гг. отдельно за каждый год (рис. 2) и среднееголетний сток, диапазоны колебаний за анализируемый период (табл. 1).

Рис. 2. Многолетняя изменчивость годового стока воды (W_1 , в км³/год) и химических веществ (G , в тыс.т/год) НПВС. а) главные анионы: 2 - гидрокарбонаты, 3 - сульфаты, 4 - хлориды; б) легкоокисляемые органические вещества (5) и минеральные формы азота: 6 - азот аммонийный, 7 - азот нитратный; в) соединения тяжелых металлов: 8 - никеля, 9 - меди, 10 - цинка; г) загрязняющие вещества: 11 - нефтепродукты, 12 - фенолы летучие.



За исследуемый расчетный период годовой сток воды НПВС изменялся в пределах 11,6–25,1 км³/год, среднегодовой сток составил 18,1 км³/год, при коэффициентах вариации и асимметрии 0,21 и 0,31, соответственно. Однородность и стационарность восстановленного ряда подтверждена при 5 % уровне значимости. За рассматриваемый период отмечена тенденция к увеличению годового стока воды из НПВС в р. Пясины, но утверждать о климатических изменениях стока невозможно. Следует подчеркнуть, что выполненные оценки среднегодового стока воды подтверждают аномалию его распределения относительно окружающих водосборов, отмеченную на ранее опубликованных картах стока [7, 8, 16].

Анализ колебания годовых величин стока химических веществ НПВС показал высокую временную изменчивость. Наиболее широкий размах колебания стока химических веществ наблюдается по сульфатам и гидрокарбонатам за период 1986-1992 гг., по соединениям тяжелых металлов за 1980-1990 гг., по нефтепродуктам за 1980-1985 гг.

Таблица 1

Диапазоны колебаний и среднегодовые значения стока химических веществ из НПВС в р. Пясины за период 1980-2003 гг.

№ по рис. 2	Ингредиент химического стока	n	Диапазоны колебаний, тыс. т/год	Средне-годовое значение	
				тыс. т/год	т/км ² год*
2	Гидрокарбонаты	169	265-1440	629	26,2
3	Сульфаты	172	341-2410	726	30,3
4	Хлориды	171	66-377	145	6,04
5	ЛООВ (по БПК ₅)	226	10,9-45,3	26,6	1,11
6	Азот аммонийный	171	0,704-12,2	3,61	0,150
7	Азот нитратный	170	0,182-19,5	2,99	0,125
8	Соединения никеля	227	0,018-0,688	0,207	0,009
9	Соединения меди	233	0,027-0,611	0,212	0,009
10	Соединения цинка	220	0,013-0,422	0,083	0,003
11	Нефтепродукты	226	1,43-21,1	5,78	0,241
12	Фенолы летучие	219	0,002-0,214	0,064	0,003
-	Главные ионы (по минерализации)	171	1100-5970	2094	87,3
-	Соединения железа	170	1,54-16,2	6,10	0,254
-	Фосфор фосфатный	166	0,045-0,970	0,221	0,009

n - кол-во проб воды, используемое в расчетах

* - при площади водосбора НПВС 24 тыс. км²

В целом в конце 90-х – начале 2000-х гг. годовой сток химических веществ характеризуется спадом и значительным уменьшением по сравнению с началом анализируемого периода.

Взаимосвязь значений водного и химического стока отмечается в некоторой степени по главным анионам (сульфатам, гидрокарбонатам и хлоридам) и ЛООВ, по другим рассматриваемым ингредиентам химического стока значимой связи межгодовой изменчивости с водным стоком не выявлено. Такая особенность соотношения стока химических веществ с водным стоком явно свидетельствует о высокой антропогенной составляющей химического стока НПВС. Поэтому оз. Пясино можно рассматривать как аккумулирующей водоем НПВС, принимающий сильно загрязненные воды рек Щучья и Амбарная, на которые приходится основной объем сточных вод Норильского промышленного комплекса.

С целью оценки антропогенной нагрузки на НПВС представляет интерес сравнение стока химических веществ из оз. Пясино относительно стока р. Норилка в створе 1 км выше впадения р. Рыбная. Данные о стоке химических веществ р. Норилка отражают состояние условно незагрязненной верхней части НПВС. Это сравнение было выполнено на материалах маловодного 2001 года, по которому имеются достаточно полные данные (табл. 2).

Коэффициент стока химических веществ сильно различается в зависимости от ингредиентов. Резкий разброс в коэффициентах можно объяснить как наличием залповых сбросов, так и качеством измерений. Коэффициент водного стока для сравниваемых водных объектов составляет 1,84, что почти совпадает с коэффициентом водосборных площадей этих объектов. По таким веществам, как ЛООВ, фосфаты, соединения железа и фенолы коэффициент стока химических веществ меньше коэффициента водного стока. Анализ химического стока по другим ингредиентам выявил значительное увеличение коэффициента стока НПВС, особенно по соединениям тяжелых металлов, нитратов и нефтепродуктов. Значительная антропогенная нагрузка на оз. Пясино по этим ингредиентам, отмеченная ранее в исследованиях по оценке диапазонов колебания концентраций и их средних значений озера [3, 19], подтверждается более полными данными. К числу приоритетных загрязняющих веществ относятся соединения меди, никеля, цинка, нефтепродукты и нитраты антропогенного происхождения.

Таблица 2

Сток химических веществ из НПВС в р. Пясино и р. Норилка (1 км выше впадения р. Рыбная) в маловодный 2001 год

№ по рис. 2	Ингредиент химического стока	НПВС в р. Пясино*		НПВС в р. Норилка (1 км выше вп. р. Рыбная)**		Коэффициент стока
		тыс. т	т/км ²	тыс. т	т/км ²	
2	Гидрокарбонаты	697	29,0	318	24,1	2,19
3	Сульфаты	557	23,2	240	18,2	2,32
4	Хлориды	177	7,38	33,4	2,53	5,30
5	ЛООВ (по БПК ₅)	19,0	0,792	12,0	0,909	1,58
6	Азот аммонийный	1,86	0,078	0,818	0,062	2,27
7	Азот нитратный	1,85	0,077	0,008	0,001	231
8	Соединения никеля	0,066	0,003	н.о.	н.о.	-
9	Соединения меди	0,079	0,003	0,019	0,001	4,15
10	Соединения цинка	0,052	0,002	0,009	0,0007	5,78
11	Нефтепродукты	5,00	0,208	0,563	0,043	8,88
12	Фенолы летучие	0,044	0,002	0,035	0,003	1,26
-	Главные ионы (по минерализации)	2070	86,3	831	63,0	2,49
-	Соединения железа	2,75	0,115	2,32	0,176	1,19
-	Фосфор фосфатный	0,048	0,002	0,030	0,002	1,60

н.о. - концентрации вещества ниже предела обнаружения

* - при площади водосбора НПВС 24 тыс. км²

** - при площади водосбора р. Норилка (1 км выше вп. р. Рыбная) 13,2 тыс. км²

Заключение

Впервые выполнена оценка многолетней изменчивости годового стока воды и химических веществ НПВС в условиях антропогенного воздействия за период 1980-2003 гг., которая дает основу для решения ряда научно-прикладных задач, включая оптимизацию государственной сети наблюдений, обеспечение единства и сопоставимости методов наблюдений на водных объектах, разработку региональных нормативов допустимого воздействия в арктической зоне Красноярского края.

Результаты показали, что оз. Пясино, являющееся заключительным звеном НПВС, выполняет роль регулятора и накопителя сбросов загрязняющих веществ Норильского горно-металлургического комплекса, особенно по тяжелым металлам и нефтепродуктам. Это необходимо учитывать при разработке системы мониторинга водных объектов бассейна р. Пясино в целом и выноса пресных вод и химических веществ в Карское море. Неотложным является восстановление системных наблюдений за стоком и качеством воды в истоке р. Пясино и на опорных пунктах многолетних наблюдений на р. Пясино у с. Кресты Таймырские и с. Усть-Тарая, а

также организация воднобалансовых исследований в этом районе.

Для оценки количественных характеристик последствий изменения климата и антропогенной деятельности на водные объекты НПВС на региональном уровне необходимо продолжить исследование гидрологического цикла, переноса и выпадения загрязняющих веществ из атмосферы и совершенствование методики оценки среднегодовых и сезонных значений концентраций ингредиентов.

Литература:

1. Пармузин Ю.П. Физико-географическое районирование Красноярского края / Ю.П. Пармузин, М.В. Кириллов, Ю.А. Щербаков // Материалы по физико-географическому районированию СССР (Сибирь и Дальний Восток). М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964. С. 5-70.
2. Никаноров А.М. Реки Российской Арктики в современных условиях антропогенного воздействия / А.М. Никаноров, В.В. Иванов, В.А. Брызгалов. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2007. 280 с.
3. Брызгалов В.А. Норило-Пясинская система в условиях антропогенного воздействия / В.А. Брызгалов, В.В. Иванов, О.И. Панасенкова // Экол. химия. 2001. № 10 (3). С. 174-188.
4. Таймыро-Североземельская область (Физико-географическая характеристика) / Под ред. Р.К. Сиско. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 374 с.

5. Адаменко В.Н. География озер Таймыра / В.Н. Адаменко, А.Ф. Изотова, Н.П. Ключикова. Л.: Наука, 1985. 224 с.

6. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. Л.: Гидрометеиздат, 1967. Т. 16. Вып. 1. 823 с.

7. Попов Е.А. Средний сток и внутригодовое распределение его на территории северо-западной части Средне-Сибирского плоскогорья // Труды III Всесоюз. гидрол. съезда. Л.: Гидрометеиздат, 1959. Т. 2. С. 217-224.

8. Иванов В.В. Среднегодовой поверхностный сток в Арктике // Тр. ААНИИ. 1976. Т. 323. С. 101-114.

9. Евсеев А.В. Горячие точки Российской Арктики / А.В. Евсеев, Т.М. Красовская, Н.П. Солнцева, А.П. Белоусова, В.В. Иванов. М.: ККЗМ, 2000. 301 с.

10. Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Часть 1 и 2. Том I. Выпуск 12 за 1980-2003. Красноярск, 1982-2006.

11. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологические характеристики. Том 16. Ангаро-Енисейский район. Выпуск 1. Енисей / Под ред. Г.С. Карабаева. Л.: Гидрометеиздат, 1967. 312 с.

12. Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о качестве поверхностных вод суши. Часть 1 и 2. Том 1 (22). Выпуски 10, 12, 13, 16 за 1980-2003. Красноярск, 1981-2004.



13. Метеорологический ежегодник. Часть 2. Выпуск 21 за 1980-2003 гг. Красноярск, 1981-2004.

14. Климатический справочник СССР. Выпуск 21. Красноярский край и Тувинская область. Метеорологические данные за отдельные годы. Атмосферные осадки, снежный покров. Л.: Гидрометеиздат, 1956. 167 с.

15. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Многолетние данные. Части 1-6. Выпуск 21. Красноярский край, Тувинская АССР. Книга 1. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 623 с.

16. Методы изучения и расчета водного баланса. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 397 с.

17. СП 33-101-2003. Свод правил. Определение основных расчетных гидрологических характеристик. М.: Госстрой России, 2004. 73 с.

18. РД 52.24.508-96. Методические указания. Организация и функционирование подсистемы мониторинга состояния трансграничных поверхностных вод суши. М.: Метеоагентство Росгидромета, 1999. 44 с.

19. Румянцева Е.В. Анализ трансформации гидрохимического режима озера Пясино под влиянием антропогенной деятельности // Исследования молодых географов: Сб. ст. победителей секции «География» XVII Междунар. молодеж. науч. конф. «Ломоносов». М.: МАКС Пресс, 2010. С. 50-54.



V.V. Ivanov, E.V. Rumyantseva

LONG-TERM VARIABILITY OF ANNUAL RUNOFF OF NORILO PYASINSK-WATER SYSTEM

The long-term variability of annual water runoff and runoff of chemicals of Norilo-Pyasinskaya Water System under anthropogenic impact conditions (1980-2003) was evaluated for the first time. The comparative analysis of water

and chemical runoff of the whole system and some of its parts has been carried out. The anthropogenic load level of the Pyasino Lake as the final link of water system was determined. The measures of improvement of the state observation network of

basin the Pyasina River have been proposed.

Key words: Norilo-Pyasinskaya Water System, runoff, Pyasina River, runoff of chemicals, anthropogenic impact

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА жидкой фазы БУРОВЫХ ШЛАМОВ нефтегазодобывающих предприятий: РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОПЫТ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Рассмотрена технология глубокой очистки жидкой фазы бурового шлама, включающая реагентную коагуляцию, осветление, микрофильтрацию, обратноосмотическое и термическое обессоливание. Опыт эксплуатации промышленной установки по переработке бурового шлама на буровой вышке показал неэффективность применяемого в настоящее время способа коагуляции с использованием высоких концентраций сульфата алюминия. Для разработки наиболее эффективной технологии предварительной очистки проведены исследования по подбору реагентов и оптимальных условий процесса коагуляции.

Введение

Рациональное природопользование и охрана окружающей среды при освоении и эксплуатации месторождений нефти и газа должны базироваться на малоотходных технологиях и, в первую очередь, на территориях с ограниченным режимом природопользования. Традиционно обращение с отходами бурения предполагает решение проблемы их утилизации после завершения бурения скважин, когда на буровой площадке накоплен их максимальный объем. В результате в накопителях-амбарах образуется многотоннажный отход – буровой шлам. Только на территории Западной Сибири ежегодно образуется более 100 тыс. т бурового шлама.

В процессе эксплуатации скважин амбары заполняются буровыми и тампонажными растворами, буровыми сточными водами и шламом, пластовыми водами, продуктами испытания скважин, материалами для приготовления и химической обработки буровых и тампонажных растворов, горюче-

смазочными материалами, хозяйственно-бытовыми сточными водами и твердыми бытовыми отходами, ливневыми сточными водами. Процентное соотношение между этими компонентами может быть самое разнообразное в зависимости от геологических условий, технического состояния оборудования, культуры производства и т.д. Так, по данным ОАО «Когалымнефтегаз» при бурении скважины глубиной 2600 м в амбаре содержится около 65 % воды, 30 % шлама (выбуренной породы), 5,5 % нефти, 0,5 % бентонита и 0,5 % различных присадок, обеспечивающих оптимальную работу буровой установки [1]. Амбарная жидкость причиняет значительный вред окружающей среде. Размывая обваловки шламовых амбаров, она выносит на рельеф нефтепродукты, образуя нефтяные разливы, и, впитываясь в почву, попадает в источники водоснабжения, вызывая на прилежащем ландшафте солевое загрязнение, размер которого определяется особенностями рельефа.

Отработанные буровые растворы содержат загрязнения, имеющие высокий класс опасности, что не позволяет сбрасывать их в природные водоемы и повторно применять в технологическом цикле. Жидкая фаза буровых шламов содержит выбуренную породу, бентонитовые порошки, диспергированную нефть, высокомолекулярные соединения, парафино-нафтеновые углеводороды, асфальтены, смолы, ароматические углеводороды, растворы солей и оснований. Качественный и количественный состав не постоянен, зависит от выбранной технологии бурения и глубины скважин. Все это в совокупности и определяет физико-химические характеристики амбарной жидкости. В соответствии с СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверх-

А.Е. Баранов,
начальник отдела
водоподготовки,
ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша»

А.Е. Белов,
ведущий инженер,
ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша»

М.А. Ерохин,
кандидат технических
наук, старший
научный сотрудник,
ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша»

В.А. Мавров,
инженер,
ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша»

ностных вод» не допускается сбрасывать в водные объекты, на поверхность ледяного покрова и водосборную территорию пульпу и другие отходы, формирующиеся на территории производственных площадок; сточные воды, которые технически невозможно использовать в системах повторного, оборотного водоснабжения в промышленности, допускается отводить в водные объекты только после очистки в соответствии с требованиями санитарных правил и соблюдения нормативов качества воды в пунктах водопользования.

Сбросные воды нефтедобывающей отрасли в настоящее время не имеют достаточно эффективной и нормативно закрепленной технологии утилизации. Утилизация жидкой фазы в настоящее время сводится к частичному извлечению нефти и взвешенных веществ с последующей закачкой в подземные горизонты для поддержания внутрискважинного давления или захоронения. Применение такого способа имеет ограничения по горно-геологическим и организационно-техническим причинам. Повторное использование технической воды, получаемой при очистке жидкой фазы, несколько уменьшает объемы сброса, но не решает проблему окончательно. Большие объемы грубо очищенных жидких стоков сбрасываются на поверхность земли, попадают в водоемы. Особенно тревожное положение складывается при освоении сырья Крайнего Севера, где процесс самоочищения экосистем затруднен из-за слабого насыщения воды природных источников кислородом.

Нормативно-техническая документация содержит требования по обезвреживанию буровых отходов и называет возможные методы очистки: механические, химические, физико-химические, биологические – практически все известные в настоящее время, но не дает рекомендаций по их выбору и применению. Причина сложившейся ситуации в большом разнообразии состава и свойств буровых отходов, а также условий природно-климатического и ландшафтного характера. Главным направлением в снижении отрицательного влияния промышленных предприятий на водный бассейн страны является максимальное сокращение потребления свежей воды, базирующееся на применении замкнутых систем водопользования: минимизируется забор природной воды для обеспечения технологических нужд предприятия и практически полностью исключаются сбросы в окружающую среду сточных вод, не соответствующих законодательным требованиям. Работы по этому направлению ведутся во всех развитых странах мира, что обуслов-

И.В. Муравьев,
инженер, ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша»

С.В. Кузнецов,
заведующий сектором,
ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша»

Н.И. Филатов,
начальник отделения,
ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша»

Н.Н. Казанцева*,
кандидат
технических наук,
ведущий научный
сотрудник,
ГНЦ ФГУП
«Центр Келдыша».

лено ужесточением норм по количеству и качеству сбросных вод, но на данный момент практически нет систем глубокой очистки воды столь сложного состава.

Технология переработки буровых вод развивается в двух направлениях [1]:

- ◆ различные методы термической обработки с последующей закачкой дистиллята в горизонт [2, 3]. Упаривание больших количеств бурового раствора является крайне энергозатратным и потому экономически неэффективным;

- ◆ реагентная коагуляция с последующим фильтрованием или центрифугированием, после чего очищенная вода закачивается в скважины, используется для приготовления буровых растворов, сбрасывается на поверхность. В настоящее время это основной способ обработки жидкой фазы, при этом частично извлекаются нефть и взвешенные вещества. В очищенных таким способом водах содержание растворимых солей достигает 20–25 г/дм³, также высоки остаточные концентрации нефтепродуктов, тяжелых металлов, взвешенных и поверхностно-активных веществ.

Уровень современных разработок в последнем направлении показан на примере следующего патента [4].

Предложена система замкнутого оборотного водоснабжения при бурении скважин, в которой блок очистки жидкой фазы буровых стоков включает узел отбойных гидроциклонов, электрокоагулятор, электрофлотатор, секционную распределительную емкость и узел фильтрации. Очищенная вода возвращается в блок приготовления буровых растворов. Недостаток метода: различная рецептура буровых растворов для разных глубин бурения требует разного солевого состава исходной воды, которую данная технологическая цепочка не обеспечивает. Поэтому для приготовления новых порций бурового раствора может использоваться только часть очищенной воды, тогда как остальная часть раствора также подвергается захоронению, а зачастую просто выливается на поверхность.

Ни один из приведенных приемов, а также и их комбинации не позволяют достигнуть высокоэффективной утилизации. В связи с этим можно сказать, что на сегодняшний день мы имеем дело с крайне низкоэффективными и неэкономичными процессами переработки бурового раствора, несущими к тому же значительный экологический ущерб.

* Адрес для корреспонденции: natalya_kazantseva@rambler.ru

В последние годы большое внимание уделяется разработке систем с нулевым сбросом воды; созданы высокоэффективные технологии переработки сбросных вод широкого спектра, в том числе нефтеперерабатывающей промышленности, а также попутных вод нефтяных месторождений, однако для сбросных буровых вод подобная система до сих пор не создана.

При разработке комплексной технологии утилизации бурового шлама поставлены следующие основные задачи:

- ♦ существенное сокращение площадей, отвоящихся под захоронение отходов;
- ♦ очистка жидкой фазы до уровня требований, предъявляемых к воде, сбрасываемой в водоемы рыбо-хозяйственного назначения;
- ♦ концентрирование выделенных загрязняющих веществ до 90 %;
- ♦ повышение экономической эффективности процесса очистки.

На основе значительного опыта в области водоподготовки специалистами ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» была предложена схема переработки бурового раствора на основе обратноосмотического обессоливания. Полученная в результате обессоливания чистая вода может как направляться на сброс в поверхностный водоем, так и использоваться в технических целях. Образующийся обратноосмотический концентрат, с целью уменьшения объема, подается на упаривание термическим методом. Упаренный концентрат подвергается обезвреживанию и захоронению совместно с твердой фазой бурового шлама.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служила жидкая фаза бурового шлама, образовавшегося при эксплуатации куста нефтедобывающих скважин в Ненецком АО. Жидкая фаза подвергалась осветлению по широко распространенной в настоящее время технологии на основе коагуляции и отстаивания, которая представляет собой последовательность следующих операций:

1. Гравитационное осаждение крупных частиц твердой фазы и частичное выделение диспергированной нефти при длительном отстаивании в шламовом амбаре.
2. Удаление нефтяной пленки с поверхности жидкой фазы бурового шлама.
3. Коагуляция с использованием сернокислого алюминия.
4. Гравитационное осаждение скоагулированных мелкодисперсных частиц в технологических емкостях (отстойниках). Полученный осадок подвергается обезвреживанию и захоронению совместно с твердой фазой бурового шлама.

Состав бурового раствора после осветлительных фильтров представлен в *табл. 1*.

Для утилизации жидкой фазы бурового шлама была построена установка производительностью 60 т/сут, структурная схема которой представлена на *рис. 1*.

Назначение модулей комплекса утилизации жидкой фазы буровых шламов:

- ♦ *Модуль предварительной фильтрации* – предназначен для доочистки осветленной воды от осадка, выносимого с потоком жид-

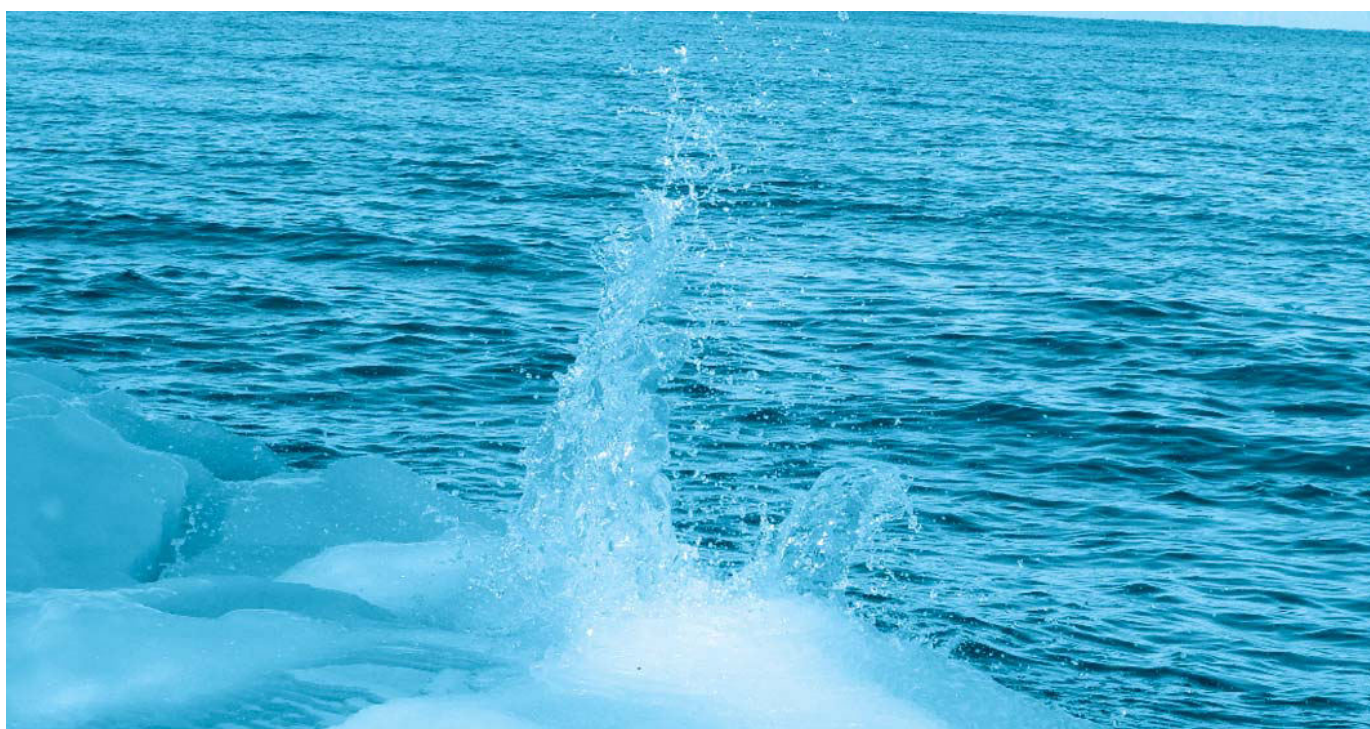


Таблица 1

Основные показатели качества бурового раствора на различных стадиях утилизации

Наименование показателя	Значение показателя				
	Буровой раствор после осветлительных фильтров	Фильтрат микрофильтров	Пермеат	Обратно-осмотический концентрат	Упаренный концентрат
Водородный показатель, ед. рН	3,5–4,4	3,5–4,4	3,2–3,5 (7,5–7,7*)	4,0–4,5	3,7–4,2
Электропроводность, мСм/см	17,2–27,1	17,2–27,1	0,3–0,5	74,4–82,2	111,5–113,2
Общая минерализация, мг/л	10762	10762	215–320	47160	74433
Мутность, NTU	3,0–6,0	0,05–0,1	–	–	–
Нефтепродукты, мг/л	1,1	0,005	–	0,17	0,06
Сульфаты	791,2	791,2	7,2	3919	6209
Хлориды	4420	4420	94,5	18 803	30 430
Кальций	218,1	218,1	1,3	713,9	952,3
Магний	9,10	9,10	0,6	30,3	53,41
Натрий	501,2	501,2	63,3	1997,6	3361,9
Калий	4102	4012	47,3	16783	28067

* – после кондиционирования

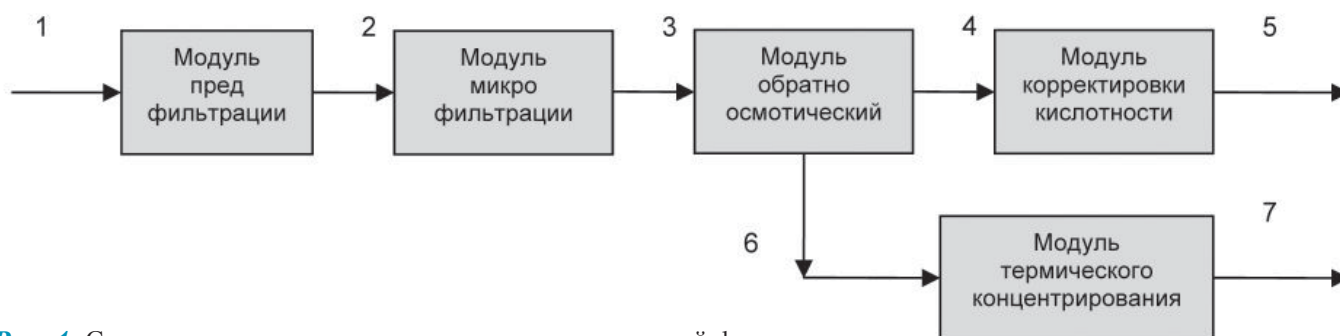


Рис. 1. Структурная схема комплекса утилизации жидкой фазы буровых шламов.

1 – осветленная жидкая фаза бурового шлама из блока осветления; 2 – осветленная вода; 3 – фильтрат микрофильтров; 4 – пермеат; 5 – обезвреженная вода на сброс в водоем; 6 – концентрат обратноосмотический; 7 – упаренный концентрат на обезвреживание и захоронение совместно с твердой фазой бурового шлама.

кой фазы из отстойников блока осветления. Конструктивно модуль предварительной фильтрации является группой параллельно включенных напорных фильтров с загрузкой из фильтрующего материала Filter AG.

◆ *Модуль микрофильтрации* – предназначен для доочистки осветленной воды от мелкодисперсных и коллоидных примесей; подготавливает воду для последующего обратноосмотического обессоливания. Используются разработанные в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» фильтрующие элементы рулонного типа на основе микрофильтрационных полимерных трековых мембран с номинальным размером пор 0,6 мкм, которые гарантируют очистку природных вод (речных, скважинных) до качества, соот-

ветствующего требованиям к воде, подаваемой на опреснение [5–7].

◆ *Модуль обратноосмотический* – предназначен для глубокого обессоливания фильтрата микрофильтров. Обессоливание осуществляется на мембранных элементах Filmtec (селективность до 99,8 %) по двухступенчатой схеме с дополнительным подъемом давления концентрата между ступенями. В результате обессоливания происходит разделение раствора на пермеат, который из-за низкого содержания солей можно сбрасывать в природные водоисточники и использовать в технологических целях, и концентрат с высоким солесодержанием. Степень концентрирования в разработанном модуле может составлять до 80 %.

◆ *Модуль термического концентрирования* – предназначен для выпаривания солевого концентрата, поступающего из обратноосмотического модуля. Выпаривание осуществляется с применением атмосферного испарителя пленочного типа (циркуляция

концентрата по контуру, включающему в себя нагреватели и вентиляторный испаритель), который позволит испарять воду горячим воздухом до получения влажного осадка солей с существенно более низким расходом энергии, чем при упаривании другими способами. Раствор концентрируется не менее чем в 2 раза.

♦ *Модуль корректировки кислотности (кондиционирования)* – обеспечивает поддержание водородного показателя обезвреженной воды (пермеата) в пределах pH 6,5–8,5. Модуль представляет собой засыпные фильтры, загруженные кальцитом. Подключается в случае, если пермеат имеет значение pH ≤ 7,0 и планируется его дальнейший сброс в водоемы рыбо-хозяйственного назначения. При пропускании воды через фильтры происходит взаимодействие избыточной кислоты с кальцитовой загрузкой, в результате чего ее значение pH повышается до требуемого уровня.

Внешний вид основных модулей комплекса показан на рис. 2–5.

Результаты и их обсуждение

Эксплуатация комплекса в течение трех месяцев подтвердила его заявленную высокую эффективность и производительность. Так, при подаче раствора на обработку в количестве 60 м³/сут объем очищенного раствора (пермеата) составил 37,5 м³/сут, а упаренного концентрата всего 6 м³/сут.



Рис. 2. Модуль предварительной фильтрации.



Рис. 3. Модуль микрофильтрации.



Рис. 4. Модуль обратноосмотический.

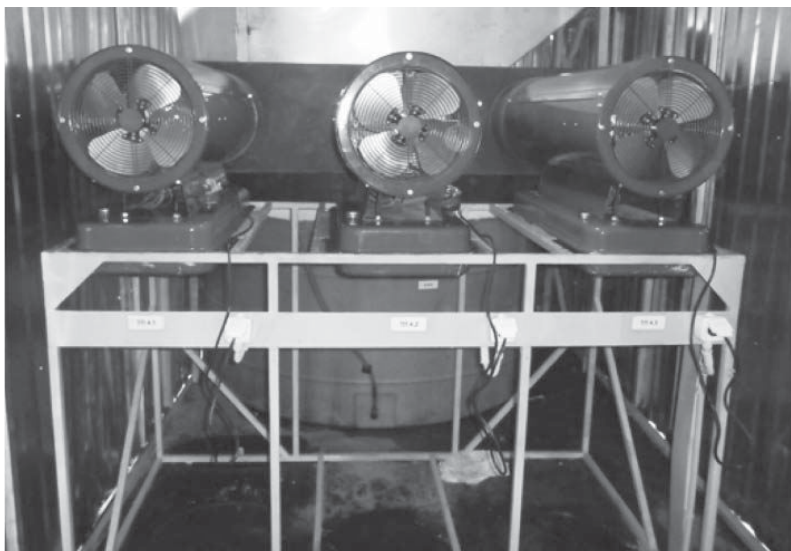


Рис. 5. Модуль термического концентрирования.

Таким образом, суммарная степень концентрирования бурового раствора по жидкой фазе составила ~ 90 %. Данные по основным показателям качества бурового раствора на разных стадиях переработки представлены в *табл. 1*. Часть полученного пермеата с проводимостью ~ 300–500 мкСм/см использовалась для приготовления растворов реагентов.

По представленным в *табл. 1* данным можно отметить существенную величину минерализации раствора (доходящую в обратноосмотическом концентрате до 50 г/л). Это обуславливает необходимость двухступенчатой гибридной технологии обратноосмотического обессоливания с промежуточным поднятием давления концентрата, а также применение высокостойких коррозионноустойчивых материалов.

Необходимо особо подчеркнуть, что при первом запуске комплекса до подачи раствора на обессоливание использовалась существовавшая ранее технология осветления бурового раствора на основе коагуляции и отстаивания. Анализ работы блока осветления показал, что достаточно высокая степень осветления жидкой фазы бурового шлама перед подачей раствора на установку достигалась при использовании предприятием высоких доз коагулянта (сульфата алюминия). На это указывает и низкое значение pH коагулированного бурового раствора, доходящее иной раз до 3,5. Применение высоких доз коагулянта послужило причиной описанных ниже негативных явлений.

В ходе опытной эксплуатации наблюдалось снижение производительности модуля микрофильтрации, компенсируемое за счет увеличения трансмембранного давления.

Проведение штатных гидравлических и химических промывок не привело к повышению производительности. В дальнейшем отмечалось также и снижение качества фильтрата микрофильтров.

Для восстановления производительности и селективности оборудования модуля микрофильтрации была проведена замена фильтрующих элементов. При обследовании использованных микрофильтрационных фильтроэлементов на поверхности мембран обнаружены отложения гидроксида алюминия, что послужило основанием для проведения ревизии оборудования модулей предварительной фильтрации и обратноосмотического. Ревизия осветлительных фильтров модуля предварительной фильтрации показала сильное загрязнение толщи фильтрующей загрузки осадком гидроксида алюминия, не устранимое штатными промывками, что привело к необратимому снижению эффективности работы.

Проведенная ревизия фильтроэлементов модуля обратноосмотического также показала наличие отложений осадка гидроксида алюминия на поверхности мембран (*рис. 6*), вызвавшее частичное разрушение фильтроэлементов вследствие телескопического эффекта (*рис. 7*).

Действительно, как показали проведенные лабораторные тесты, применение сульфата алюминия в качестве коагулянта обеспечива-



Рис. 6. Отложение осадка на торце обратноосмотического фильтроэлемента.

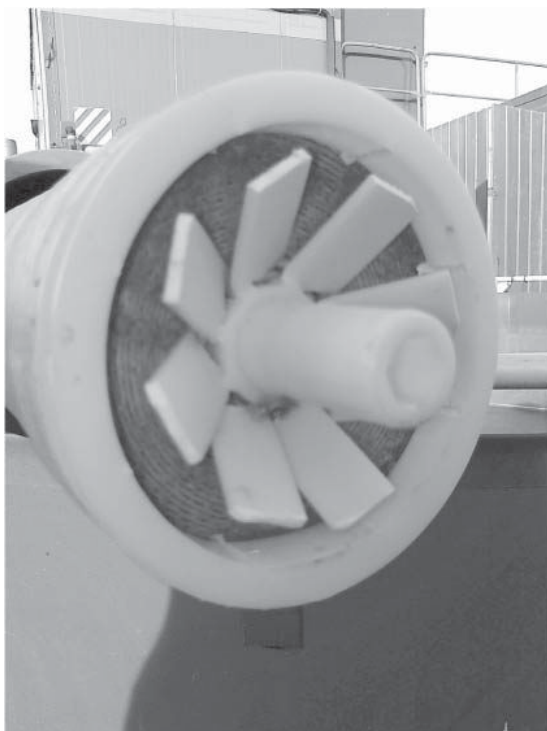


Рис. 7. Разрушение обратноосмотического фильтроэлемента.

ет значимый эффект осветления лишь при дозах от 200 мг/л по $Al_2(SO_4)_3$ и выше, в оптимальной области pH 5,0–7,5 (рис. 8). При дозах ниже 100 мг/л коагуляция не эффективна - мутность раствора снижалась с 50 до 20 ед. NTU (после фильтрования пробы). При этом раствор оставался мутноватого бело-желтого цвета. Использование доз выше 200 мг/л приводит к интенсивному образованию хлопьев, которые в течение 5-10 мин практически полностью оседают на дно. Минимальная достигаемая мутность осветленного раствора при дозе $Al_2(SO_4)_3$ 400

мг/л составила 0,71 NTU (после фильтрования пробы), визуально раствор выглядел полностью прозрачным. Однако содержание остаточного алюминия в растворе после коагуляции доходило до 26 мг/л, что недопустимо, так как подача такого раствора на обратноосмотическое обессоливание неизбежно приводит к отложению осадка гидроксида алюминия на поверхности мембран.

Неэффективность низких доз коагулянта в данном случае обуславливается присутствием в буровом растворе сложного комплекса органических соединений, обладающих диспергирующими свойствами, которые не позволяют провести полное осаждение мелкодисперсной фазы. Именно этот фактор и создает основные трудности при предварительной подготовке, которая должна обеспечить качество воды, соответствующее требованиям к последующему обессоливанию обратноосмотическим и термическим методами. Так, отстаивание необработанного реагентами бурового раствора в течение двух недель привело лишь к выпадению тяжелой части нефтяных фракций в первые минуты отстаивания. Далее никаких изменений цветности и мутности раствора не наблюдалось.

Соответственно, возникает задача ликвидации действия разбавителей, диспергирующих агентов и поверхностно-активных веществ, входящих в состав буровых растворов. Одним из наиболее простых, дешевых и доступных веществ, позволяющих это осуществить, является щелочь. Ряд поставленных лабораторных тестов по введению щелочи в буровой раствор подтвердил это предположение. Было установлено, что эффективность воздействия щелочи определяется, в основном,



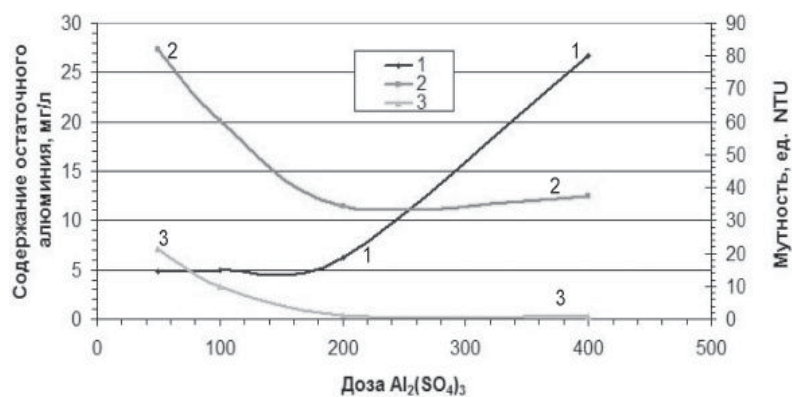


Рис. 8. Параметры раствора после коагуляции при разных дозах коагулянта $Al_2(SO_4)_3$: 1 – остаточное содержание алюминия; 2 – мутность нефильтрованного раствора через 5 мин после коагуляции; 3 – мутность отфильтрованного раствора через 5 мин после коагуляции.

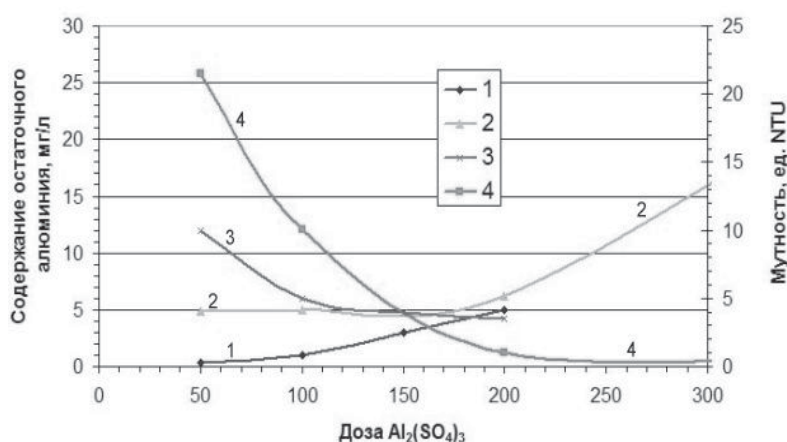


Рис. 9. Параметры раствора после коагуляции с подщелачиванием при разных дозах $Al_2(SO_4)_3$:

1 – остаточное содержание алюминия (коагуляция после подщелачивания); 2 – остаточное содержание алюминия (коагуляция без подщелачивания); 3 – мутность отфильтрованного раствора через 5 мин после коагуляции (коагуляция после подщелачивания); 4 – мутность отфильтрованного раствора через 5 мин после коагуляции (коагуляция без подщелачивания).

значением pH раствора. Наиболее эффективное воздействие наблюдалось при pH выше 12,5: возникало интенсивное хлопьеобразование и в течение получаса мутность раствора снижалась в различных пробах с ~ 100–200 NTU до ~ 5–7 NTU в нефильтрованном растворе и до ~ 5–7 NTU в растворе после фильтрации. Одновременно уменьшалось и содержание ионов жесткости примерно на 30 %.

Коагуляция осветленного после подщелачивания раствора проводилась также раствором сульфата алюминия при предварительном доведении pH раствора до оптимального значения. Как представлено на рис. 9, эффективность коагуляции существенно увеличилась по сравнению с коагулированием необрабо-

танного щелочью бурового раствора. При дозе сульфата алюминия от 50 до 100 мг/л мутность отфильтрованного раствора составила от 10 до 5 NTU, что по сравнению с вариантом коагуляции без подщелачивания ниже на 50 %. Содержание остаточного алюминия также заметно уменьшилось и составило от 0,3 до 1,0 мг/л вместо 4,8–5,0 мг/л. Такие параметры раствора уже достаточны для проведения обратнoсмотического обессоливания с предварительной микрофильтрацией.

Заклучение

Для глубокой очистки жидкой фазы бурового шлама предложена технология, включающая реагентную коагуляцию, осветление, микрофильтрацию, обратнoсмотическое и термическое обессоливание, которая обеспечивает 90 % концентрирование бурового раствора по жидкой фазе и получение очищенной воды, соответствующей требованиям к воде, сбрасываемой в водоемы рыбо-хозяйственного назначения. Опыт эксплуатации промышленной установки по переработке бурового шлама на буровой вышке показал неэффективность применяемого в настоящее время способа коагуляции с использованием высоких концентраций сульфата алюминия. На основании результатов данных исследований возникает необходимость в модификации существующего модуля коагуляции на стадии предварительной очистки буровых растворов. Предполагается введение двухступенчатой очистки: на первой стадии щелочная обработка с разрушением стабилизирующего действия присадок, на второй стадии – осаждение взвешенных веществ вводом коагулянта.

Продолжаются исследования по усовершенствованию технологии утилизации жидкой фазы буровых отходов, в том числе по применению иных реагентов в качестве коагулянтов и разработке эффективных технологий предварительной очистки.

Литература

1. Ягафарова Г.Г. Утилизация экологически опасных буровых отходов. Нефтегазовое дело. / Г.Г. Ягафарова, В.Б. Баряхнина // Электронный научный журнал. Уфимский государственный нефтяной технический университет. 2006. Электронный ресурс: <http://www.ogbus.ru>.
2. Пат. 899840 СССР. /Ягафаров Р.Г., Абдуллин В.Р., Мавлютов М.Р. и др. Устройство для регенерации компонентов бурового рас-

твора. Опубликовано 23.01.1982. Бюл. № 3. Приоритет 05.05.1980.

3. Пат. 2215871 РФ. Кресняк С., Браун А. Способ удаления загрязняющих примесей из поступающего потока. Опубликовано 10.11.2003. Бюл. № 31. Приоритет 03.05.2001.

4. Пат. 2331752 РФ. /Ахмадиев Р.Г., Бра-тишко Ю.А., Джабраилова О.С. и др. Система замкнутого оборотного водоснаб-жения при бурении скважин. Опубликовано 20.08.2008. Бюл. № 23. Приоритет 22.03.2004.

5. Desyatov A.V. Application of spiral wound microfilter elements to natural water purification /A.V. Desyatov, A.Ye. Baranov, N. N. Kazantseva //IWA Regional Conference on Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment. Conference Proceedings. Moscow, June 2008. P. 54–59.

6. Десятов А.В. Использование микрофиль-трационной технологии для очистки речной воды // А.В. Десятов, А.Е. Баранов, Н.Н. Казанцева, А.Е. Белов, И.А. Прохоров, А.Б. Григорьев // Водоснабжение и канализация. 2010, январь-февраль, С. 78–86.

7. Десятов А.В. Реализация микрофильтра-ционных технологий в системах водоподго-

Ключевые слова:

буровой шлам,
жидкая фаза,
утилизация,
реагентная
обработка,
мембранные
технологии,
выпаривание



товки / А.В. Десятов, А.Е. Баранов, Н.Н. Казанцева. // Сборник докладов конферен-ции Международной водной ассоциации (IWA) «Водоподготовка и очистка сточных вод населенных мест в XXI веке: Техно-логии, Проектные решения, Эксплуатация станций» (2-4 июня 2010 г., Россия, Москва). М.: ЗАО «Фирма СИБИКО Интернэшнл», 2010. ISBN: 978-5-9900677-9-0.



A.E. Baranov, A.E. Belov, M.A. Erokhin, V.A. Mavrov, I.V. Murav'ev, S.V. Kuznetsov, N.I. Filatov, N.N. Kazantseva

INTEGRATED TREATMENT OF LIQUID PHASE OF DRILLING CUTTINGS OF THE OIL-GAS -PRODUCTION ENTERPRISES: PROCESS DEVELOPMENT AND APPLICATION EXPERIENCE

The treatment technology of liquid phase of drilling cuttings including coagulation by reagents, microfiltration, and desalination by reverse osmosis and evaporation have been analysed. Common

coagulation with high concentrations of aluminum sulfate was shown to be ineffective in the field. To work out the more effective technology of pretreatment the research investigation at choosing reagents

and optimal conditions for coagulation was carried out.

Key words: drilling cuttings, liquid phase, utilization, reagent treatment, membrane technologies, evaporation

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД путем непрямого электрохимического ОКИСЛЕНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ соединений

Для очистки промышленных сточных вод, содержащих трудноокисляемые ингредиенты, предложено использовать коаксиальный бездиафрагменный электролизер с существенно отличающимися площадями электродов. Методом циклической вольтамперометрии продемонстрировано отсутствие электрохимического превращения на электродах органической составляющей имитатов сточной воды. Методами молекулярной спектрофотометрии и титриметрии оценена степень превращения 1,3-дигидроксибензола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты за счет непрямого электрохимического окисления в коаксиальном электрохимическом реакторе.



Введение

Проблема очистки промышленных стоков, содержащих трудноокисляемые органические соединения ароматического ряда связана с широким использованием таких соединений в полимерной химии и химии красителей, фармацевтической промышленности, приводящим к образованию трудноутилизуемых отходов [1-6]. Трудность окисления таких соединений вызвана стабильностью их структуры.

В последние годы вырос интерес к технологиям, направленным на очистку сточных вод, содержащих трудноокисляемые органические соединения с помощью экологически безопасных способов и технологий. Таковыми являются технологии, использующие перспективные окислительные методы (*advanced oxidation processes*) [2-4]. Альтернативой выступают электрохимические процессы, среди которых выделяют метод непрямого окисления [4]. Непрямое электрохимическое окисление позволяет сравнительно просто *in situ* генерировать активные

А.Ф. Дресвянников*,
доктор химических наук, заместитель проректора по научной работе, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет

формы кислорода в виде интермедиатов HO_2^{\cdot} , HO_2^- , отличающихся по окислительной способностью на 5-6 порядков. Это дает возможность осуществлять окисление органических субстратов с различной степенью глубины. Известно также, что не прямое электрохимическое окисление органических соединений, разложение которых биологическими методами затруднено, эффективно протекает до CO_2 и H_2O в присутствии электрохимически генерированных агентов [7-9]. Поэтому целью работы является разработка способа непрямого электрохимического окисления органических соединений антрахинонового ряда и фенолов в коаксиальном бездиафрагменном электролизере.

В электролизерах с пористой диафрагмой и плоскопараллельными вертикальными электродами кислород, образующийся на аноде, переносится к катоду в процессе электросинтеза окислительного агента, что сопряжено с

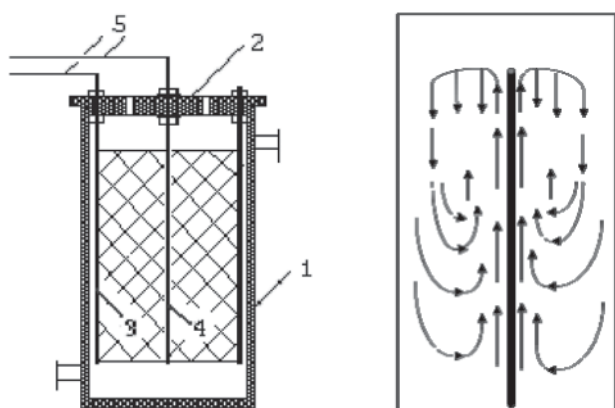
* Адрес для корреспонденции: alfedr@kstu.ru

ощутимыми энергетическими и материальными потерями. В процессе электролиза поры диафрагмы забиваются взвешенными веществами различного происхождения, что приводит в дальнейшем к росту сопротивления и энергетическим затратам [10]. В этой связи целесообразно реализовать процесс деструкции органических соединений в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с существенно отличающимися площадями электродов [11-13].

А.В. Желовицкая,
ассистент кафедры
аналитической химии,
сертификации
и менеджмента
качества, Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны имитаты сточной воды, представляющие собой водные растворы трудноокисляемых ароматических органических соединений класса фенолов (1,3-дигидроксibenзол) и красителя антрахинонового ряда (натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота). 1,3-дигидроксibenзол используется в качестве сырья для производства красителей, компонента для получения резорцин-формальдегидных смол, антисептика в медицине, для получения стабилизаторов и пластификаторов полимеров, красящего вещества в производстве меха, при производстве шин и резины. Натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота (ализариновый красный С) относится к классу кислотных антрахиноновых красителей – производных антрахинона. Соединения этого класса используют в промышленности в качестве красителей шерсти, шелка, кожи, меховых овчин и полиамидных волокон.



1 – корпус; 2 – крышка; 3 – анод (ОРТА);
4 – катод (сталь X18H10T); 5 – токоподводы

Рис. 1. Схема функционирования коаксиального бездиафрагменного электрохимического реактора.

Для проведения электролиза использовали установку, включающую источник постоянного тока и коаксиальный бездиафрагменный электрохимический реактор. Катод ячейки изготовлен из стали X18H10T, в качестве анода использовали ОРТА (рис. 1). С целью оценки работоспособности предлагаемой концепции электролизера и выбора оптимальных параметров обработки нами был проведен ряд экспериментов на имитатах сточной воды. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата Elins, спектральные – с помощью спектрофотометра СФ 56 в диапазоне длин волн 290-900 нм. В случае платинового электрода развертку потенциала осуществляли из анодной области в катодную при скорости: 10, 50 и 100 мВ/с. Предельный потенциал развертки в катодном направлении составлял – 2,0 В, а в анодном – + 2,0 В. Развертку потенциала в случае электрода из высоколегированной стали (X18H10T) и оксиднорутениевого титанового анода (ОРТА) осуществляли из катодной области в анодную. Скорость развертки и предельные значения потенциалов катодной и анодной областей были аналогичны платиновому электроду. Потенциалы катода и анода, измеренные относительно хлоридсеребряного электрода, в дальнейшем пересчитывали относительно нормального водородного электрода (н. в. э.).

Результаты и их обсуждения

Выбор конфигурации электролизера объясняется симметричным распределением электрического поля и существенной (на 2-3 порядка) разницей площадей катода и анода. При этом скорость процесса на центральном электроде (катоде – меньшем по площади) будет много больше скорости процесса на периферийном электроде, что реализовано в решении задач полярографии и хемотроники (рис. 1).

При решении задачи конвективного переноса в электрохимическом реакторе процессы в объеме электролизера определяются продольной и радиальной конвекцией.

В случае центрального узкоцилиндрического электрода динамика процесса будет определяться молекулярной диффузией и конвекцией. Так как перенос вещества посредством молекулярной диффузии осуществляется на небольшое расстояние, то она будет играть роль лишь в начальный период. В дальнейшем перенос вещества на значительное расстояние будет обусловлен тепловой конвекцией. При протекании элек-

трохимических реакций естественная конвекция усиливается за счет изменения концентрации реагентов вблизи поверхности электродов, а также за счет выделения теплоты и газовой выделению. Локальный нагрев раствора приводит к конвективной неустойчивости жидкости и возникновению вихревых гидродинамических потоков. Газовыделение также приводит к гидродинамическим потокам, изначально направленным вдоль электрода. Конвекционные потоки, вызванные приэлектродным нагревом жидкости и перемешиванием в результате газовой выделению, оттесняют продукты электродной реакции от катода по торообразной траектории от центра к периферии (рис. 1). В некоторый начальный момент времени $\tau = T$ ($T < 10$ с) диффузионный и конвективный потоки имеют одинаковый порядок, а в дальнейшем преобладает процесс конвекции. Гидродинамика позволяет обеспечивать перемешивание во всем объеме электрохимического реактора, что увеличивает равновероятный доступ электрогенерируемого реагента ко всем точкам объема электролизера.

Учитывая тот факт, что по условиям реализации процесса радиус внутреннего электрода значительно меньше диаметра внешнего ($100 \cdot r_0 < R$), уравнение конвективной диффузии принимает вид:

$$c = c_0 \left(1 - e^{-\frac{v}{D}(r-R)} \right).$$

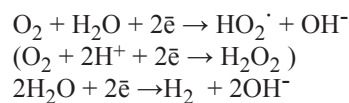
Уравнение получено при допущении, что скорость конвекции численно больше коэффициента диффузии ($v \geq D$) и $r_0 \ll R$. Следовательно, даже при малых скоростях конвекции практически во всем объеме электролизера устанавливается некоторая постоянная концентрация окислительных частиц (ионов гидропероксида и гидроксипероксид-радикалов).

На катоде за счет реакции кислорода происходит генерация валентно-ненасыщенных частиц (ионов и радикалов), обладающих

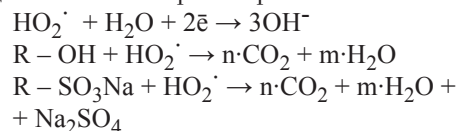
Ключевые слова:

непрямое
электрохимическое
окисление,
бездиафрагменный
коаксиальный
электрохимический
реактор,
циклическая
вольтамперометрия,
молекулярная
спектрофотометрия,
1,3-дигидрокси-
бензол,
натриевая соль
3,4-дигидрокси-9,
10-диоксоантрацен-
сульфоновая-2
кислота

повышенной реакционной способностью и способных вызывать деструкцию молекул органических соединений в объеме электрохимического реактора вплоть до CO_2 и H_2O . Катодные процессы:



Процессы в объеме раствора:



В щелочных растворах при электрогенерировании окислительных агентов образуется большое число гидропероксид-радикалов, а также ионов OH^- и HO_2^- , являющихся наиболее реакционноспособными частицами. Для изучения процессов, сопровождающихся электрохимическим генерированием метастабильных окислительных агентов, снимали циклические вольтамперные (ЦВА) кривые на платиновом и стальном (Х18Н10Т) электродах в водном 0,01 М растворе NaOH при различных скоростях развертки электродного потенциала. Анализ кривых ЦВА показывает характерные катодные и анодные пики токов. Месторасположение пиков на ЦВА свидетельствуют об идентичности протекающих процессов. Характерные участки кривых могут быть связаны с адсорбцией и десорбцией ионов водорода (рис. 2 а, б).

Для проверки факта непрямого электрохимического окисления в электролит вводили ингредиент, относящийся к классу красителей антрахинонового ряда – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота.

Как показывают циклические вольтамперограммы (рис. 2 в), анодный ($i_{\text{па}} = +0,07$ мА) и катодный ($i_{\text{пк}} = -0,06$ мА) пики токов, также как и в предыдущем случае совпадают с анодным и катодным пиками токов в случае протекания процессов в растворе гидроксида натрия (рис. 2а). Этот факт и значения электродных потенциалов относительно нормального водородного электрода свидетельствуют об отсутствии электродных реакций с участием натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты. При потенциале $-0,48$ В ($i_{\text{па}} = +0,07$ мА) реализуется процесс восстановления адсорбированного водорода. Так же, как и в случае раствора гидроксида натрия (рис. 2 а), наблюдается рост тока, соответствующий процессу восстановления молекул воды (рис. 2 в). Таким образом, форма ЦВА платиново-



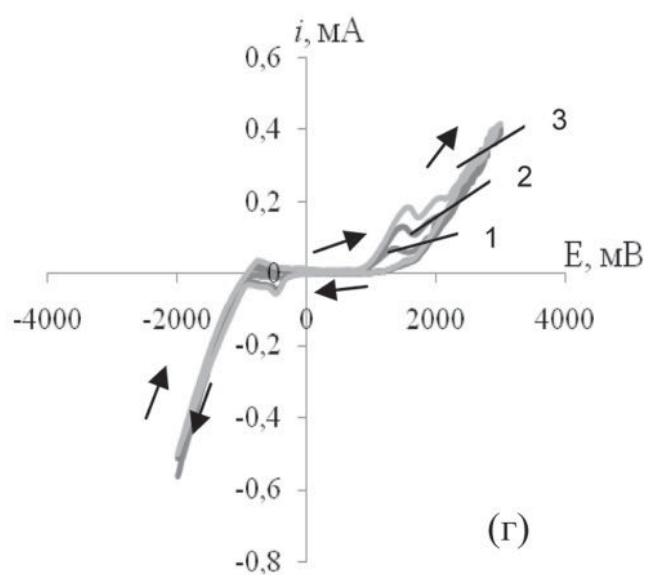
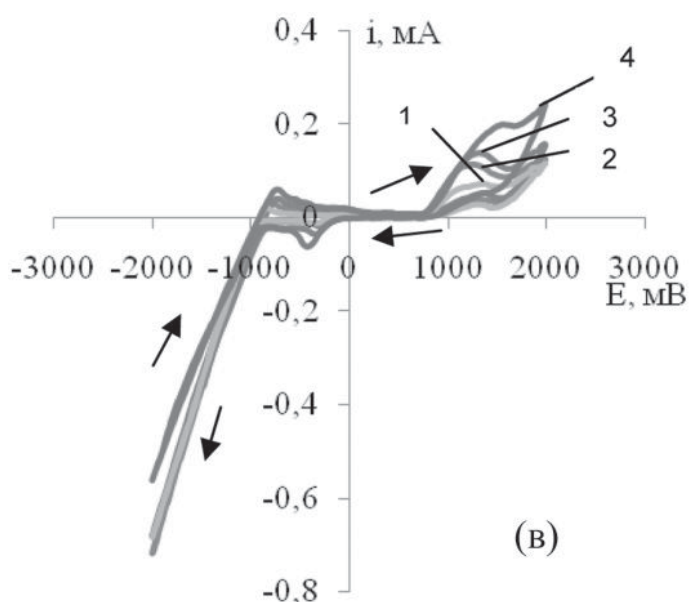
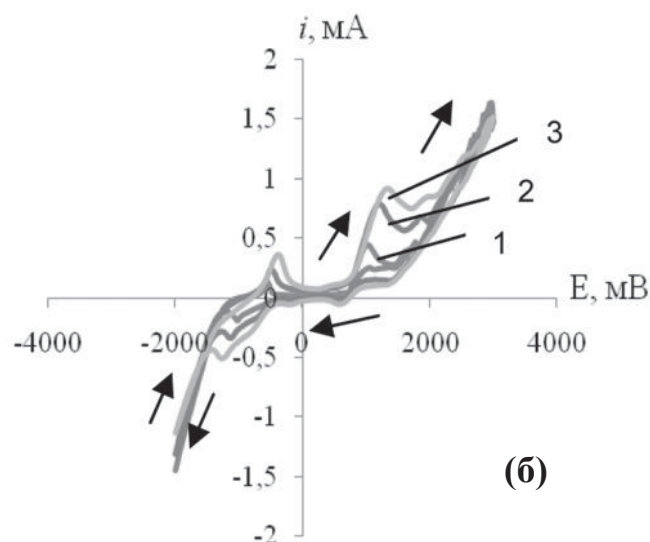
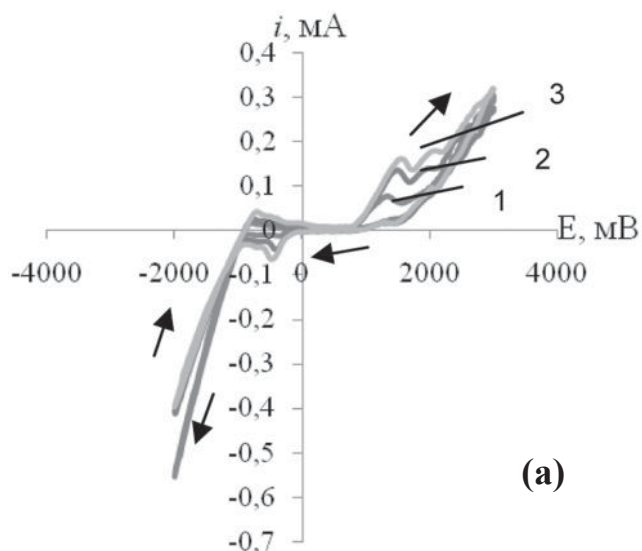


Рис. 2. Вольтамперные характеристики электродных процессов: а – платина в 0,01 М NaOH; б – сталь (X18H10T) в 0,01 М NaOH (скорость развертки, мВ/с: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100); в – платина в щелочном растворе NaOH (0,01 М) + натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота (0,01 г/л) скорость развертки, мВ/с: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; г – 0,25 мМ 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH.

го электрода в растворе гидроксида натрия с натриевой солью 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислотой идентична ранее полученным кривым.

Для проверки возможности тиражирования данного подхода в случае разных органических компонентов сточных вод, в электролит вводили трудноокисляемый ингредиент, относящийся к классу фенолов – 1,3-дигидроксибензол (рис. 2 г). На катодных и анодных ветвях ЦВА (рис. 2 г) наблюдаются пики токов, аналогичные катодным и анодным пикам токов в случае 0,01 М concentra-

ции NaOH без органической составляющей (рис. 2 а). Учитывая аутентичность ЦВА для раствора NaOH и раствора, содержащего 1,3-дигидроксибензол, можно констатировать, что электрохимического превращения не происходит, а имеет место катодный процесс на электроде с образованием реакционноспособных частиц. Потенциалы пиков токов совпадают с потенциалами таковых в случае раствора гидроксида натрия (рис. 2 а). Это свидетельствует об отсутствии электрохимического превращения 1,3-дигидроксибензола на платиновом электроде и возможности его непрямого окисления метастабильными продуктами электролиза, что подтверждается ЦВА кривыми, снятыми на платиновом электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (рис. 3).

Для подтверждения факта отсутствия электрохимического превращения органических ингредиентов (1,3-дигидроксибензола

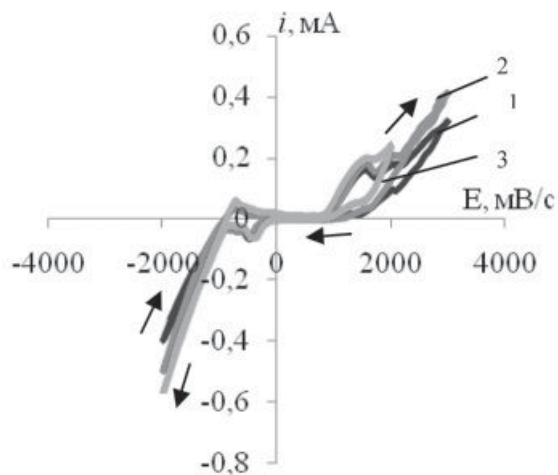


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые на платиновом электроде (катоде): 1 – 0,01 М NaOH; 2 – 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH; 3 – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота + 0,01 М NaOH при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

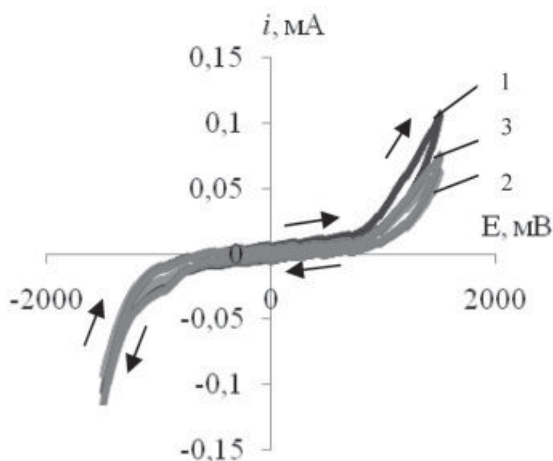


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые на электроде ОРТА: 1 – 0,01 М NaOH; 2 – 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH; 3 – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота + 0,01 М NaOH при скорости развертки 100 мВ/с.

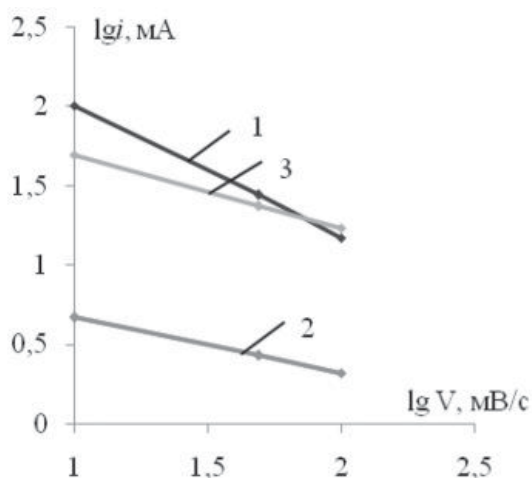


Рис. 5. Логарифмическая зависимость катодного тока от скорости развертки потенциала: 1 – 0,01 М NaOH (платина), 2 – 0,01 М NaOH (сталь Х18Н10Т), 3 – 0,25 мМ 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH (платина).

и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты) на ОРТА были сняты ЦВА кривые. Форма кривых при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (рис. 4) практически идентичны, что также доказывает отсутствие превращения 1,3-дигидроксибензола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты на электроде ОРТА. Для оценки природы электродных процессов использовали угловые коэффициенты зависимостей $\lg i = f(\lg V)$ – критерий Семерано (X_v). Значение критерия Семерано меняется в интервале от 0 до 1. Область значений X_v , находящихся в диапазоне от 0,5 до 1, указывает на необратимость электродного процесса. Приэлектродный процесс контролируется диффузией, что подтверждается линейной зависимостью $\lg i = f(\lg V)$ (рис. 5).

Для подтверждения факта непрямого окисления, а также установления полноты превращения органического вещества в объеме электролизера были сняты кривые светопоглощения в имитате сточной воды в диапазоне длин волн 290-900 нм до и после обработки раствора электрическим током в коаксиальном электрохимическом реакторе в течение определенного времени (рис. 6). Согласно полученным данным с увеличением времени электролиза значение оптической плотности в максимуме спектра поглощения уменьшается на 90 % при времени электролиза 60 мин.

Динамику процесса деструкции 1,3-дигидроксибензола, протекающего в объеме раствора, характеризовали его спектрами поглощения, снятыми до, в процессе и после обработки электрическим током в течение определенного времени (рис. 7).

Видно, что с течением времени электролиза максимум спектра поглощения обработанного раствора смещается в сторону коротких длин волн, затем в область длинных волн и после 60 мин электролиза снова в сторону более коротких длин волн. Можно заметить, что спектр раствора NaOH практически совпадает со спектром исследованного раствора, изначально содержащего органический ингредиент и обработанного электрическим током в течение 180 мин. Это косвенно свидетельствует о деградации органического соединения при его непрямом окислении метастабильными электрогенерированными реагентами.

В процессе электролиза имитата сточной воды с разным содержанием органической составляющей (1,3-дигидроксибензола) ее изменение контролировали определением ХПК. Результаты измерения ХПК при разных электрических режимах приведены на рис. 8.

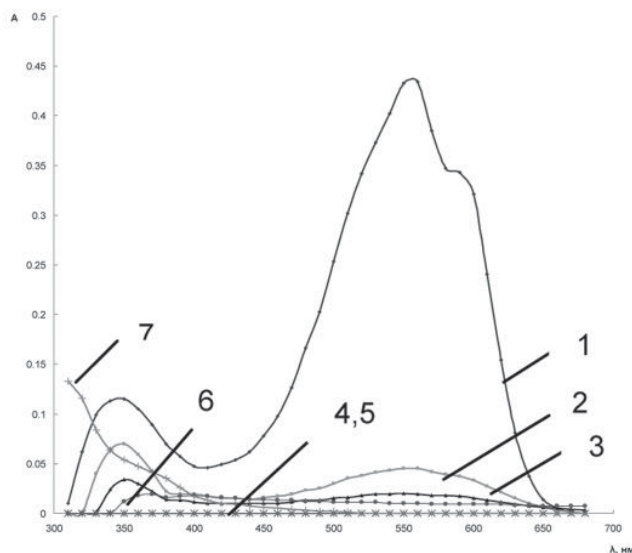


Рис. 6. Молекулярный спектр поглощения модельного раствора сточной воды, содержащей натриевую соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновую-2 кислоту (10^{-2} г/л) + NaOH (10^{-2} М) в зависимости от времени электролиза τ , плотность тока 4 кА/м^2 (τ , мин: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 90; 5 – 120; 6 – 150; 7 – 180).

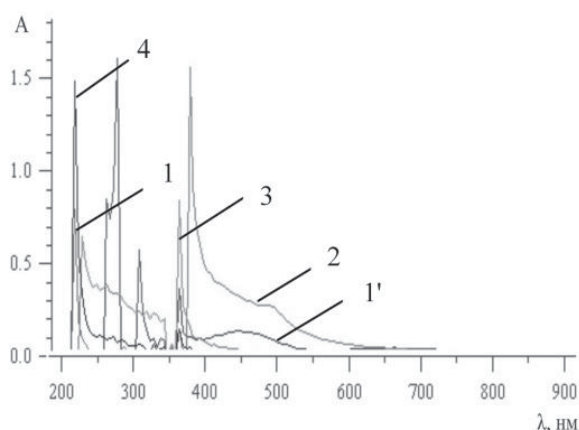
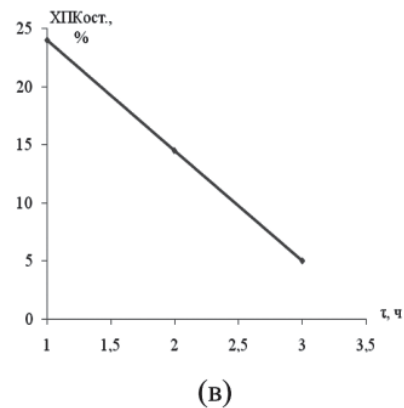
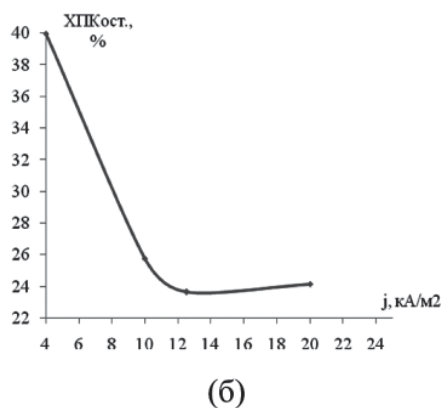
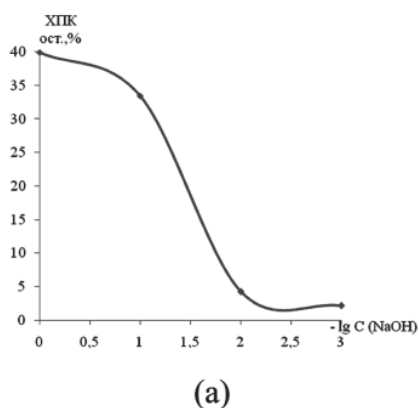


Рис. 7. Молекулярный спектр поглощения имитата сточной воды, содержащего 1,3-дигидроксибензол до и после электролиза в бездиафрагменном коаксиальном электролизере при постоянном токе в течение фиксированного времени, мин: 1 – 0 (NaOH); имитат сточной воды: 0,25 мМ/л 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH; 1' – 0, 2 – 60, 3 – 150, 4 – 180; плотность тока – 4 кА/м^2 ; анод – ОРТА, катод – сталь (X18H10T).



Очевидно, что конверсия 1,3-дигидроксибензола существенным образом зависит от концентрации щелочи, времени электролиза и плотности катодного тока. Варьирование концентрации щелочи в диапазоне концентраций $10^{-3} \div 1.0$ моль/л позволяет выявить оптимальную ее концентрацию в процессе деструкции 1,3-диогидроксибензола. Степень конверсии органического вещества при этом составляет 96,0 % (рис. 8 а). Оптимальная плотность тока составляет $10-12 \text{ кА/м}^2$, поскольку максимальное превращение 1,3-дигидроксибензола достигает 74,0 %, а последующее увеличение плотности катодного тока практически не изменяет этой величины (рис. 8 б). Из полученных данных видно, что активное превращение 1,3-дигидроксибензола при концентрации щелочи 10^{-2} моль/л происходит в первые 3 ч.

Заключение

Установлено, что гидродинамический режим коаксиального бездиафрагменного электрохимического реактора существенно отличающимися по площади электродами $S_{\text{внутр.}} \ll S_{\text{внешн.}}$ способствует обогащению объема обрабатываемого раствора продуктами катодного процесса (HO_2^- , HO_2^- , HO^-). Это позволяет осуществлять процесс непрямого электрохимического окисления органических соединений класса фенолов и красителей антрахинонового ряда. Методом ЦВА подтверждено отсутствие

↓ **Рис. 8.** Зависимость остаточного содержания органической составляющей имитата сточной воды от параметров электролиза: а – концентрации NaOH (0,25 ммоль/л 1,3-дигидроксибензол); б – плотности тока (1,0 М NaOH + 0,25 ммоль/л 1,3-дигидроксибензол); в – времени электролиза (0,25 ммоль/л 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH)

электрохимических процессов на соответствующих электродах с участием органических ингредиентов. Спектрофотометрический анализ и определение ХПК позволили заключить, что конверсия органических веществ составляет 90-96 % за счет непрямого окисления органических ингредиентов метастабильными продуктами электролиза.



Литература

1. Rajkumar D. Electrochemical treatment of industrial wastewater / D. Rajkumar and ets. // Journal of Hazardous Materials. 2004. V. 113. № 1-3. P. 123-129.
2. Guinea E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide / E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, F. Centellas and E. Brillas // Water Research. 2008. V. 42. № 1-2. P. 499-511.
4. Oturan M.A. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for the environmental applications / M.A. Oturan, E. Brillas // Portugaliae Electrochimica Acta. 2007. V. 25. P. 1-18.
5. Waterston K. Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen / K. Waterston, J.W. Wang, D. Bejan, N.J. Bunce // Journal of Applied Electrochemistry. 2005. V. 43. P. 517-522
6. Comninellis C. Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode / C. Comninellis, A. De Battisti, C. Pulgarin, M. Rodrigo Lausanne. EPFL 2004. 216 p.
7. Корниенко В.Л. Непрямое электрохимическое деструктивное окисление аромати-

- ческих соединений активными формами кислорода / В.Л. Корниенко, Н.В. Чаенко, Г.В. Корниенко // Электрохимия. – 2007. Т. 43. № 11. С. 1311-1316.
8. Салтыков Ю.В. Непрямое электрохимическое окисление органических субстратом H₂O₂, генерированным в кислородном газодиффузионном электроде / Ю.В. Салтыков, В.Л. Корниенко, И.С. Васильева // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 11. С. 1401-1404.
 9. Салтыков Ю.В. О работе пористого гидробиозированного электрода / Ю.В. Салтыков, В.Л. Корниенко // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 12. С. 1471-1475.
 10. Gupta N. Alkaline peroxide generation using a novel perforated bipole trickle-bed electrochemical reactor / N. Gupta, C. W. Oloman // Journal of Applied Electrochemistry. 2005. V. 36. № 2. P. 255-264.
 11. Дресвянников А.Ф. Электрохимическая очистка воды / А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников Казань: Изд-во «ФЭН». 2004. 207 с.
 12. Ситников С.Ю. Математическая модель коаксиального электролизера с существенно отличающимися размерами электродов / С.Ю. Ситников, А.Ф. Дресвянников, В.Ф. Сопин, Л.А. Ситникова // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2000. № 3-4. С. 112-114.
 13. Дресвянников А.Ф. Теоретическое обоснование очистки воды электрогенерированными реагентами в электролизере коаксиального типа / А.Ф. Дресвянников, С.Ю. Ситников, Ф.Н. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. 2002. № 1-2. С. 314-321.

A.F. Dresvyannikov, A.V. Zhelovitskaya,

TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER BY INDIRECT CARBOCYCLIC COMPOUND ELECTROCHEMICAL OXIDATION

Diaphragmless coaxial electrochemical reactor with significantly different areas of the electrodes has been proposed for treatment of industrial wastewater containing hard to oxidation ingredients. With the help of cyclic voltammetry the absence of electrochemical reactions of organic components at the electrodes was

shown. The conversion of 1,3-dihydroxybenzene and 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid sodium salt by indirect electrochemical oxidation in a coaxial electrochemical reactor has been estimated by molecular spectrophotometry and titration.

Key words: indirect electrochemical oxidation, diaphragmless coaxial electrochemical reactor, cyclic voltammetry, molecular spectrophotometry, 1,3-dihydroxybenzene, 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid sodium salt

БИОСОРБЦИЯ УРАНА (VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

клеточными оболочками пивоваренных
дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*

Показана способность клеточных оболочек дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* сорбировать уран (VI) из разбавленных водных растворов. Определены характеристические параметры адсорбции в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость биосорбента из клеточных оболочек дрожжей по U(VI) в воде составляет 183,3 мг/г. Методом химической блокировки определенных функциональных групп пептидо-глюканового полимера стенок дрожжевых клеток установлена их приоритетность в биосорбции урана (VI), убывающая в ряду: карбоксильные группы > фосфорильные группы > аминокруппы. Делается вывод, что определяющая роль в биосорбции отводится карбоксильным группам пептидо-глюкановой цепи биополимеров клеточной оболочки дрожжей и их модификацией можно влиять на параметры биосорбции.

Введение

На предприятиях ядерного цикла, к которым относятся уранодобывающая и ураноперерабатывающая промышленности, скапливается большое количество жидких отходов, содержащих растворенные уран и продукты его распада низкой концентрации. Утилизация таких отходов представляет актуальную экологическую проблему [1, 2]. Из открытых источников, появившихся в научной литературе в последнее время, известно, что микроорганизмы различных таксономических групп наряду с тяжелыми металлами [3-7] способны сорбировать и радионуклиды, в частности, уран и продукты его распада, из разбавленных водных растворов [8-11]. Однако результаты этих исследований противоречивы, а сами они не выходят за рамки лабораторных исследований.

С.Д. Аронбаев*,
аспирант кафедры
неорганической
химии факультета
естественных наук,
Самаркандский
государственный
университет
им. А. Навои



Настоящая работа посвящена изучению биосорбции урана (VI) клеточными оболочками дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* – крупнотоннажного отхода пивоварения, утилизация которого также представляет собой экологическую проблему.

Материалы и методы исследования

В работе использовали осадочные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* W-37, отобранные из цилиндрико-конического танка после фильтрации основного продукта – пива. Осадочные дрожжи подвергали следующей обработке: биомассу центрифугировали с использованием центрифуги РС-6 при 5000 об/мин (~3600 г), осадок дрожжей отмывали дистиллированной водой до получения прозрачного раствора, автоклавировали при 130 °С в течение 1,5 час и высушивали в вакуумном шкафу при 65 °С.

* Адрес для корреспонденции: diron51@mail.ru

Высушенную биомассу размельчали в электромельнице и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,3-0,5 мм. Модельные растворы с различным содержанием уранил-ионов готовили растворением в дистиллированной воде сульфата уранила $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ («чда»).

Содержание U(VI) в растворах определяли спектрофотометрическим методом в стеклянных кюветах с длиной оптического пути 20 мм на фотоколориметре КФК-3 с использованием хромогенного индикатора арсеназо III при $\lambda=660$ нм. [12]. Контактное взаимодействие навесок дрожжевого биосорбента с модельными растворами с известной начальной концентрацией уранил-ионов проводили в конических колбах Эрленмейера емкостью 250 мл в течение контролируемого времени при встряхивании на горизонтальной качалке АВУ-6С при 150 об/мин. Сорбционную емкость биомассы рассчитывали по разности концентраций исходного и конечного растворов по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{равн.}}) \cdot V}{m}$$

где q – емкость сорбента в мг/г;
 C_0 и $C_{\text{равн.}}$ – начальная и равновесная концентрации ионов металла в растворе, мг/л;
 V – объем раствора, л;
 m – масса сорбента, г.

По полученным данным строили изотермы адсорбции в координатах Фрейндлиха и Ленгмюра. Коэффициенты корреляции R^2 и критериальные уравнения находили с помощью расчетов на ПК с использованием программы Advanced Grapher.

Результаты и их обсуждение

Осадочные, или избыточные дрожжи низового брожения *S. cerevisiae*, являющиеся отходом пивоварения, представляют собой вспененную биомассу частично разрушенных и частично живых клеток микроорганизмов, состоящую, в основном, из биополимеров [13].

Около 50 % массы сухого вещества составляют белки, 10-20 % - компоненты клеточной стенки, в том числе полиаминосахариды, 10-20 % - РНК, 3-4 % - ДНК и приблизительно 10 % - липиды. Кроме того, биомасса содержит компоненты питательной среды, главным образом минеральные соли и остаточные количества целевого продукта [14].

Сорбция иона металла дрожжевой биомассой может осуществляться различными путями и быть активной или пассивной.

А.М. Насимов, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии факультета естественных наук, Самаркандский государственный университет им. А. Навои

Д.М. Аронбаев, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии факультета естественных наук, Самаркандский государственный университет им. А. Навои

Очевидно, активная сорбция, или биоаккумуляция, характерна лишь для живых клеток и зависит от их метаболической активности. Пассивная сорбция ионов металлов не зависит от метаболической активности клеток и характеризуется биосорбцией и (или) ионным обменом. Такая сорбция может происходить как на поверхности живых, так и мертвых клеток микроорганизмов. Эта схема представлена на *рис. 1*.

Так как в процессе автоклавирования и высушивания дрожжевой биомассы живых клеток не осталось, то в данном случае может осуществляться только биосорбция клеточными оболочками дрожжей, представляющими собой белково-полисахаридный комплекс с молекулярной массой 25-500 кД [15, 16].

На *рис. 2* приведена изотерма адсорбции уранил-ионов, представляющая собой типичную параболическую зависимость равновесных концентраций U(VI), адсорбированного на поверхности биосорбента и оставшегося в водном растворе.

Для расчета параметров биосорбции были использованы методы линеаризации изотерм по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра.

Уравнение мономолекулярной абсорбции Фрейндлиха имеет вид:

$$q = KC^{1/b},$$

где q – удельная емкость сорбента; C – равновесная концентрация ионов металла в растворе; K и b – эмпирические коэффициенты уравнения, характеризующие интенсивность



Рис. 1. Схема осуществления сорбции ионов тяжелых металлов дрожжами.

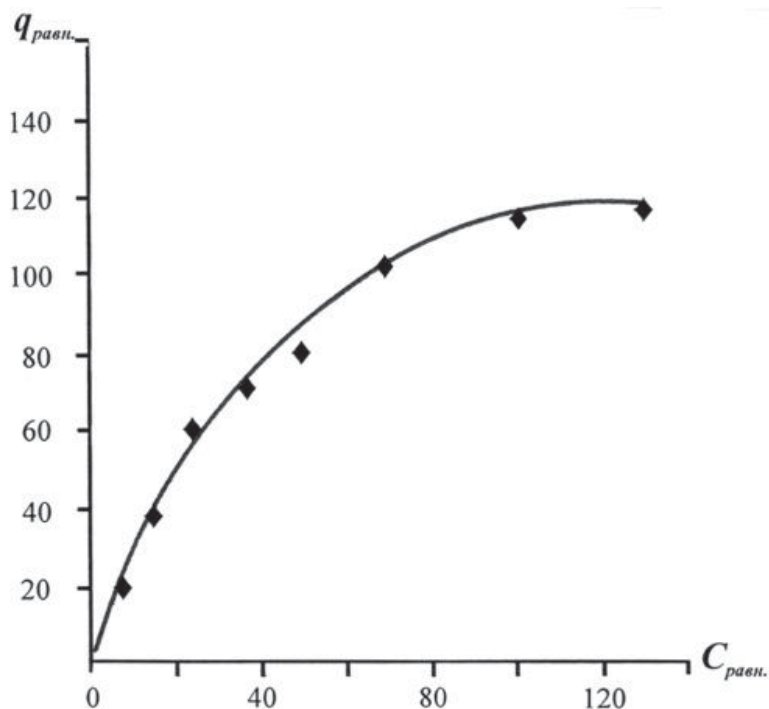


Рис. 2. Изотерма адсорбции U(VI).

и кинетику сорбционного процесса и которые можно определить по линейризованному графику изотермы адсорбции. Линейризацию проводят в двойных логарифмических координатах. Коэффициент $1/b$ в уравнении Фрейндлиха обычно заменяют на n , который, в свою очередь, отражает наклон линейризованного графика, а K рассчитывается исходя из длины отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра для растворов может быть представлено в следующем виде:

$$q = Q_{\text{макс.}} \frac{bC}{1 + bC}$$

где q и $Q_{\text{макс.}}$ – равновесная и максимальная сорбционные емкости сорбента в мг/г (мг сорбированного металла на 1 г сухого сорбента), соответственно;

C – равновесная концентрация ионов металла в растворе, мг/л;

b – эмпирический коэффициент, определяемый графически.

Линейризация изотермы уравнения Ленгмюра проводят в двойных обратных координатах

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\text{макс.}}} + \frac{1}{bQ_{\text{макс.}}} C$$

Отсекаемый спрямленной изотермой отрезок на оси ординат позволяет рассчитать $Q_{\text{макс.}}$, а наклон $tg\alpha$ – коэффициент b .

В табл. 1 представлены результаты эксперимента по определению характеристик биосорбции U(VI) при pH, близком к нейтральному.

Из полученных значений коэффициентов корреляции R^2 следует, что адсорбционный процесс в этом случае лучше описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, что связано с ограничением адсорбционного объема или поверхности адсорбента, т.е адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбируемого вещества. Это условие выполняется как при физической адсорбции, так и при хемосорбции UO_2^{2+} – ионов на центрах адсорбции, характеризующихся определенными функциональными группами.

Ранее нами было показано, от каких именно функциональных групп зависят биосорбционные свойства клеточных оболочек дрожжей [17].

К таковым, в первую очередь, относятся карбоксильные, amino- и фосфорильные функциональные группы пептидо-глюкановой цепи природного биополимера. Можно выдвинуть предположение, что именно эти же группы вносят существенный вклад в биосорбцию U(VI). С целью выявления приоритетности функциональных групп клеточных оболочек дрожжей в биосорбции урана нами был проведен эксперимент по их блокировке путем химической модификации биополимера, а именно алкилирование аминогрупп, этерификация карбоксильных и фосфорильных групп [18].

Критерием оценки эффективности биосорбции может служить рассчитанная по уравнению Ленгмюра величина Q_{max} для U(VI) до и после соответствующей блокировки.

Таблица 1

Характеристические параметры изотермы адсорбции U(VI) в координатах Фрейндлиха и Ленгмюра*

Расчеты по линейризованному уравнению Фрейндлиха			Расчеты по линейризованному уравнению Ленгмюра		
$lgq = n(lgK + lgC)$			$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\text{макс.}}} + \frac{1}{bQ_{\text{макс.}}} C$		
n	K	R ²	Q _{макс} , мг/г	b	R ²
0,5844	6,31	0,9476	183,3	0,2766	0,9898
$y = 0,638x + 0,803$			$y = 0,3611x + 0,0044$		

*- концентрация биосорбента 1 г/дм³; начальная концентрация U(VI) 100 мг/дм³; t +180 С; pH 6,6; τ 1,5 час; интенсивность встряхивания 150 об/мин.

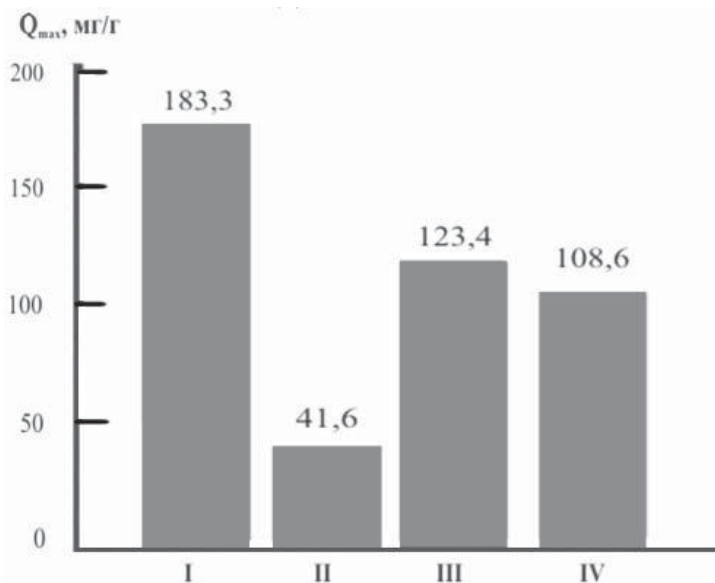


Рис. 3. Влияния блокировки функциональных групп на биосорбцию U(VI). контроль (I); этерификация карбоксильных групп (II); метилирование аминов (III); этерификация фосфорильных групп (IV).

Результаты исследования представлены на рис. 3.

Как видно, наибольшее влияние на процесс биосорбции U(VI) оказывает карбоксильная группа, химическая блокировка которой снижает эффективность биосорбции почти на 80 %. Это стимулирует поиск методов активации функциональных групп пептидо-глюкановой цепи биополимеров клеточных оболочек дрожжей, ответственных за эффективность биосорбции, и, в первую очередь, активации присутствующих карбоксильных групп.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы: клеточные оболочки дрожжей *S. cerevisiae* способны сорбировать уран (VI) из разбавленных растворов; определяющая роль в биосорбции отводится карбоксильным группам пептидо-глюкановой цепи биополимеров клеточной оболочки дрожжей и их активацией можно влиять на параметры биосорбции.

Литература

1. Кульменко М.И. Радиоэкология природных вод на стыке тысячелетий / М.И. Кульменко, Г.Г. Поликарпов // Гидробиол. журн. 2000. Т. 36. № 2. С 60-76.
2. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.И. Щebetковский, А.Г. Трусов. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
3. Volesky B. Biosorption of heavy metals: a review / B. Volesky, Z.R. Holan // Biotechnol. Prog. 1995. № 11. P. 235-250.
4. Wang J. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review / J. Wang, C. Chen // Biotechnology Advances. 2006. № 24. P. 427-451.
5. Grimm A. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption / A. Grimm, R. Zanzi, E. Björnbohm, A.L. Cukierman // Bioresource Technology. 2008. V. 99. Iss. 7. P. 2559-2565.
6. Насимов А.М. Биосорбция ионов свинца, кадмия и меди осадочными дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* / А.М. Насимов, С.Д. Аронбаев // ЭСиП. 2011. № 2. С. 3-7.



7. Аронбаев С.Д. Клеточные оболочки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* как сорбенты тяжелых металлов // Научный вестник СамГУ. 2010. №3 (61). С.45-49.
8. Tsezos M. Biosorption of uranium and thorium. / M. Tsezos, B. Volesky // *Biotechnology and Bioengineering*. 1981. V. 24. P. 385 - 401.
9. Tsezos M. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. // *Biotechnol. Bioeng.* 1982. V. 24. P. 385-401.
10. Sar P. Biosorptive uranium uptake by a *Pseudomonas* strain: characterization and equilibrium studies / P. Sar, S.F. D»Souza // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001. V. 76. P. 1286-1294.
11. Fowle D.A. Experimental Study of Uranyl Adsorption onto *Bacillus subtilis* / D.A. Fowle, J.B. Fein, A.M. Martin // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 31. № 17. P. 3737-3741.
12. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов. М.: Металлургия, 1980. 232 с.
13. Кунел И. Производство солода и пива. Пер.с нем. С-Пб.: Изд.-во Балтика, 2004. 779 с.
14. Кириллова Л.Н. Использование биосорбентов в качестве индикаторов загрязнения

Ключевые слова:

уран (VI),
биосорбция,
дрожжи
Saccharomyces cerevisiae

- водотоков / Л.Н. Кириллова, Т.В. Анохина // *Геоэкология урбанизированных территорий*. Сб.тр. Центра Практической Геоэкологии / Под ред. В.В. Панькова, С.М. Орлова. М.: ЦПП. 1996. 108 с.
15. Бирюзова В.И. Ультраструктурная организация дрожжевой клетки. М.: Наука, 1993. 224 с.
16. Калебина Т.С. Роль белков в формировании молекулярной структуры клеточной стенки дрожжей / Т.С. Калебина, И.С. Кулаев // *Успехи биологической химии*. 2001. № 41. С. 105-130.
17. Насимов А.М. Механизм биосорбционного взаимодействия клеточных оболочек пивоваренных дрожжей с ионами тяжелых металлов / А.М. Насимов, С.Д. Аронбаев, З.Х. Холмурадова // *Научный вестник СамГУ*. 2010. № 3 (61). С. 50-55.
18. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Изд. 3-е. Пер. с нем. / Под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия, 1969. 944 с.



S.D. Aronbaev, A.M. Nasimov, D.M. Aronbaev

BIOSORPTION OF URANIUM (VI) IN AQUEOUS SOLUTIONS BY CELLULAR SHELLS OF BREWING YEAST *Saccharomyces cerevisiae*

Ability of cellular shells of yeast *Saccharomyces cerevisiae* to uranium (VI) sorption from the diluted water solutions has been shown. Characteristic parameters of adsorption according to Freundlich and Langmuir equations are defined. Maximum sorption capacity of a biosorbent from cellular shells of yeast on Uranium (VI) in water equals to

183,3 mg/g. Using the Method of chemical blocking of certain functional groups peptido-glucon polymer walls of barmy cells is established their priority to biosorption uranium (VI), decreasing the following order: carboxylic groups > phosphorylic groups > amino groups. It is concluded that defining role in biosorption prevents carboxylic groups to peptido-

glucon chains of biopolymers of a cellular shells of yeast and their modification may influence to biosorption parameters.

Key words: Uranium (VI), biosorption, brewing yeast *Saccharomyces cerevisiae*

ВИДОВОЙ СОСТАВ, сезонная динамика и морфоэкологические ОСОБЕННОСТИ ЦИЛИОФАУНЫ аэротенков ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Работа посвящена изучению видового состава, сезонной динамики и морфоэкологических особенностей цилиофауны активного ила аэротенков очистных сооружений г. Хабаровск. Впервые приводятся данные по сезонной динамике и видовому составу цилиат активного ила. Определены жизненные формы и трофические связи инфузорий.

Введение

Очистка промышленных и бытовых сточных вод биологическим способом становится все более распространенной, поскольку данный метод является экологически чистым, сравнительно дешевым и эффективным. В связи с этим биологический метод занимает первое место среди других способов очистки стоков. Увеличение объема стоков и постоянно меняющийся состав сточных вод усложняют процесс очистки. Однако деятельность гидробионтов, трофические связи, возникающие между видами, населяющими активный ил аэротенков, позволяют максимально снизить концентрацию загрязняющих веществ различного рода.

Для районов с суровыми климатическими условиями биологический метод очистки стоков также приемлем. Биоценоз активного ила находится в относительно постоянных условиях в течение всего года благодаря устройству аэротенков. Сравнительно стабильная температура в них обеспечивается глубиной погружения железобетонных конструкций в землю на 6-8 м и существенной толщиной насыпи на стены, выходящие на поверхность земли.

Состав сточных вод весьма разнообразен - это гетерогенные системы, представленные загрязненными веществами во всех состояниях (растворенном, коллоидном, нерастворенном). Можно выделить следующие основные загрязнители, присутствующие в сточных водах:

Л.И. Никитина*,

доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химия и экология», Дальневосточный государственный университет путей сообщения

А.В. Жуков,

аспирант кафедры «Химия и экология», Дальневосточный государственный университет путей сообщения

М.М. Трибун,

аспирант кафедры «Химия и экология», Дальневосточный государственный университет путей сообщения



- ♦ органические вещества (жиры, белки, углеводы и др.),
- ♦ неорганические (ионы калия, натрия, кальция, магния, хлора, карбонаты, сульфаты и т.д.),
- ♦ биологические (бактерии, яйца гельминтов, дрожжевые и плесневелые грибы, мелкие водоросли, вирусы) и др.

В результате сточные воды представляют существенную эпидемиологическую опасность для человека, животных и растений [1]. Целью исследования было выявление морфоэкологических особенностей цилиофауны активного ила аэротенков очистных сооружений г. Хабаровск, в которых осуществляется очистка промышленных и бытовых сточных вод. В соответствии с целью были поставлены задачи:

1. выявление видового состава цилиат;
2. определение сезонной динамики инфузорий;
3. изучение индикаторной роли цилиат;
4. исследование трофической деятельности инфузорий;
5. выявление жизненных форм инфузорий активного ила.

* Адрес для корреспонденции: nikitinali@mail.ru

Материалы и методы исследования

Материалом для исследования послужили гидробиологические пробы активного ила аэротенков очистных сооружений промышленных и бытовых сточных вод г. Хабаровск, расположенные в п. Берёзовый Хабаровского края. Отбор производился ежемесячно с июля 2009 г.

Цилиат изучали *in vivo* и *in vitro* с помощью микроскопа «Motic BA 300» при увеличении окуляра $\times 10-20$, объектива – $\times 4$, $\times 10$, $\times 40$. Инфузории фиксировали жидкостью Карнуа и Да-Фано. Для выявления общей морфологии клеток препараты окрашивали 0,1 % раствором метиленового синего, 0,2 % раствором эозина, 0,3 % раствором йода. Ресничные ряды проявляли 0,3 % раствором протаргола, ядра выявляли действием 0,1 % раствора ледяной уксусной кислоты. Определение инфузорий осуществляли по методам, описанным в [2-7]. Фотографирование производили при помощи камеры «Webbers».

Количество видов инфузорий от общего числа зарегистрированных, обилие которых составляет 20 % и более, относили к доминантным (+++), виды с обилием от 19 до 9 % (++) - к обычным, виды с обилием 8 % и менее – к редким (+) [8].

Результаты и их исследований

Очистные сооружения промышленных и бытовых сточных вод г. Хабаровск введены в эксплуатацию в 1981 г.; максимальная производительность аэротенков 220000 м³/сут [9].

Основным компонентом аэротенков является активный ил - искусственно выращиваемый биоценоз. Аэрация антропогенно загрязненных вод способствует видовому разнообразию гидробионтов активного ила, которое представлено бактериями, простейшими, многоклеточными животными. Данные группы организмов трансформируют загрязняющие вещества и очищают сточные воды в результате биосорбции, биохимического окисления, выедания бактерий и простейших [10].

На данном этапе исследований в активном иле аэротенков определено 56 видов инфузорий (табл. 1), относящихся к 8 классам. Систематическое положение цилиат приводится согласно классификации Линна [6]. Виды *Aspidisca costata* и *Coleps hirtus* являются доминантными в течение всего года, а *Vorticella alba* и *V. convallaria*, соответственно, в летне-осенний и весенне-летний периоды.

Таблица 1

Сезонная динамика цилиат активного ила аэротенков 2009-2010 гг.

№	Виды инфузорий	Лето	Осень	Зима	Весна
1	2	3	4	5	6
Тип Ciliophora Doflein, 1901					
Подтип Postciliodesmatophora Gerasimova et Seravin, 1976					
Класс Heterotrichea Stein, 1859					
1	Blepharisma sp.	-	-	+	-
2	Spirostomum sp.	+	-	-	-
3	Stentor polymorphus Muller, 1773	-	-	+	+
4	S. roeseli Ehrenberg, 1835	+	+	+	+
Подтип Intramacronucleata Lynn, 1996					
Класс Spirotrichea B tschli, 1889					
5	Aspidisca costata Dujardin, 1842	+++	+++	+++	+++
6	A. lynceus Ehrenberg, 1838	-	-	-	++
7	A. turrita Ehrenberg, 1838	-	+	+	+
8	Codonella cratera Leidy, 1877	-	+	-	-
9	Oxytricha sp.	-	-	+	-
10	Strombidium sp.	-	-	+	-
Класс Armophorea Lynn, 2002					
11	Caenomorpha sp.	+	+	+	-
12	Metopus sp.1	+	-	-	-
13	Metopus sp.2	+	-	+	-
Класс Litostomatea Small et Lynn, 1981					
14	Hemiophrys pleurosigma Stokes, 1884	+	+	-	-
15	H. sp.	+	+	-	-
16	Litonotus carinatus Stokes, 1885	-	+++	-	++
17	Litonotus sp.	+	++	-	++
18	Spathidium spathula Muller, 1786	-	-	+	-
Класс Phyllopharyngea Puytorac et al., 1974					
19	Anarma sp.	-	-	+	-
20	Chilodonella sp.	-	-	+	-
21	Dendrosoma sp.	+	+	+	+
22	Misacineta sp.	+	-	-	+
23	Podophrya sp.	+	-	+	-
24	Prodiscophrya solaris (Stein, 1859)	+	+	-	+
25	Rhabdophrya sp.	+	-	-	-
26	Sphaerophrya sp.1	+	-	-	-
27	Sphaerophrya sp.2	-	+	-	-
28	Tokophrya quadripartita Claparede et Lachmann, 1858	+	++	+	+
Класс Colpodea Small et Lynn, 1981					
29	Colpoda sp.	+	-	-	-

Таблица 1 (Окончание)

Сезонная динамика цилиат активного ила аэротенков 2009-2010 гг.

№	Виды инфузорий	Лето	Осень	Зима	Весна
1	2	3	4	5	6
Класс Prostometea Small et Lynn, 1985					
30	<i>Coleps hirtus</i> Nitzsch, 1817	+++	+++	+++	+++
Класс Oligohymenophorea De Puytorac et al., 1974					
31	<i>Carchesium batorligetiense</i> Stiller, 1953	++	+	+	+
32	<i>C. polypinum</i> Linnaeus, 1758	+	+	+	-
33	<i>Colpidium campylum</i> Kahl, 1931	+	+	+	+
34	<i>Colpidium</i> sp.	+	+	+	-
35	<i>Epistylis bimarginata</i> Nenninger, 1948	+	+	-	-
36	<i>E. epibioticum</i> Banina, 1983	-	+	-	-
37	<i>E. longicaudatum</i> Banina, 1983	-	+	-	-
38	<i>E. plicatilis</i> Ehrenberg, 1838	++	++	++	++
39	<i>E. polenici</i> Matthes, 1955	++	-	+	+
40	<i>E. polenici</i> Matthes, 1955 var. <i>saprobicum</i>	++	+	+	+
41	<i>E. thienemanni</i> Nenninger, 1948	+	+	++	++
42	<i>E. urceolata</i> Stiller, 1933	+	-	+	+
43	<i>Epistylis</i> sp.	++	+	++	++
44	<i>Opercularia phryganeae</i> Kahl, 1935	+	-	-	-
45	<i>Paramecium caudatum</i> Ehrenberg, 1838	+	+	+	+
46	<i>Paramecium</i> sp.	+	+	+	-
47	<i>Uronema marinum</i> Dujardin, 1841	++	+	-	+
48	<i>Vorticella alba</i> Fromentel, 1874	+++	+++	++	++
49	<i>V. convallaria</i> var. <i>elongate</i> Banina, 1983	+++	+	++	+++
50	<i>V. convallaria</i> var. <i>similis</i> Stokes, 1887	+++	+	+	+++
51	<i>V. microstoma</i> Ehrenberg, 1830	+	++	++	+
52	<i>V. nutans</i> O. F. Muller, 1773	+	+	+	++
53	<i>V. striata</i> var. <i>octava</i> (Stokes, 1885)	+	+	+	++
54	<i>V. supmicrostoma</i> Ghosh, 1925	-	+	+	-
55	<i>Vorticella</i> sp.	++	+	+	++
56	<i>Zoothamnium parasiticus</i> Stein, 1859	+	-	-	+
	ИТОГО:	41	36	36	30

Примечание: +++ - доминантные, ++ - обычные, + - редкие виды, - - вид отсутствует

Редкими видами были *Blepharisma* sp., *Spirostomum* sp., *Metopus* sp.1, *Spathidium spathula*, *Rhabdophrya* sp., *Sphaerophrya* sp.1, *Sphaerophrya* sp.2, *Colpoda* sp., *Epistylis epibioticum*, *E. longicaudatum*.

Нами было зарегистрировано угнетение численности видов цилиат в весенний период. Вероятно, это связано с повышением токсичности сточных вод, вызванным таянием снежного покрова. Талые воды содержат ионы тяжелых металлов (табл. 2), накапливающиеся за зиму в снежном покрове от автомобильного транспорта, ТЭЦ, организаций и заводов. В табл. 2 приведены концентрации некоторых металлов в сточной воде, поступающей на очистные сооружения п. Березовый в разные сезоны года.

Инфузории, обитатели аэротенков, различаются по типу питания. Нами были выделены три группы цилиат - бактериофаги, хищники и инфузории со смешанным типом питания (рис. 1), обеспечивающие более эффективный процесс биологической очистки. Употребляя в качестве пищи бактерии, жгутиковые, мелкие планктонные инфузории и др. организмы, цилиаты способствуют снижению мутности, улучшению органолептических, химических, санитарно-эпидемиологических свойств загрязняющих сточных вод.

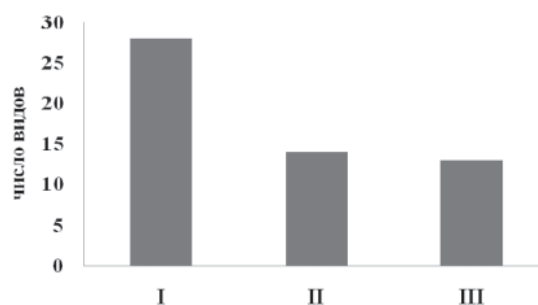


Рис. 1. Численность видов инфузорий в трофических группах активного ила аэротенков: I. Бактериофаги; II. Смешанный тип питания; III. Хищники.

В связи с доминированием видового состава инфузорий со смешанным типом питания и бактериофагов (76 % от общего числа видов), сточная вода почти полностью очищается от болезнетворных бактерий [3].

Хищные инфузории играют огромную роль в осветлении сточных вод, поедая представителей протистофауны. По нашим наблюдениям, представители рода *Prodiscophrya* могут поймать и удерживать инфузорию в 8-10 раз превышающую её по размерам, а также удерживать одновременно до 5 жертв, общий размер которых в 15-17 раз превышает саму инфузорию. *Coleps hirtus*, питаясь

Таблица 2

Сезонная динамика концентрации тяжелых металлов в сточных водах очистных сооружений

Показатели	Концентрация, мг/л			
	Зима	Весна	Лето	Осень
Свинец	0,003	0,011	0,0015	0,0017
Железо	1,08	2,92	1,88	1,49
Цинк	0,18	0,13	0,09	0,1
Никель	0,0036	< 0,08	0,0029	0,0036

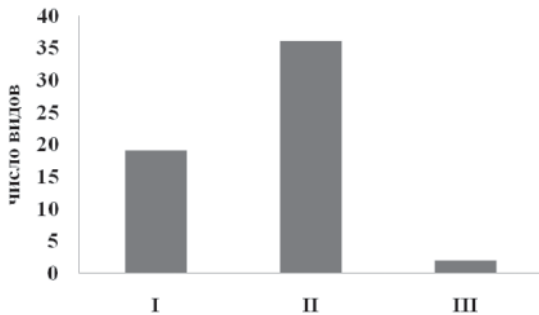


Рис. 2. Соотношение жизненных форм цилиат по количеству видов:

- I. Планктонные;
- II. Перифитонные;
- III. Эпибионтные.

остатками живых организмов, предотвращает массовое развитие бактерий, что также способствует осветлению сточных вод на завершающих этапах очистки.

Инфузории активного ила представлены планктонными, перифитонными и эпибионтными видами (рис. 2). Наличие различных жизненных форм инфузорий повышает процесс очистки сточных вод, т. к. охватывается вся толща стоков. Равномерное распределение гидробионтов по всему объему аэротен-

ка осуществляется благодаря энергичной и постоянной аэрации смеси активного ила со сточной водой.

В результате анализа видового состава цилиат было установлено явное преобладание в антропогенном биоценозе перифитонных форм, на долю которых приходится 63 % от общего числа видов. Это связано с хлопковидной структурой активного ила, который служит субстратом для прикрепленных видов цилиат, постоянной аэрацией аэротенков и обилием пищи в поступающей сточной воде. Нужно отметить, что особенности активного ила аэротенков, как среды обитания, повлияли на морфоэкологические показатели некоторых видов инфузорий и на их жизненные формы.

Исходя из литературных данных [3, 11, 12] некоторые виды родов *Vorticella* и *Epistylis* описываются как представители эпибионтных форм. Выявленные нами аналогичные виды из активного ила аэротенков ведут перифитонный образ жизни, что, вероятно, является морфофизиологической адаптацией, сложившейся в ходе экологической эволюции к обитанию цилиат в антропогенных биоценозах. Данная адаптация вызвана отсутствием животных (дафнии, циклопы и др.) и растений (водоросли), являющихся субстратом для этих видов инфузорий. Представители родов *Vorticella* и *Epistylis* прикрепляются к хлопьям активного ила, к стенам аэротенков и разветвленной системе труб, осуществляющих аэрацию.

При описании технологического процесса очистки морфофизиологическое состояние цилиофауны имеет существенное значение, так как инфузории очень чувствительны к изменению условий работы очистных сооружений и составу сточных вод.



Таблица 3

Морфоэкологические изменения цилиат активного ила аэротенков




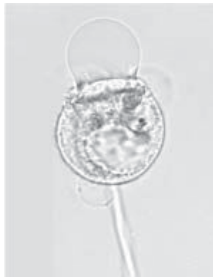

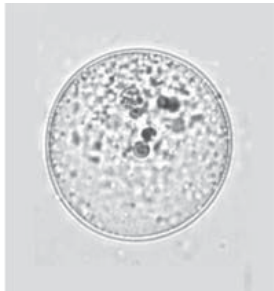




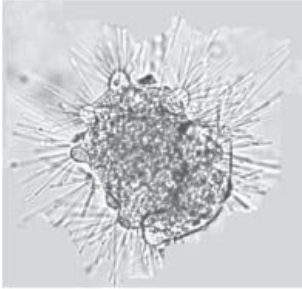
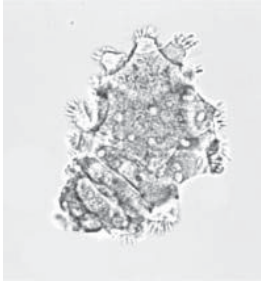


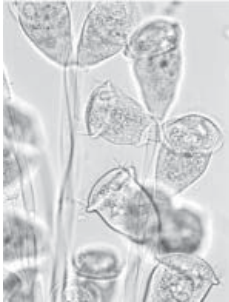

№	Морфоэкологические признаки	Причина возникновения	При благоприятном режиме работы аэротенков	При неблагоприятном режиме работы аэротенков
1	2	3	4	5
1	Втягивание перистомы	– недостаточная аэрация; – токсичность стоков		
2	Образование газового пузыря	– недостаточная аэрация		
3	Образование цист покоя	– недостаточная аэрация; – токсичность стоков; – недостаток питательных веществ; – кислотность среды		
4	Появление бродяжек	– токсичность стоков; – недостаток питательных веществ; – ухудшение аэробных условий		
5	Сморщивание цитоплазмы	– токсичность стоков		

Таблица 3 (Окончание)

Морфоэкологические изменения цилиат активного ила аэротенков

№	Морфоэкологические признаки	Причина возникновения	При благоприятном режиме работы аэротенков	При неблагоприятном режиме работы аэротенков
6	Редукция щупалец	– токсичность стоков; – кислотность среды		
7	Уменьшение размеров трофозоидов	– токсичность стоков; – недостаток питательных веществ		
8	Уменьшение количества зооидов	– токсичность стоков; – недостаток питательных веществ		

Основные морфофизиологические изменения цилиат при неблагоприятном режиме работы аэротенков представлены в *табл. 3*. В отличие от планктонных инфузорий, которые могут покинуть зону негативного воздействия сточных вод, перифитонные выработали ряд приспособительных реакций. Недостаточная аэрация сточных вод способствует закрытию перистомы, образованию газового пузыря, цист покоя. Защитная оболочка цист помогает пережить неблагоприятные условия обитания (токсичность сточных вод, изменение рН среды, нарушение режима аэрации, недостаток питательных веществ и др.).

Повышение токсичности стоков также вызывает закрытие перистомы, что позволяет уменьшить проникновение токсинов и способствует образованию «бродяжек» — свободно плавающих особей с венчиком ресничек

на каудальной части клетки, способных покинуть зону негативного воздействия.

У представителей сосущих инфузорий наблюдали сморщивание цитоплазмы, редукцию щупалец. При недостатке питательных веществ происходит значительное уменьшение размеров зооидов - длина снижается на 25-30 мкм, ширина на 12-16 мкм, высота перистомального валика на 1,5-2,5 мкм, высота диска на 8-14 мкм.

Своевременное выявление морфоэкологических изменений цилиофауны активного ила позволяет регулировать режим очистки, делая его максимально эффективным. К основным параметрам аэротенков, регулирующим работу очистных сооружений, относятся объем сточных вод, поступающих в аэротенки, время пребывания стоков в аэротенках, концентрация активного ила, режим аэрации сточных вод и т. д.

Заклучение

За период исследования в активном иле аэротенков очистных сооружений в п. Березовый выявлено 56 видов инфузорий. Впервые для активного ила аэротенков Среднего Приамурья были зарегистрированы виды *Aspidisca turrita*, *Blepharisma sp.*, *Caenomorpha sp.*, *Colpoda steini*, *Epistylis longicaudatum*, *E. thienemanni*, *Dendrosoma sp.*, *Hemiophrys pleurosigma*, *Rhabdophrya sp.*, *Strombidium sp.*, *Vorticella nutans*. Установлено, что наибольшее видовое разнообразие цилиат в аэротенках отмечалось в летний период. Индикационная роль инфузорий проявляется в морфоэкологических изменениях клеток разных видов цилиат, вызванных действием токсичных сточных вод и нарушением режима работы очистных сооружений. Установленные трофические связи цилиат подтверждают их первоочередную роль в очистке и осветлении сточных вод. В ходе морфоэкологической эволюции изменения затрагивают и жизненные формы инфузорий, происходящие в результате адаптивной радиации таксонов.

Литература

1. Карюхина Т.А. Контроль качества воды / Т.А. Карюхина, И.Н. Чурбанова. М.: Стройиздат, 1977. 135 с.
2. Константиненко Л.А. Кругоресничные инфузории (Ciliophora, Peritrichia) очистительных сооружений. Дис канд. биол. наук. Житомир, 2008. 217 с.
3. Банина Н.Н. Тип Инфузории / Н.Н. Банина, Л.А. Кутикова // Фауна аэротенков. Л.: Наука, 1984. С. 136–186.

Ключевые слова:

сточные воды, очистные сооружения, аэротенки, активный ил, цилиофауна

4. Никитина Л.И. Почвенные инфузории Среднего Приамурья. Хабаровск: Изд-во ХГПУ, 1997. 102 с.
5. Приходько А.В. Морфо-экологические особенности инфузорий из природных и антропогенных биоценозов Амурской области. Дис. ... канд. биол. наук. Хабаровск, 2009. 150 с.
6. Протисты: Руководство по зоологии. СПб.: Наука, 2007. Ч. 1144 с.
7. Чорик Ф.П. Свободноживущие инфузории водоемов Молдавии. Кишинев, 251 с.
8. Тихомирова А.Л. Учет почвенных беспозвоночных // Методы почвенно-зоологических исследований. М, 1975. 65 с.
9. Коробко М.И. Аэротенки очистных сооружений канализации на Дальнем Востоке. Методическое пособие для курсового и дипломного проектирования / М.И. Коробко, Г.П. Чайковский. Хабаровск: ДВГАПС, 1995. 31 с.
10. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
11. Бараусова О.М. Адаптивная изменчивость инфузорий рода *Vorticella* // Экология морских и пресноводных свободноживущих простейших. Л.: Наука. 1990. С. 93-97.
12. Дементьева Е.В. Морфофизиологические адаптации кругоресничных инфузорий к прикрепленному образу жизни / Е.В. Дементьева, С.Ф. Лихачев // Вестник ОГПУ. 2009. № 12. С. 85–90.

L.I. Nikitina, A.V. Zhukov, M.M. Tribun

SPECIES COMPOSITION, SEASONAL DYNAMICS AND MORPHOLOGICAL AND ECOLOGICAL FEATURES OF AEROTENK CILIOFAUNA OF WATER TREATMENT PLANTS

Specific structure, seasonal dynamics and morfo-ecological features of ciliofauna active silt aerotanks treatment facilities of Khabarovsk have been studied. For the

first time the data on seasonal dynamics and specific structure ciliata active silt is cited. Vital forms and trophic communications of infusorians are defined.

Key words: sewage, treatment facilities, aerotens, active silt, ciliofauna

Использование гетерогенных СИСТЕМ для окислительно-деструктивной **ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД,** содержащих НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛА

Получены твердые источники железа, способные генерировать свободные радикалы в реакциях окисления органических субстратов пероксидом водорода. Определены текстурные и сорбционные характеристики полученных материалов. Показано, что в водном растворе, содержащем 2,4-динитрофенол, пероксид водорода и синтетические железосиликаты, происходит снижение содержания органического субстрата за счет окислительно-деструктивных процессов и, в меньшей степени, за счет сорбции на твердом компоненте.

Введение

Задача химической деструкции нитропроизводных фенола является частью важной экологической проблемы обезвреживания многочисленных ксенобиотиков, попадающих в окружающую среду в результате развития промышленного и агропромышленного производства. Эффективным способом деструкции считается глубокое окисление. Широкую известность приобрели окислительные системы, в которых из пероксида водорода генерируются радикальные частицы, например, реактивы Фентона и Раффа, представляющие собой пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II) и (III), соответственно [1, 2]. Однако необходимость введения ионов железа в очищаемую систему рассматривается как недостаток данного метода инактивации токсичных веществ - загрязнение обрабатываемых растворов ионами железа и, во многих случаях, образование большого количества шламового гидроксида железа осложняют применение данного метода.

Для практических целей твердофазные источники железа имеют ряд преимуществ

А.А. Соловьева*,

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет

О.Е. Лебедева,

доктор химических наук, профессор кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Материалы и методы исследования

В качестве твердых источников железа были выбраны железосиликаты; окисляемым субстратом служил 2,4-динитрофенол.

Железосиликаты синтезировали двумя способами: методом соосаждения компонентов из раствора при совместном гидролизе спиртового раствора тетраэтоксисилана (с массовым соотношением тетраэтоксисилан:спирт 1:1) и водного раствора хлорида железа, а также методом адсорбции соли железа из раствора. Два алюможелезных образца, используемых для сравнения, были приготовлены методом адсорбции. Химический анализ образцов на содержание железа осуществлялся методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 1).

Все образцы твердых источников железа по данным рентгенофазового анализа рентгеноаморфны. Размеры удельной поверхности по БЭТ и распределение пор по размерам по модели ВЖН определяли методом низкотем-

по сравнению с гомогенными системами. Гетерогенные системы позволяют легко отделять источник железа от реакционной смеси, многократно и повторно использовать его и, в случае необходимости, его регенерировать. В литературе описано применение некоторых твердофазных окислительно-деструктивных систем [3-5].

В задачу настоящей работы входило получение и характеристика твердых источников железа, эффективных в деструкции нитропроизводных фенола.

* Адрес для корреспонденции: solovyeva@bsu.edu.ru

Таблица 1

Результаты химического анализа железосодержащих материалов

Образец, условное обозначение	Способ получения	Содержание железа, мас. %
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	сорбция Fe ³⁺ на силикагеле	0,64
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	сорбция Fe ³⁺ на силикагеле	0,78
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	сорбция Fe ³⁺ на силикагеле	1,92
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	сорбция Fe ³⁺ на оксиде алюминия	1,08
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	сорбция Fe ³⁺ на оксиде алюминия	1,36
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	1,20
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	5,31
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	6,78
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	14,00
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂	соосаждение	21,12

пературной адсорбции азота с помощью установки AUTOSORB-1С.

Окисление 2,4-динитрофенола проводили при температуре 23 °С в водных растворах объемом 25 мл. Начальная концентрация субстрата во всех случаях составляла 0,25 ммоль/л, навеска твердого железосодержащего образца - 4 г/л, концентрация пероксида водорода 8,0 ммоль/л.

Сорбцию 2,4-динитрофенола из водного раствора на железосодержащих образцах изучали в статических условиях при 23 °С. Содержание 2,4-динитрофенола в растворе варьировалось от 0,015 до 0,350 ммоль/л, навеска сорбента составляла 4 г/л. Поскольку окисление 2,4-динитрофенола протекает при рН 3,8, то и при изучении сорбции значение рН поддерживали равным 3,8±0,2. Сорбционное равновесие в изучаемых системах устанавливалось в течение 4-х суток.

За изменением концентрации динитрофенола в растворах следили спектрофотометрическим методом по изменению интенсивности поглощения с использованием спектрофотометра UV/Vis Specord 50.

Результаты и их обсуждение

Текстурные исследования показали, что все железосодержащие образцы обладают развитой поверхностью. Для оценки доступности поверхности для взаимодействия с молекулой пероксида водорода определили распределение пор по размерам. Нанесенные железосиликаты имеют средний диаметр пор 50-70 Å; алюможелезные материалы - 80-90 Å; синтетические железосиликаты - 20-30 Å. С учетом размеров молекулы пероксида водорода можно заключить,

что у всех образцов вклад пор, доступных для этой молекулы, достаточно велик.

Основное назначение железосодержащих образцов в окислительно-деструктивных процессах с участием пероксида водорода – генерирование радикальных частиц из пероксида. При этом адсорбция субстрата на железосодержащих образцах должна быть минимальной. Сорбционная способность синтезированных нами образцов по отношению к 2,4-динитрофенолу представлена в табл. 2.

В расчете на единицу площади поверхности удельная адсорбция для всех железосиликатов практически одинакова, что свидетельствует об адсорбции на поверхностях одинаковой природы. Однако намного более развитая поверхность нанесенных железосиликатов значительно повышает их общую предельную сорбционную емкость (табл. 2). Еще более заметно это различие при сравнении изотерм адсорбции (рис. 1).

Количество сорбированного динитрофенола для синтетических железосиликатов составляет, в зависимости от образца, до 13 % от общего содержания динитрофенола в растворе; на нанесенных железосиликатах сорбции подвергается около 24-25 % субстрата, а для алюможелезных образцов эта величина достигает 36 %. Более подробно сорбционные свойства железосиликатов по отношению к динитрофенолу охарактеризованы в [6].

В дальнейших экспериментах, посвященных непосредственно окислительной деструкции динитрофенола, в качестве источника железа использовали синтетические железосиликаты, так как на этих материалах вклад сорбции динитрофенола наименьший. Кинетические кривые

Таблица 2

Сорбционные характеристики железосодержащих образцов

Образец (содержание железа, мас.%)	Удельная поверхность, м ² /г	Предельная адсорбция Г _∞ , мкмоль/г	Удельная адсорбция, мкмоль/м ²
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (21,12)	163	4,3	0,026
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (14,00)	396	8,1	0,020
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (6,78)	211	4,8	0,023
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (5,31)	265	5,8	0,022
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (1,20)	95	≈0,1	0,028
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (1,92)	489	15,7	0,032
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (0,78)	500	15,9	0,032
Fe ₂ O ₃ × SiO ₂ (0,64)	495	15,8	0,032
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (1,36)	269	22,5	0,084
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (1,08)	219	22,1	0,100

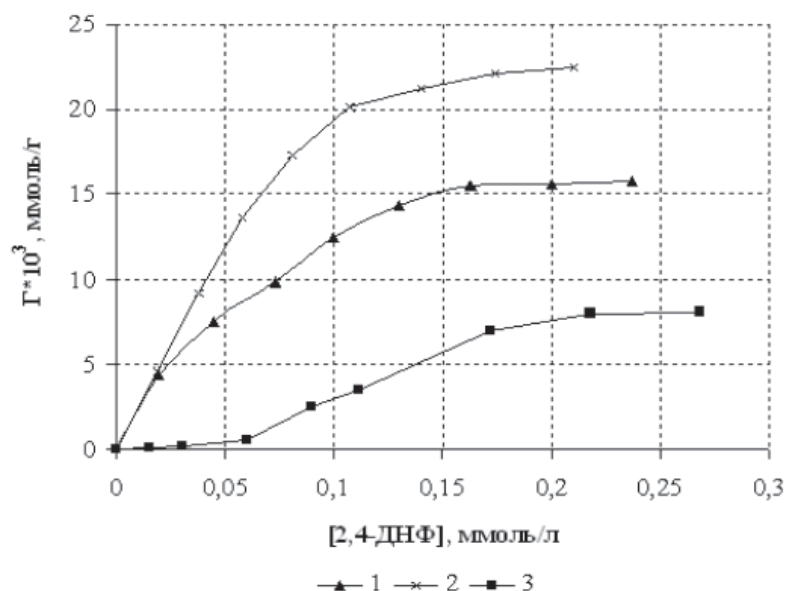


Рис. 1. Изотермы адсорбции 2,4-динитрофенола на железосодержащих образцах: 1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (0,64); 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,36); 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (14,00).

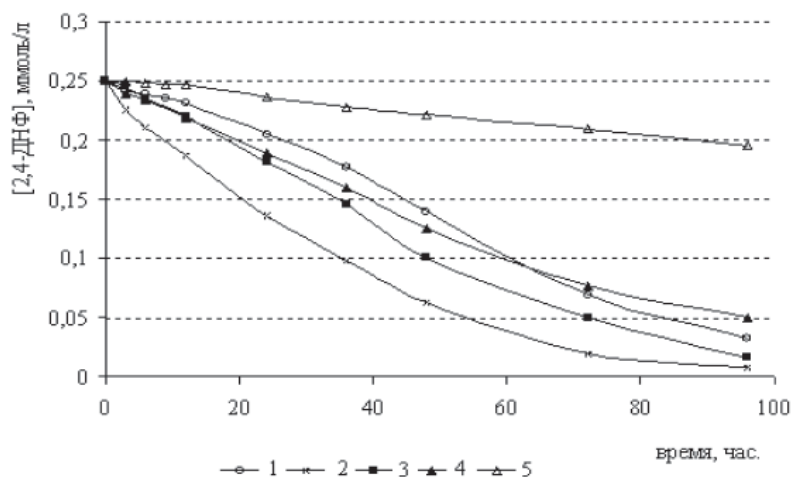


Рис. 2. Кинетические кривые разложения 2,4-динитрофенола в присутствии пероксида водорода и твердых железосиликатов. $[\text{H}_2\text{O}_2]=8$ моль/л. 1- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (21,12); 2 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (14,00); 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (6,78); 4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (5,31); 5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (1,20).



Таблица 3

Степень превращения 2,4-динитрофенола в повторных циклах реакции

Образец	Порядковый номер цикла реакции			После промывки водой
	0	1	2	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (21,12)	87,1	94,5	94,0	94,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (14,00)	96,9	94,5	76,8	94,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (6,78)	93,4	65,6	18,4	90,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (5,31)	80,0	49,2	8,8	78,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ (1,20)	22,0	7,6	2,0	20,0

деструкции 2,4-динитрофенола в системах, содержащих пероксид водорода и синтетические железосиликаты различного состава, представлены на рис. 2.

По мере увеличения содержания железа в образце железосиликата эффективность деструкции динитрофенола возрастает, и с наибольшей скоростью разложение 2,4-динитрофенола протекает на образце с содержанием железа 14 %. Однако при дальнейшем повышении содержания железа скорость деструкции заметно снижается. Это может служить косвенным доказательством гетерогенно-гомогенного протекания процесса: формирование гидроксильных радикалов происходит на поверхности, а окислительно-деструктивные процессы разрушения органических соединений протекают в растворе, при этом ионы железа в раствор не переходят.

В табл. 3 представлены данные, полученные при изучении реакции в повторных циклах, при введении в систему с уже отработанным железосиликатом свежих порций раствора динитрофенола и пероксида водорода.

Можно видеть, что железосиликаты с низким содержанием железа дезактивируются, эффективность их использования снижается уже во втором цикле. В то же время дезактивация обратима, образец легко возвращается к исходной эффективности путем промывки водой с рН 7-7,5. Образцы с высоким содержанием железа более стабильны и частой регенерации не требуют.

Заключение

Таким образом, окислительно-деструктивные процессы могут быть осуществлены с использованием твердых железосодержащих фаз. При применении в этом качестве железосиликатов удается регулировать эффективность и стабильность их работы

путем варьирования состава железосиликатов. Снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и железосиликата, обусловлено, в первую очередь, деструктивными процессами, а также процессами сорбции динитрофенола на железосиликаты, причем вклад процессов деструкции возрастает с ростом содержания железа в образце.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., госконтракт № П1208 от 4 июня 2010 г.

Литература

1. Walling C. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates / C. Walling, A. Goosen // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 9. P. 2987-2989.
2. Goi A. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative

Ключевые слова:
окислительная
деструкция,
железосиликаты,
динитрофенол,
пероксид водорода

- study / A. Goi, M. Trapido // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 913-922.
3. De Leo'n M.A. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process / M.A. De Leo'n, J. Castiglioni, J. Bussi, M. Sergio // Catal. Today. 2008. V. 133-135. P. 600-605.
 4. Ovejero G. Wet Peroxide Oxidation of Phenolic Solutions over Different Iron-Containing Zeolitic Materials / G. Ovejero, J.L. Sotelo, F. Marti'nez, J.A. Melero, L. Gordo // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 3921-3928.
 5. Feng J. Discoloration and Mineralization of Orange II Using Different Heterogeneous Catalysts Containing Fe: A Comparative Study / J. Feng, X. Hu, L. Yue // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 5773-5778.
 6. Соловьева А.А. Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы / А.А. Соловьева, Ф. Рёсснер, О.Е. Лебедева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 74 – 79.



A.A. Solovieva, O.E. Lebedeva

HETEROGENEOUS SYSTEMS FOR OXIDATION-DESTRUCTIVE WASTEWATER PURIFICATION CONTAINING PHENOL NITRO DERIVATIVES

Solid sources of iron, capable for generating free radicals in the oxidation process of organic substrates by hydrogen peroxide have been obtained. Defined texture and sorption characteristics of the materials

have been analysed. It is shown that in an aqueous solution containing 2,4-dinitrophenol, hydrogen peroxide and synthetic Fe-silicates, a reduction of the organic substrate by oxidation-destructive processes, and to a

less extent by sorption on solid component takes place.

Key words: oxidative degradation, Fe-silicates, dinitrophenol, hydrogen peroxide



ОЧИСТКА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ НЕФТИ ПРИ ПОМОЩИ углеводородоокисляющих микроорганизмов, адсорбированных **НА ЦЕОЛИТЕ**

Исследование эффективности средней (1-2 мм) и мелкой (0,01-0,1 мм) фракций цеолита выявило тенденцию к увеличению глубины биodeградации углеводородов в водной среде при использовании мелкой фракции. Прием адсорбции на цеолите микробной нефтеокисляющей культуры *Pseudomonas putida* способствует увеличению численности микроорганизмов в воде, продлевает период их активности и способствует ускорению очистки воды от нефтепродуктов.

Введение

Нефть и нефтепродукты являются одними из наиболее распространенных техногенных загрязнителей природных объектов в регионах нефтедобычи. При этом аварийные разливы происходят на всех этапах добычи, хранения, транспортировки и переработки углеводородного сырья. Загрязнение почвы и водоемов нефтепродуктами происходит также из-за несовершенства очистных систем и утечек топлива. В общей сложности ежегодные технологические и аварийные потери нефтепродуктов в России достигают 4,8 млн. тонн. В зоне месторождений и трасс нефтепроводов на каждый квадратный километр выливается в среднем 0,02 тонны нефти в год [1].

Поскольку нефтепродукты являются одним из наиболее распространенных и опасных видов загрязнения, создание и внедрение в практику новых технологий восстановления природных объектов, нарушенных в результате нефтяных разливов, относится к приоритетным направлениям научно-практических исследований в области охраны окружающей среды.

Особенно опасными считаются загрязнения нефтепродуктами водных объектов. Нега-

Н.Н. Терещенко*,
доктор биологических
наук, профессор
кафедры
экологической и
сельскохозяйственной
биотехнологии,
Биологический
институт
национального
исследовательского
Томского
государственного
университета

С.В. Лушников,
генеральный
директор, ООО НТО
«Приборсервис»

тивное воздействие нефтяной пленки на поверхности водоема не ограничивается только нарушением аэрации водоема, а дает начало целому каскаду разрушительных последствий для сообщества гидробионтов. Продукты деградации углеводородов нефти могут оказывать выраженное токсическое воздействие на самых разных уровнях трофической цепи биоценоза водоема. Дополнительная проблема очистки воды связана с технологической сложностью полного сбора нефти с водной поверхности в условиях пересеченной заболоченной местности.

Многолетняя практика биоремедиации свидетельствует о том, что наиболее полное восстановление экосистем обеспечивают биологические методы, основанные на стимулировании функциональной активности аборигенной нефтеокисляющей микрофлоры или интродукции активных штаммов углеводородоокисляющих микроорганизмов. Метод биоремедиации водных объектов, разработанный ООО НТО «Приборсервис», предполагает использование экологически оправданной схемы внесения минеральных удобрений и цеолитов для сорбции и стимулирования углеводородоокисляющей активности аборигенной микрофлоры [2]. Кроме того, в предварительных модельных испытаниях по очистке водной поверхности от нефти хорошо зарекомендовало себя применение нового перспективного биопрепарата на основе углеводородоокисляющих бактерий *Pseudomonas putida*, адсорбированных на цеолите [3]. Как известно, представители рода *Pseudomonas* довольно часто используются для биоремедиации и детоксикации

* Адрес для корреспонденции: ternat@mail.ru

техногенно-загрязненных природных объектов [4, 5]. В частности, приведенные в [6] данные свидетельствуют о способности *Pseudomonas putida* утилизировать формальдегид и ряд других ароматических соединений с выраженной токсичностью. В работе [7] также показана высокая эффективность штамма *Pseudomonas putida* BS3701 при очистке почвы от фенантрена.

При очистке водных поверхностей от углеводородов в некоторых случаях используют различные субстраты с адсорбированными активными штаммами нефтедеструкторов. Так, например, в [8] показана высокая эффективность использования активных микробных штаммов, адсорбированных на поверхности хитина и веществ хитозанового ряда, для очистки морской воды от углеводородных загрязнителей.

Целью исследований, представленных в данной публикации, была оценка эффективности цеолита различных фракций, а также приема адсорбции на его поверхности бактериальной культуры *Pseudomonas putida*, при очистке водной поверхности от нефти.

Материалы и методы исследования

В модельном лабораторном опыте использовали цеолит Шивыртуйского месторождения (г. Красноярск), раздробленный до фракций 0,01–0,1 мм и 1,0–2,0 мм. Бактериальную культуру на цеолит наносили путём опрыскивания цеолита накопительной культурой *Pseudomonas putida* с титром $N \times 10^9$ клеток в 1 мл и последующего высушивания без нагревания. Для стимулирования микробиологических процессов в воду, загрязненную нефтепродуктами, вносили мочевины и двойной суперфосфат в количестве 5,43 мг/л и 1,08 мг/л, соответственно. Цеолит, как с бактериальной культурой, так и без нее, вносили в дозе 2,0 г/л. При использовании бактериальной культуры без цеолита водную поверхность орошали жидкой накопительной культурой *Pseudomonas putida* вышеуказанного титра в количестве 3,3 мл/л.

Исходное содержание нефти в воде составляло 23,7 г/л. Для поддержания высокого уровня микробиологических процессов деградации нефти через 1,5 месяца проводили повторное внесение минеральных удобрений в дозе: мочевины – 54,3 мг/л, двойной суперфосфат – 11 мг/л. Для максимального приближения условий эксперимента к природным, аэрацию воды не проводили. Температуру воздуха поддерживали на уровне +20–22 °С.

И.В. Русских,
научный сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Института химии
нефти Сибирского
отделения РАН

А.Д. Писарчук,
младший научный
сотрудник лаборатори-
и биотехнологии,
ГНУ Сибирский НИИ
сельского хозяйства
и торфа
Россельхозакадемии

В ходе эксперимента проводили визуальные наблюдения за изменением состояния нефтяной пленки и определение численности углеводородоокисляющей микрофлоры (УОМ) в динамике. Содержание остаточной нефти на поверхности воды и растворенных в воде углеводородов анализировали спустя 4 месяца после начала эксперимента.

Численность УОМ определяли посевом на агаризованную питательную среду с нефтью следующего состава (г/л): NH_4NO_3 – 1,45; KNO_3 – 1; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,1; K_2HPO_4 – 2,4; KH_2PO_4 – 0,6; NaCl – 1; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ – 0,004; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,009; $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,008; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,014; агар-агар – 20,0; сырая нефть – 10.

Содержание остаточных нефтепродуктов в воде определяли в соответствии с методикой [9] с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 (разрешение 4 см^{-1} , число сканов пробы 64) в диапазоне $3100\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$, в кюветах из NaCl с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Экстракцию нефтепродуктов проводили четыреххлористым углеродом. Для остаточной нефти, собранной с поверхности воды, рассчитывали спектральные коэффициенты.

Модельный опыт закладывали по схеме, приведенной в табл. 1. Повторность опыта – 3-х кратная.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализа содержания остаточной нефти на поверхности воды показали, что в целом внесение цеолита способствовало заметному ускорению деградации нефтяной пленки не только по сравнению с контролем, но и по сравнению с внесением минеральных удобрений, т.е. фоном (табл. 1). Несмотря на то, что различия в эффективности средней и мелкой фракций цеолита оказались незначительными, в опыте прослеживается тенденция к ускорению процессов деградации нефти при использовании мелкой фракции цеолита.

Интродукция нефтеокисляющих бактерий *Pseudomonas putida* на поверхности обеих фракций цеолита способствовала еще большему стимулированию биодеградации нефти в воде. В вариантах с совместным использованием цеолита и бактерий были достигнуты максимальные показатели биодеградации нефтяной пленки на поверхности воды, составившие для вариантов с мелкой и средней фракцией цеолита 35,0 % и 33,5 %, соответственно. По сравнению с фоновым вариантом, где использовались только минеральные удобрения, ускорение

Таблица 1

Содержание остаточной нефти на поверхности воды спустя 4 месяца после начала опыта

№ пробы	Вариант опыта	Масса нефти, г/л	Степень биодegradации нефти, %	Разница с контролем, %
	Исходное содержание нефти	23,70	---	---
1	Контроль – нефть	17,60 ± 0,03	25,7	---
2	Нефть + минеральные удобрения = Фон	16,75 ± 0,71	29,3	4,83
3	Фон + цеолит (мелкая фракция)	16,00 ± 0,05	32,5	9,1
4	Фон + цеолит (мелкая фракция) + <i>Ps. putida</i>	15,42 ± 0,11*	35,0	12,40
5	Фон + цеолит (средняя фракция)	16,05 ± 0,06	32,3	8,80
6	Фон + цеолит (средняя фракция) + <i>Ps. putida</i>	15,75 ± 0,03*	33,5	10,51
7	Фон + <i>Ps. putida</i>	16,45 ± 0,10	30,6	6,53

Примечание * – здесь и далее различия с Фоном по критерию Стьюдента достоверны при 95 %-м уровне значимости

биодegradации нефти в вариантах с применением мелкой и средней фракций цеолита совместно с микроорганизмами составило 8 % и 6 %, соответственно. По отношению к контролю содержание остаточной нефти в воде данных вариантов снизилось, соответственно, на 12,4 % и 10,5 % (табл. 1).

Данные ИК-спектрометрического определения концентрации растворенных нефтепродуктов в воде в целом соответствуют показателям интенсивности биодegradации нефтяной пленки в вариантах опыта. Количество растворенных в воде нефтепродуктов вполне логично находится в обратной зависимости от содержания остаточной нефти на водной поверхности. При этом минимальное содержание растворенных нефтепродуктов в воде контрольного варианта обусловлено минимальной степенью окисления нефтяной пленки в данном варианте (табл. 2).

Наибольшее содержание растворенных в воде нефтепродуктов было отмечено в вариантах с применением мелкой фракции цеолита. При этом адсорбция бактериальной культуры *Pseudomonas putida* на поверхности цеолита обеих исследованных фракций привела к увеличению концентрации растворенных в воде нефтепродуктов в результате усиления в данных вариантах опыта интенсивности микробной биодegradации нефтяной пленки на поверхности воды.

Данные микробиологического анализа воды показали, что во всех вариантах опыта на всем протяжении периода наблюдений численность УОМ была заметно выше, чем в контроле (рис. 1). Повторное внесение минеральных удобрений спустя 1,5 месяца после начала опыта не обеспечило дополнительной вспышки численности УОМ, однако способствовало поддержанию плотности попу-

Таблица 2

Средние значения концентраций растворенных нефтепродуктов в воде

№ пробы	Вариант опыта	Концентрация нефтепродуктов, мг/л
1	Контроль – нефть	6,40 ± 1,53
2	Нефть + минеральные удобрения = Фон	22,06 ± 5,50
3	Фон + цеолит (мелкая фракция)	91,41 ± 9,14*
4	Фон + цеолит (мелкая фракция) + <i>Ps. putida</i>	110,15 ± 11,01*
5	Фон + цеолит (средняя фракция)	88,37 ± 8,84*
6	Фон + цеолит (средняя фракция) + <i>Ps. putida</i>	86,03 ± 8,60*
7	Фон + <i>Ps. putida</i>	10,31 ± 2,47*

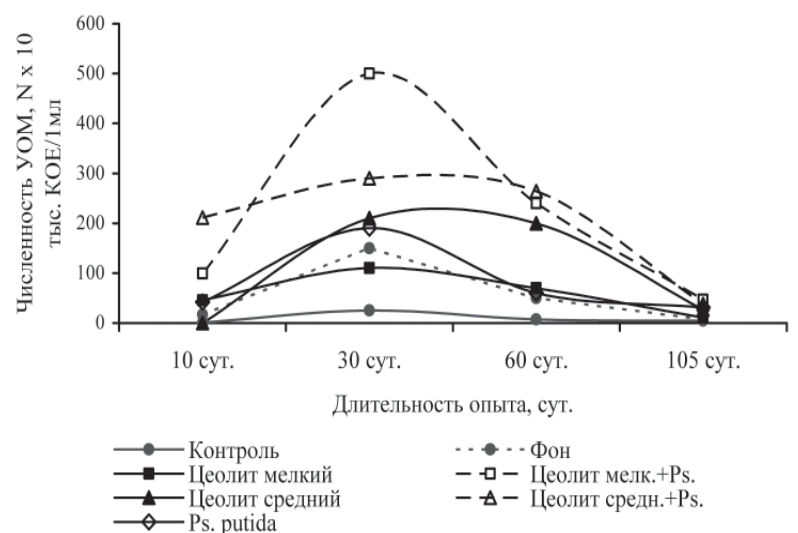


Рис. 1. Динамика численности углеводородокисляющих микроорганизмов в вариантах модельного опыта.

Таблица 3

Глубина деградации остаточной нефти в соответствии со спектральными коэффициентами

№ пробы	Вариант опыта	$C_1 = 1603/723$	$C_2 = 1702/1460$	$C_3 = 1377/1460$
1	Контроль – нефть	0,734884	0,056594	0,546735
2	Нефть + минеральные удобрения = Фон	0,713559	0,051355	0,553495
3	Фон + цеолит (мелкая фракция)	0,862069	0,053750	0,550000
4	Фон + цеолит (мелкая фракция) + <i>Ps. putida</i>	0,850442	0,047821	0,540473
5	Фон + цеолит (средняя фракция)	0,863248	0,060052	0,565722
6	Фон + цеолит (средняя фракция) + <i>Ps. putida</i>	0,822549	0,058583	0,579528
7	Фон + <i>Ps. putida</i>	0,752500	0,055128	0,568376
	Нефть исходная	0,632203	0	0,520420

ляции нефтеокисляющих микроорганизмов на довольно высоком уровне. Во всех вариантах с применением цеолита, независимо от использованной фракции, численность УОМ оставалась максимально высокой вплоть до окончания периода наблюдений.

Согласно данным, представленным на рисунке, адгезия клеток *Pseudomonas putida* на цеолите как мелкой, так и средней фракций обеспечила существенное протекторное воздействие на микроорганизмы. Это выразилось как в увеличении абсолютных показателей плотности бактериальной культуры в данных вариантах, так и в более длительном сохранении этих высоких показателей на всем протяжении периода наблюдений. Примечательно, что в отличие от вариантов с применением бактерий на цеолите, в варианте с использованием жидкой бактериальной культуры численность нефтедеструкторов резко сократилась уже к концу второго месяца опыта.

Для более детального анализа характера биодеградации углеводородов в образцах остаточной нефти были рассчитаны спектральные коэффициенты. В соответствии со спектральным коэффициентом C_1 , характеризующим соотношение ароматических и алифатических углеводородов, наибольшей степенью окисления углеводородов алифатического ряда отличаются все варианты с применением цеолита (табл. 3). При этом в фоновом варианте внесение только минеральных удобрений на соотношении ароматических и алифатических углеводородов сказалось незначительно. Использование *Pseudomonas putida* без цеолита также оказало весьма слабое влияние на данный коэффициент (табл. 3).

Коэффициент C_2 , отражающий количество кислородсодержащих соединений в углеводородах, возрастает по сравнению с контролем только в вариантах с применением сред-

ней фракции цеолита и уменьшается в варианте с добавлением мелкой фракции цеолита и культуры *Pseudomonas putida* (табл. 3). Снижение количества кислородсодержащих соединений в составе остаточной нефти в вариантах с применением бактерий, по-видимому, объясняется более глубокой степенью биодеградации остаточных углеводородов, в результате чего промежуточные продукты окисления превращаются в высокомолекулярные соединения, либо в конечном итоге в CO_2 и H_2O [10].

Варианты с цеолитом, а также вариант с применением культуры *Pseudomonas putida* без цеолита отличаются максимальными значениями коэффициента C_3 , отражающего соотношение нафтенов и алифатических углеводородов в остаточной нефти. Этот факт свидетельствует о преобладании нафтеновых углеводородов над парафиновыми, что объясняется большей устойчивостью нафтенов к биодеструкции. Какие-либо четкие закономерности в распределении спектральных коэффициентов C_2 и C_3 в вариантах опыта с применением мелкой фракции цеолита и внесением минерального удобрения не установлены (табл. 3).

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать заключение о том, что использование цеолита способствует заметному ускорению процессов микробной деградации углеводородов нефти в водной среде. При этом эффективность цеолита возрастает при увеличении степени его размола. Применение микробной нефтеокисляющей культуры *Pseudomonas putida* на поверхности цеолита способствует увеличению ее численности в воде и продлевает период активности бактерий.

Однако для снижения в воде концентрации растворенных нефтепродуктов, накапливающихся в процессе биodeградации нефти, перед применением цеолитов и бактериальной культуры необходимо проводить как можно более полный сбор нефти с поверхности воды при помощи различных сорбентов.

Литература

1. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.
2. Tereshchenko N.N. Using of zeolites for biological remediation of oil contaminated soil / N.N. Tereshchenko, S.V. Lushnicov, A.B. Bubina // Geomias. 2008. V. 36. № 45. P. 23–26.
3. Терещенко Н.Н. Перспективы комплексного использования цеолита и бактериального препарата для очистки почвенных грунтов и водной поверхности / Н.Н. Терещенко, С.В. Лушников, И.В. Русских, Ю.А. Франк // Материалы Московской международной научно-практической конференции «Биотехнология: экология крупных городов». М.: Изд-во ? 2010. С. 145-146.
4. Suominen L. Evaluation of the Galega-Rhizobium galegae system for the bioremediation of oil-contaminated soil / M.M. Jussila, K. Makelainen, M. Romantschuk, K. Lindstrom // Environmental Pollution, 2000. № 107. P. 239–244.
5. Wolicka D. Crude petroleum-oil biodegradation efficiency of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from a petroleum-oil contaminated soil from North-

Ключевые слова:

очистка воды,
углеводород-
окисляющие
микробные культуры,
цеолиты,
нефть
и нефтепродукты,
биodeградация

East India / D. Wolicka, A. Suszek, A. Borkowski, A. Bielecka // Bioresource Technology, 2009. V. 100. Iss. 13. P. 3221–3227.

6. Овчинникова А.А. Биodeградация фенантрена и взаимодействие *Pseudomonas putida* BS3701 и *Burkholderia sp.* BS3702 в ризосфере растений / А.А. Овчинникова, А.А. Ветрова, А.Е. Филонов, А.М. Боронин // Микробиология. 2009. Т. 78. № 4. С. 484-490.

7. Roca A. Physiological responses of *Pseudomonas putida* to formaldehyde during detoxification / A. Roca, J-J. Rodriguez-Herva, E. Duque, J.L. Ramos // Microbial Biotechnology. 2008. V 1. Issue 2. P. 158-169

8. Alejandro R. Bioremediation of crude oil polluted seawater by a hydrocarbon-degrading bacterial strain immobilized on chitin and chitosan flakes / R. Alejandro, A.R. Gentili, M.A. Cubitto, M. Ferrero, M.S. Rodriguez // International Biodeterioration & Biodegradation, 2006. V.57. Issue. 4. P. 222–228.

9. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2.62-96, М.: Мин-во охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации, 1996. 16 с.

10. Мокрушина Е.В. Особенности распределения битумоидов на поверхности нефтепроявления «Сохочул» / Е.В. Мокрушина, И.В. Русских, Э.М. Омаров // Матер. VI междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. Т. 1. С. 135–137.

N.N. Tereshchenko, S.V. Lushnikov, A.D. Pisarchuk

OIL WATER PURIFICATION BY HYDROCARBON OXIDIZING MICROBIC CULTURES ABSORBED ON ZEOLITES

The effectiveness of middle (1-2 mm) and fine (0.01-0.1 mm) fractions of the zeolite showed a tendency to increase the depth of biodegradation of hydrocarbons in the aquatic environment by using fine

fraction. Absorption of microbic oxidizing culture *Pseudomonas putida* on the zeolites increases the number of microorganisms in water, extend the period of their activity and facilitates water purification from oil products.

Key words: the water purification, hydrocarbon oxidizing microbic cultures, zeolites, oil and oil products, biodegradation

ПРИМЕНЕНИЕ флуоресцентных методов для мониторинга биотехнологических процессов и **ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА** воды р. Москва В ЧЕРТЕ ГОРОДА

С использованием современных флуоресцентных методов изучен процесс получения биомассы микроводорослей на очищенной воде МГУП «Мосводоканал», а также исследованы сезонные изменения концентрации хлорофилла и параметров флуоресценции хлорофилла природного фитопланктона в р. Москва. При культивировании микроводорослей в лабораторном фотобиореакторе выявлены связи между содержанием хлорофилла «а», биомассой, показателем флуоресценции F_o , а также между приростом биомассы и значением F_v/F_m .



Введение

В больших городах важнейшей проблемой становится загрязнение природных вод биогенными элементами. С этой проблемой связано развитие избыточного количества фитопланктона в водоемах, который не утилизируется зоопланктоном и рыбами и создает предпосылки для загрязнения воды органическими соединениями. Значительная часть биогенных элементов поступает в водоемы с бытовыми стоками. Их удаление осуществляется на очистных сооружениях с помощью биологической очистки. Очистка от азота проводится с помощью процесса нитрификации (удаление аммонийного азота) и денитрификации (удаление нитритного и нитратного азота), а очистка от фосфора – удалением с помощью бактерий, аккумулирующих фосфор в биомассе. Недостаток вышеперечисленных способов: бактериям для удаления азота и фосфора необходимо биологически доступное органическое вещество, которого не всегда достаточно в городских сточных водах. Одним из способов, позволяющим удалять азот и фосфор в отсутствие органического вещества, является применение для очистки фотоавтотрофов, которые используют сол-

Н.М. Щеголькова*,
доктор биологических наук, главный специалист, Инженерно-технологический центр МГУП «Мосводоканал»

П.С. Шашкина,
инженер, Инженерно-технологический центр МГУП «Мосводоканал», аспирант, Московский областной государственный университет

нечный свет в отличие бактерий, использующих энергию органического вещества. Наиболее продуктивными из всех фотоавтотрофов являются микроводоросли. Развитие технологий очистки бытовых стоков с применением фотоавтотрофов сдерживалось отсутствием технологий по переработке получаемой биомассы. В последние годы наблюдается активное развитие таких технологий. [1, 2]. Преимущества микроводорослей перед другими источниками биомассы огромны – наивысшая продуктивность и способность очищать воду от биогенных элементов. В мировой практике уже используются фотобиореакторы для выращивания биомассы микроводорослей на очищенных стоках [3-5]. В 2008-2010 гг. в МГУП «Мосводоканал» проведены работы по получению биомассы водорослей на биологически очищенной воде и переработке ее в биотопливо. В Инженерно-технологическом центре МГУП «Мосводоканал» на Курьяновских очистных сооружениях (КОС) создана и запущена в

* Адрес для корреспонденции: NShegolkova@mail.ru

действие пилотная установка, представляющая собой фотобиореактор (ФБР) с микроводорослями [2].

Проработаны основные технологические этапы:

1. Выведен устойчивый биоценоз водорослей, дающий оптимальный прирост на очищенной воде КОС.

2. Разработаны технические решения по созданию ФБР, отработаны режимы его функционирования (возраст культуры, тип реактора),

3. Найдены технические решения по обеспечению ФБР солнечным светом для оптимального использования солнечной энергии,

4. Проработан вопрос утилизации CO_2 , образуемой от ТЭЦ для повышения продуктивности ФБР.

5. Проработан способ отделения биомассы водорослей из раствора.

6. Ведется работа по оценке биогазового потенциала выращенных водорослей.

Для дальнейшего усовершенствования процесса важной технологической задачей является непрерывное наблюдение за состоянием фотосинтетического аппарата популяции микроводорослей, так как от этого зависит продукция биомассы. Прогнозирование ухудшения состояния водорослей позволяет своевременно регулировать технологический процесс, поддерживая максимальную продуктивность. В лабораторных условиях состояние обычно оценивается по стабильности видового состава и уровню хлорофилла «а» [6]. При реализации промышленных проектов данный вид технологического мониторинга чрезвычайно трудоёмок и занимает много времени.

Известно, что при действии различных экологических и технологических факторов на микроводоросли в первую очередь изменяется их фотосинтетическая активность, которая и определяет численность клеток водорослей [7]. Это справедливо как для природных водоемов, так и для промышленных фотобиореакторов. Для быстрой диагностики состояния фитоценоза в природных условиях развиваются современные методы регистрации флуоресценции хлорофилла, которые позволяют получать информацию о количестве и активности фототрофных организмов *in situ* [8-12].

По характеристикам состояния фотосинтетического аппарата можно оценивать общее физиологическое состояние клеток и судить о качестве водной среды, так как фитопланктон в природных водоемах – один из главных живых агентов, влияющих на процессы самоочищения [13]. МГУП «Мосводоканал» осуществляет регулярный мониторинг

Д.Н. Маторин,
доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры биофизики биологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

В.А. Осипов,
кандидат биологических наук, научный сотрудник кафедры биофизики биологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

А.Б. Рубин,
доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биофизики биологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

р. Москва и ее притоков в местах выпусков очистных сооружений (Курьяновские, Люберецкие, Зеленоградские, Южно-Бутовские). В том числе проводится многолетнее наблюдение за состоянием фитопланктона рек. Сокращение трудозатрат при проведении экологического мониторинга является насущной задачей современного производственного процесса.

Поэтому основной целью настоящей работы являлось изучение изменений состояния фитопланктона в промышленных и природных условиях с использованием современных флуоресцентных методов.

Материалы и методы исследования

Лабораторный фотобиореактор (рис. 1) состоит из колонн с культурой водорослей, системы освещения (3000 люкс), системы подачи и распределения воздуха (для снабжения водорослей CO_2 и для перемешивания биомассы в колоннах), системы подачи очищенной сточной воды 1 раз в сутки взамен слитой воды из реактора, системы обезвоживания биомассы фильтрованием с применением вакуумного насоса (фильтр с размером пор 3 мкм).

Подача воздуха осуществляется круглосуточно, освещение колонн 12 часов в сутки, регулирование освещения – контролером. Температура воды в реакторах составляла 22-25 °С. Колонны являются периодически реакторами с заменой части жидкости 1 раз в сутки.

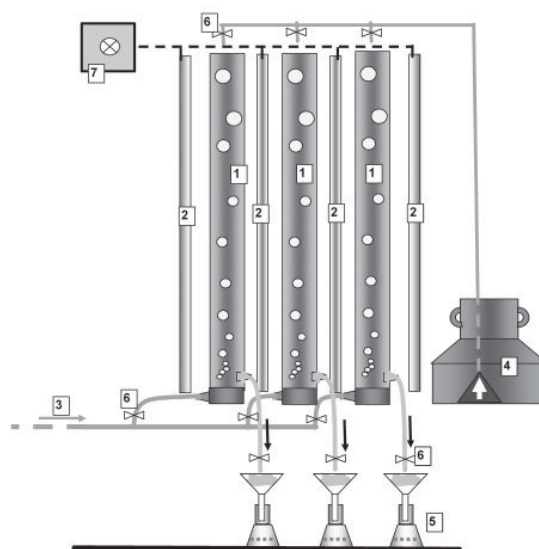


Рис. 1. Схема фотобиореактора: 1 – колонны-реакторы с культурой водорослей; 2 – система освещения; 3 – система подачи и распределения воздуха для снабжения водорослей CO_2 и для перемешивания культуры; 4 – система подачи очищенной сточной воды 1 раз в сутки (емкость с насосом); 5 – система обезвоживания биомассы и отбора проб из культиваторов; 6 – вентили; 7 – контролер.



Колонны являются периодическими реакторами полного смешения с заменой части жидкости 1 раз в сутки. Сливаемая ежедневно вода фильтровалась через фильтр «белая лента» с использованием вакуумного насоса. Отфильтрованная биомасса ежедневно взвешивалась. В колоннах были заданы три разных режима, отличающихся значением водообмена (объем жидкости, заменяемой в реакторе на сточную воду, выраженный в процентах от общего объема колонны). В настоящей работе для изучения были выбраны три реактора со следующими режимами: в первый реактор осуществлялась подача биологически очищенной воды, возраст культуры – 3 сут (треть объема реактора 1 раз в сутки заменялась на «свежую» очищенную воду), во второй и третий реактор осуществлялась подача осветленной воды, возраст культуры во втором реакторе – 3 сут, в третьем – 2 сут (водообмен – половина объема реактора в сутки).

Исследования на р. Москва

Первая точка исследования располагалась в Тушино, где река входит в черту города, вторая – в центральной части Москвы (Воробьевы горы) и третья – на выходе реки за пределы города, в подмосковном г. Дзержинский. Отбор проб проводили в сентябре – октябре 2009, 2010 г.г. Два года наблюдения отличались по температурному режиму и освещенности в летний период. Последний год был экстремален по устойчиво высокой температуре и высокой степени освещенности за счет отсутствия облачности.

Пробы из р. Москва отбирались по несколько раз за период сентябрь-октябрь, а пробы из фотобиореактора отбирались из каждого опыта в тройной повторности (с интервалом в неделю).

Пробы фитопланктона на анализ концентрации пигментов и флуоресценцию отбирали в нестерильные пластиковые бутылки объемом 1 л. Флуоресцентный анализ проб начинали не позднее 2 час после их отбора. Измерение параметров флуоресценции хлорофилла в суспензии водорослей проводили на сертифицированном импульсном флуориметре, созданном на кафедре биофизики Биологического факультета МГУ, предназначенном для измерения сильно разбавленных суспензий микроводорослей [14]. В адаптированных к темноте образцах регистрировали постоянную (F_0) и максимальную флуоресценцию (F_m), а также относительный выход переменной флуоресценции $(F_m - F_0)/F_m = F_v/F_m$, который является мерой квантовой эффективности фотосистемы 2 (ФС 2). Эффективность первичных процессов фотосинтеза (F_v/F_m) представляет собой безразмерную энергетическую характеристику фотосинтеза, аналогичную коэффициенту полезного действия и не зависящую от видовой специфики организма [8]. Уровень постоянной флуоресценции F_0 высоким коэффициентом корреляции соответствует суммарному содержанию пигментов фотосинтетического аппарата фитопланктона, осуществляющих сбор энергии и, соответственно, также коррелирует с обилием клеток водорослей [12]. Поэтому он может быть использован для оценки ростовых процессов культур клеток. Использование флуориметрического метода для определения хлорофилла в составе фитопланктонных водорослей не предполагает какой-либо предварительной подготовки воды для измерения. Для измерений применяли также флуориметр WaterPAM (Walz, Германия).

Пробы воды на анализ фитопланктона отбирались по известным стандартным методикам [15]. Пробы фиксировали раствором люголя (2 мл на 1 л воды). В дальнейшем численность фитопланктона определялась микроскопированием с использованием счетной камеры Нажотта. Биомасса определялась методом геометрического подобия. Содержание хлорофилла «а» определялось экстракцией органическим растворителем пигмента с последующим спектрометрическим определением. Во всех пробах определялся видовой состав водорослей, численность и биомасса по основным группам (диатомовые, зеленые, сине-зеленые, золотистые, эвгленовые, прочие).

Измерения выполняли в 2-3 повторностях. Обработку результатов производили с использованием статистических методов по Фишеру.

Результаты и их обсуждение

Оценка применения флуориметрического метода для технологического контроля фотобиореактора

Химический состав воды в реакторах

Осветленная вода отличается от очищенной большим содержанием биогенных элементов (соли аммонийные, нитратные, фосфаты) и растворенного органического вещества. Содержание фосфатов (по Р), азота нитратов и азота аммонийного в реакторе с биологически очищенной водой в среднем составляло 1,66; 13,63; 2,50 мг/л, соответственно. В реакторе с осветленной водой те же показатели: 5,65; 0,04 и 24,20 мг/л. Исходное содержание хлорофилла «а» - 0,001-0,002 мг/л.

Видовой состав водорослей фотобиореактора

Вопрос формирования видового состава реактора с начала работы был основным. Наиболее продуктивными, как известно, являются реакторы с одним видом водорослей. Однако поддержание стерильности в реакторе, доочищающем бытовые стоки, нереально. С очищенными водами постоянно поступают водоросли, растущие во всех сооружениях очистки – от открытых каналов поступающей воды до вторичных отстойников.

В самом начале эксперимента в фотобиореактор была добавлена культура водорослей *Scenedesmus*. Регулярное обследование на видовой состав поступающей и доочищенной воды показало, что разнообразие видов поступающей воды значительно выше набора видов в реакторе. Если в поступающей воде за все время наблюдений зафиксировано 89 видов, то в воде реакторов – 22. Преобладают в обоих случаях зеленые и диатомовые водоросли. Видовой состав фотобиореактора достаточно стабилен в течение всего времени наблюдения. В воде, поступающей в реакторы, из диатомовых доминирующими видами являются *Nitzschia palea* (Kutz.) W.Sm., *Stephanodiscus sp*, из зеленых *Scenedesmus quadricauda* Chod., *Scenedesmus opoliensis* P. Richt., из сине-зеленых (цианобактерий) *Oscillatoria amphibia f. tenuis* (Anissim.) Elenk., *Oscillatoria tenuis* Ag.ex Gom, *Chroococcus minutus*. В воде реакторов доминирующими видами из диатомовых являются *Dicthyosphaerium ehrenbergianum* Nag., *Navicula viridula* Kutz, из зеленых *Scenedesmus obliquus* (Turp.) Kutz., *Scenedesmus parvus*, из сине-зеленых *Oscillatoria amphibia f. tenuis* (Anissim.) Elenk., из пиррофитовых *Didymocystis lineata* Korsch., из эвгленовых: *Astasia sp*.

Как видно из анализа видового состава, в фотобиореакторе идет перестройка структуры сообщества. Большая часть биомассы

Ключевые слова:

мониторинг,
хлорофилл,
флуоресценция,
фотобиореактор

формируется за счет видов *Oscillatoria*., *Scenedesmus* и *Astasia*. Биомасса этих видов в сумме в сливной воде может достигать 500-1000 г/м³.

Технологические показатели продуктивности и характеристики флуоресценции

Основным технологическим параметром фотобиореактора является прирост биомассы на единицу объема реактора в единицу времени. Продуктивность зависит от нескольких факторов – содержания биогенных элементов, возраста культуры и токсичности подаваемой воды. Очищенная вода (первая колонна) характеризовалась возрастом культуры 3 сут, меньшим содержанием биогенных элементов и отсутствием токсичности. Последнее подтверждено опытами по биотестированию, индекс токсичности на инфузориях 0,26 [16]. Осветленная вода содержит большее количество биогенных элементов, в основном, в виде аммонийных солей, которые потребляются водорослями в первую очередь. Однако осветленная вода имеет уровень токсичности выше, чем биологически очищенная. Индекс токсичности по биотестированию на инфузориях изменялся от 0,35 до 0,89. Максимальные значения (0,72-0,89) – в третьей колонне. Первый и второй реакторы отличались по качеству подаваемой воды и не различались по возрасту культуры (3 сут). Во второй и третий реакторы подавалась осветленная вода при возрасте культуры 3 и 2 сут, соответственно. Все эти факторы приводили к тому, что средние значения продуктивности для трех реакторов различались - 149, 206, 135 мг/(л сут) по сырой биомассе при разбросе значений не более 25 % от абсолютных величин (табл. 1). Плотность водорослевой культуры (которая определялась в сливной жидкости ежедневно) также различалась. Содержание сырой биомассы водорослей в трех реакторах составляло 287, 125 и 165 мг/л, соответственно.

Таблица 1

Концентрации хлорофилла, содержание биомассы, параметры флуоресценции F_o и фотосинтетической активности (F_v/F_m) в фотобиореакторах

	Колонна 1	Колонна 2	Колонна 3
Хлорофилл «а» мг/л	1,48±0,24	0,72±0,39	0,90±0,28
Суммарная биомасса, мг/л	287±41	125±28	165±62
Продуктивность, мг/(л сут)	149±36	206±48	135±34
F_o , отн.ед.	4475±484	2029±901	2918±942
F_v/F_m	0,51±0,07	0,55±0,05	0,50±0,02

Параметры флуоресценции (F_o) и (F_v/F_m) определяли в пробах из реакторов, различающихся скоростью роста культуры и при разной степени угнетенности токсическими веществами. Показано, что коэффициент корреляции между средними значениями F_o для трех реакторов и концентрацией хлорофилла «а» составляет 0,98, коэффициент корреляции между F_o и содержанием биомассы составляет 0,99. (рис. 2).

Активность реакционных центров ФС 2, связанную с выделением кислорода при фотосинтезе, можно оценивать по параметру флуоресценции F_v/F_m . Этот параметр, отражающий максимальный квантовый выход ФС2, позволяет судить о фотосинтетической

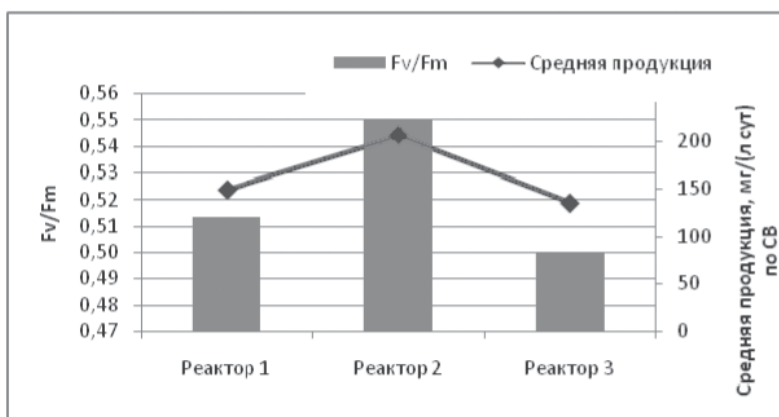
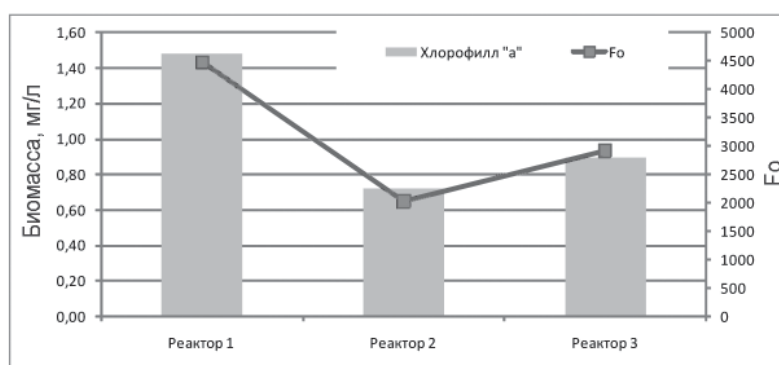
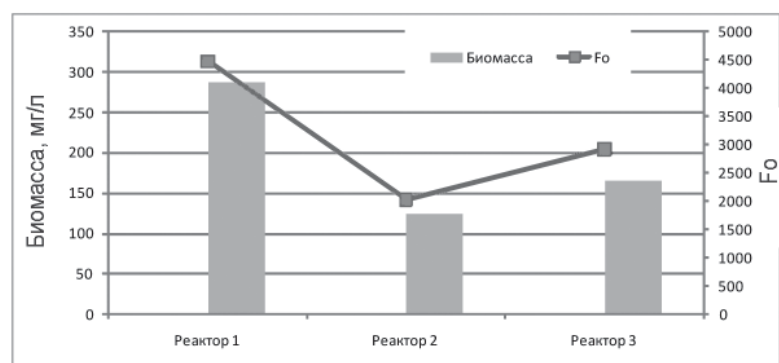


Рис. 2. Характеристика концентрации хлорофилла, содержания биомассы, средней продукции биомассы и параметров флуоресценции (F_o и F_v/F_m) в фотобиореакторах.

активности культуры микроводорослей фотобиореактора. В природных водоемах, богатых элементами минерального питания, значения F_v/F_m могут достигать 0,6-0,7. При действии стрессовых факторов и загрязняющих веществ этот показатель может уменьшаться. У мертвых клеток он равен 0.

Для трех реакторов значения F_v/F_m составляли 0,46-0,58. Статистически значимых различий между тремя реакторами не выявлено (табл. 1), однако выявлена тенденция прямой корреляционной зависимости показателя F_v/F_m от продукции реакторов. Коэффициент корреляции между средними значениями F_v/F_m и продукцией составляет 1,00 для трех реакторов (рис. 2).

Таким образом, флуориметрический метод позволяет оценить не только количество биомассы водорослей (по показателю F_o), находящихся в фотобиореакторе, но и продуктивность реактора. При увеличении продукции возрастает значение F_v/F_m . Соответственно, снижение последнего показателя может свидетельствовать о возрастании токсичности воды или о недостатке биогенных элементов, либо о другом изменении технологического режима, который снижает эффективность работы фотобиореактора. Непрерывный контроль приборами двух названных показателей позволит своевременно применить технологические меры по стабилизации продукции фотобиореакторов.

Оценка применения флуориметрического метода для экологического мониторинга р. Москва

Краткая характеристика р. Москва и ее экологического состояния в пунктах флуориметрического анализа

По данным экологического мониторинга участок р. Москва до входа в город (Тушино) является наиболее чистым. Точка отбора проб «Воробьевы горы» находится в черте города, и качество воды зависит, прежде всего, от поверхностных водовыпусков, которые несут в реку такие загрязняющие вещества, как нефтепродукты, тяжелые металлы, фенолы, СПАВ. Выше этого пункта находится устье весьма загрязненной р. Сетунь. Пункт наблюдений в г. Держинский находился в нижнем течении реки, ниже выпусков Курьяновских очистных сооружений, после выпуска которых увеличивается концентрация, прежде всего, биогенных элементов — ионов аммония, нитритов, фосфатов.

Содержание в водах реки биогенных соединений, имеющих важное значение для развития фитопланктона — фосфатов (по Р), азота нитратов и азота аммонийных солей увели-

Таблица 2

Характеристика качества воды в пунктах наблюдений

Пункт	Год	pH	Взвешенные вещества, мг/л	БПК ₅ , мг O ₂ /л	ХПК, мг O ₂ /л	Азот аммонийных солей, мг/л	Азот нитратов, мг/л	Фосфаты (по P), мг/л
Тушино	2009	7,92	2,8	1,2	20	0,14	0,45	0,02
Тушино	2010	8,15	9,6	1,5	17	0,17	0,50	0,09
Воробьевы горы	2009	7,6	5,2	1,4	19	0,30	0,60	0,11
Воробьевы горы	2010	7,7	3,3	1,4	15	0,20	0,60	0,08
Дзержинск	2009	7,57	1,2	1,3	28	3,45	3,15	0,39
Дзержинск	2010	7,57	8,2	3,9	25	2,54	3,69	0,13

Таблица 3Характеристика фитопланктона, параметры флуоресценции F_o и фотосинтетической активности (F_v/F_m) в пунктах наблюдений

Показатели	Тушино		Воробьевы горы		Дзержинск	
	2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.
Биомасса водорослей, мг/л						
диатомовые	2,07	3,04	0,76	1,63	0,37	1,21
зеленые	0,48	0,05	1,26	0,01	0,83	1,38
золотистые	0,01	0,00	0,09	0,01	0,00	0,00
сине-зеленые	0,28	0,09	0,00	0,00	0,11	0,03
эвгленовые	0,03	0,00	1,29	0,00	0,00	0,00
прочие	0,02	0,09	0,07	0,00	0,61	0,01
Суммарная биомасса, мг/л	2,90	3,28	3,45	1,65	1,92	3,07
F _o , отн.ед.	185	289	н/о	115	120	125
F _v /F _m	0,43	0,7	н/о	0,27	0,12	0,36
Хлорофилл «a»	0,046	0,057	0,043	0,027	0,032	0,028

н/о – измерение не проводилось

чиваются в пункте «Воробьевы горы» на 20-40 % по сравнению с пунктом «Тушино», однако этот пункт находится в зоне реки с наивысшей токсичностью, что показано многолетними наблюдениями [16]. Ниже городской черты (г. Дзержинск) содержание солей азота и фосфора возрастает в несколько раз, достигая значений 2,54-3,45 мг/л для аммонийных солей, 3,15-3,69 мг/л – для нитратов и 0,13-0,39 мг/л для фосфатов (по P).

Температура воды по пунктам наблюдений была 12-15 °С в «Тушино» и «Воробьевы горы», в г. Дзержинск – на 2-3 °С выше по сравнению с первыми двумя пунктами.

Исследования проводились в 2009 и 2010 гг. в сентябре – в период отмирания фитопланктона. Оба года сильно различались предшествующими летними сезонами. В 2010 г. наблюдалось аномально жаркое лето, приведшее к активному «цветению» реки по всему руслу (по затонам и в предплотинных зонах). Биомасса фитопланктона летом 2010 г. была выше по основным постам

наблюдения МГУП «Мосводоканал» в 2-10 раз по сравнению с остальными годами наблюдений. В сентябре температура уже вернулась к обычным для этого периода значениям, однако содержание фитопланктона оставалось повышенным в двух пунктах наблюдений – в пунктах «Тушино» и «г. Дзержинск» (на входе реки в город и ниже городской черты) (табл. 2, 3).

Обилие фитопланктона в 2010 г. сказалось на повышенном значении биохимического потребления кислорода (БПК₅) ниже города, оно увеличивалось в 3 раза по сравнению с 2009 г.

Биомасса фитопланктона и характеристики флуоресценции

Основным параметром экологического мониторинга, позволяющим оценить структуру и полноту экосистемы реки, является оценка биомассы фито-, зоо- и бактериопланктона. Система экомониторинга МГУП «Мосводоканал» включает в себя

ежемесячные измерения биомассы планктонных сообществ и оценку хлорофилла «а». Последний показатель коррелирует с биомассой фитопланктона и является более быстрым и менее трудозатратным способом оценить состояние фотоавтотрофных организмов планктона.

Исследования показали достаточно хорошую корреляцию между F_o с концентрацией хлорофилла «а», определенной в ацетоновых экстрактах (данные не приведены в табл. 3). Коэффициент корреляции для всех пунктов составлял 0,88. Коэффициент корреляции между F_o и содержанием биомассы фитопланктона – 0,61.

Активность реакционных центров ФС 2, оцениваемая по параметру флуоресценции F_v/F_m , имела более тесную связь с биомассой (0,8).

Окончание летнего цветения, как правило, всегда характеризуется резким уменьшением F_v/F_m [8]. В течение осеннего периода с конца сентября до конца декабря (до момента замерзания реки) активность водорослей обычно составляет в реке около 0,3. Снижение F_v/F_m в этот период относительно летних величин согласуется с развивающимся процессом осенней депрессии фитопланктона и связано, вероятно, с интенсивным охлаждением поверхностных вод и последующей сменой осеннего комплекса фитопланктона на зимний. Выявлено, что аномальные условия 2010 г. привели к повышению активности реакционных центров ФС 2 в р. Москва.

Заключение

Иntenсивность фотосинтеза планктонных водорослей в естественных условиях и в условиях культивирования может служить универсальным показателем качества водной среды благодаря высокой чувствительности фотосинтеза к загрязняющим веществам разного генезиса. Возможность применения флуоресцентных методов, дающих быструю и эффективную информацию о функционировании первичных реакций фотосинтеза, при оценке состояния фитопланктонных сообществ показана во многих работах.

Данные, полученные в настоящей работе, продемонстрировали, что флуоресцентный метод оценки фотосинтеза применим как для проведения экомониторинга, так и для оценки технологических процессов при выращивании биомассы микроводорослей. Метод позволяет значительно снизить трудозатраты при проведении мониторинга и осуществлять технологический контроль в режиме непрерывного наблюдения.

Литература

1. Benemann, J. R. 2003 Biofixation of CO₂ and greenhouse gas abatement with microalgae - technology roadmap. Report No. 7010000926 prepared for the U.S. Department of Energy National energy technology laboratory.
2. Щеголькова Н.М. Фотобиореактор для очистки сточной воды от биогенных элемен-



тов и обеззараживания / Н.М. Щеголькова, О.В. Мойжес, П.С. Шашкина // Вода: химия и экология. 2010. № 2. С. 9-16.

3. Chen P. Nutrient removal by the integrated use of high rate algal ponds and macrophyte systems in China / Chen P., Zhou Q., Paing, J., Le H., Picot B. // Water Science and Technology. 2003. V. 48. N 2. P. 251–257.

4. Eisenberg D.M. Algal bioflocculation and energy conservation in microalgae sewage ponds / Eisenberg D.M., Koopman B.L., Benemann J.R., Oswald W.J. // Bioengineering and Biotechnology. 1981. V. N 11. P. 429–448.

5. Weissman J.C. Photobioreactor design: comparison of open ponds and tubular reactors. Weissman J.C., Goebel R.P., Benemann J.R. // Bioengineering and Biotechnology. 1988. N 31. P. 336–344.

6. ГОСТ 17.1.4.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла «а». М.: Изд-во стандартов, Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по охране природы от 03.07.90 № 28.

7. Falkowski P.G, Raven J. Aquatic Photosynthesis, Blackwell, Oxford. 1997. 375 p.

8. Matorin D.N. Assessment of the state of plants and algae based on chlorophyll fluorescence // Matorin D.N., Osipov V.A., Yakovleva O.V., Pogosyan S.I. // Guidance manual. Moscow: MSU. Max Press. 2010. 117 p.

9. Маторин Д.Н., Венедиктов П.С. Люминесценция хлорофилла в культурах микроводорослей и природных популяциях фитопланктона // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Биофизика. 1990. Т. 40. С. 49-100.

10. Matorin D.N. Fluorescence Methods of the Photosystem II Activity Biomonitoring in



Phytoplankton // Biophysics, 2000. V. 45. No 3. P. 479–482.

11. Рубин А.Б. Биофизика фотосинтеза и методы экологического мониторинга // Технология живых систем. 2005. Т. 2. С. 47-68.

12. Matorin D.N. Chlorophyll fluorometry as a method for studying light absorption by photosynthetic pigments in marine algae / Matorin D.N., Antal T.K., Ostrowska M., Rubin A.B., Ficek D., Majchrowski R // Oceanologia. 2004. V. 46. № 4. P. 519-531.

13. Хромов В.М. Структурно-функциональные характеристики фитопланктона – показатели качества воды р. Москва / В.М. Хромов, Т.В. Витвицкая, Ю.И. Харченков, М.М. Телитченков // Водн.ресурсы. 1991. № 2. С. 45-52.

14. Пат. 2354958 РФ / Погосян С.И., Казимирко Ю.В., Маторин Д.Н., Ризниченко Г.Ю., Рубин А.Б. Способ флуорометрического определения параметров фотосинтеза фототрофных организмов, устройство для его осуществления и измерительная камера. Заявлено 13.09.2006 Опубликовано 10.05.2009. Бюл. №13. Приоритет 13.09.2006.

15. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем / Под ред. Абакумова В.А. СПб: Гидрометеиздат. 1992. 318 с.

16. Козлов М.Н. Оценка качества очищенной воды Московских очистных сооружений методами биотестирования / М.Н. Козлов, Д.А. Данилович, Н.М. Щеголькова, О.Ф. Филенко, В.Я. Пушкарь / Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 11, ч. 1. С. 31-39.

N.M. Schegolkova, P.S. Shashkina, D.N. Matorin, V.A. Osipov, A.B. Rubin

FLUORESCENT TECHNIQUES FOR BIOTECHNOLOGICAL PROCESS MONITORING AND ASSESSMENT OF MOSCOW RIVER WATER QUALITY

The process of algae biomass obtaining using water treated on «Mosvodokanal», as well as seasonal changes in chlorophyll concentration and chlorophyll fluorescence

parameters of natural phytoplankton of river Moscow have been studied. In photobioreactor the connections between chlorophyll-a, algal biomass and indicator of fluorescence

F_0 as well as biomass growth and the value of F_v/F_m have been analysed.

Key words: monitoring, chlorophyll, fluorescence, photobioreactor

ВЛИЯНИЕ СОЛЕННОСТИ ВОДЫ

на образование водонерастворимых и ВОДОРАСТВОРИМЫХ полиэлектrolитных КОМПЛЕКСОВ

Изучены фазовые переходы в водных и водно-солевых растворах полиэлектrolитных комплексов – продуктов реакции между лигносульфонатами (ЛС) и хитозаном (ХТ), ЛС и полиэтиленполиамином (ПЭПА). Отмечена высокая чувствительность полиэлектrolитного комплекса ЛС–ХТ (ПЭПА) к изменению ионной силы раствора и рН. Установлено влияние молярной массы ЛС на формирование полиэлектrolитного комплекса.

Введение

Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную динамическую систему, в состав которой входят органические и неорганические вещества, а также тонкодиспергированные компоненты, находящиеся в истинном, коллоидном и взвешенном состояниях [1]. Известно [2], что коллоидное состояние вещества характеризуется большой площадью поверхности раздела фаз, что приводит к его неустойчивости. Такие коллоидные системы стремятся снизить избыток поверхностной энергии в результате процессов адсорбции, флокуляции, коагуляции, комплексообразования и др. В природных водах сложно выделить влияние отдельных факторов на стабилизацию дисперсных систем. Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на стабилизацию таких систем, является солёность водной среды. В природе существуют механизмы, которые способствуют сохранению и широкому распространению коллоидного состояния вещества. Один из таких механизмов коллоидного органического вещества – это формирование двойного электрического слоя, возникающего на поверхности раздела частиц с водной средой; другой механизм – это адсорбция на поверхности частиц органических веществ [3, 4].

Н.А. Макаревич*,

доктор химических наук, профессор,
Учреждение образования
«Военная академия
Республики Беларусь»,
г. Минск

И.А. Паламарчук,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, Архангельский научный центр, Институт экологических проблем Севера УрО РАН



В эстуарной зоне (область смешения речных и морских вод – «маргинальный фильтр»), а также в зонах смешения сточных промышленных вод (целлюлозно-бумажных, калийных и других предприятий) с речными и озёрными водами при повышении солёности воды происходит уменьшение толщины ионной атмосферы двойного электрического слоя, образованного коллоидными частицами органической и неорганической природы. В качестве органического вещества могут выступать природные и синтетические полиэлектролиты (ПЭ). Поэтому представляет теоретический и практический интерес изучение агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных систем, образованных органическими природными и синтетическими ПЭ, под влиянием простых электролитов, в условиях, имитирующих условия протекания реакций в биологических средах.

* Адрес для корреспонденции: nikma@tut.by

В настоящей работе изучены взаимодействия полиэлектролитов анионо- и катионо-активного типов в водных и водно-солевых растворах, образующих водонерастворимые (стехиометрические, СПЭК) и водорастворимые (нестехиометрические, НПЭК) полиэлектролитные комплексы (ПЭК). В качестве примера, моделирующего органические вещества фульвой природы в водных средах мы использовали биополимер хитозан (ХТ), растительный полимер – лигнин (в форме водорастворимых лигносульфонатов натрия, ЛСNa) и синтетический полимер – полиэтиленполиамин (ПЭПА). Водорастворимые комплексы образуются путем прямого смешения неэквивалентных количеств полимерных компонентов при pH, где оба ПЭ заряжены. При образовании ПЭК координация осуществляется за счет основных ионогенных групп ПЭ – сульфогрупп лигносульфоната натрия и аминогрупп ХТ (ПЭПА).

Материалы и методы исследования

Объекты исследования:

- ♦ технические лигносульфонаты натрия марки Т, полученные в результате сульфитной делигнификации древесины ели на ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжма, ТУ 13-0281036-029-94;
- ♦ лигносульфоновая кислота (ЛСН), получена путем перевода образца ЛСNa в H⁺ форму на колонке с катионитом КУ-2-8;
- ♦ хитозан в протонированной форме, ТУ 9289-002-11418234-99, ВНИТИБП «Био-прогресс» г. Москва;
- ♦ полиэтиленполиамин (ПЭПА), ТУ 2413-357-00203447-99.

Средние молярные массы ЛСNa были определены тремя независимыми методами: вискозиметрическим с расчетом по уравнению Марка – Куна – Хаувинка, методом неуставившегося равновесия на ультрацентрифуге МОМ 3180 [5] и методом гельфилтра-

Т.А. Бойцова,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, Архангельский научный центр, Институт экологических проблем Севера УрО РАН

О.С. Бровко,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, Архангельский научный центр, Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ции. Средневязкостные молярные массы M_{η} находили по уравнению

$$[\eta] = 0,0016 \cdot M^{0,32} \quad (1)$$

значения постоянных в котором, определены для ЛСNa в 0,1 Н NaCl [6]. Характеристическая вязкость образца, измеренная при температуре 25 °С в 0,1 Н NaCl, составила $[\eta] = 3,84 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует $M_{\eta} = 21000 \text{ а.е.м.}$ Низкие значения характеристической вязкости и скейлингового индекса (0,32) в уравнении Марка – Куна – Хаувинка позволяют говорить о разветвленности макромолекул ЛСNa [6-8].

Определение молярной массы ЛСNa методом геля - проникающей хроматографии (ГПХ) проводили на колонке с гелем Молселект М-75. В качестве элюента применяли буферный раствор с pH 6,2 (состав буфера: 1 М NaCl + 0,0546 М Na₂PO₄ + 0,018 М NaOH). Значения молярной массы рассчитывали согласно [9]. Молярная масса, полученная методом неуставившегося равновесия и методом ГПХ, составила 24000 а.е.м.

Молярная масса хитозана определена вискозиметрическим методом с расчетом по уравнению Марка – Куна – Хаувинка [7]. Характеристическая вязкость образца, измеренная при температуре 25 °С в уксуснокислом буферном растворе (0,33 М CH₃COOH + 0,3 М NaCl), составила $[\eta] = 105,10 \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует $M_{\eta} = 30000 \text{ а.е.м.}$

Молярная масса ПЭПА определена расчетным методом с использованием гидродинамического инварианта Цветкова – Кленина, диффузии и вязкости. Характеристическая вязкость ПЭПА, измеренная при температуре 25 °С в 0,1 М NaCl составила $[\eta] = 5,20 \pm 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует $M_{D\eta} = 5000 \text{ а.е.м.}$ Количественное определение элементного состава образцов проводили методом «сухого» сжигания с последующим хроматографическим разделением продуктов пиролиза в колонке, заполненной пораксом Q и фиксацией элементов детектором по теплопровод-

Таблица 1

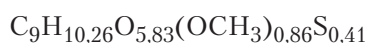
Элементный и функциональный состав исследуемых образцов (в % к а. с. в.)

Образец	ММ _{ПЭ} а.е.м.	C±Δ	H±Δ	S±Δ	N±Δ	-SO ₃ H	-OCH ₃
ЛСNa	24000	46,60±2,3	5,07±0,05	6,20±0,3	–	13,40	10,50±0,4
ХТ	30000	34,79±2,05	3,47±0,15	–	6,46±0,03	–	–
ПЭПА	5000	50,66±	11,44±	–	29,20±	–	–
СПЭК ЛСNa-ПЭПА	-	32,86±	1,50±	8,20±	2,70±	–	–
СПЭК ЛСNa-ХТ	-	38,71±2,21	1,99±0,03	5,16±0,2	1,45±0,12	–	–

ности на С, Н, N-анализаторе фирмы «Hewlett Packard» модель 185. За окончательный результат принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, при этом расхождение между параллельными определениями не превышало $\pm 10\%$ при достоверной вероятности 95% (табл. 1).

Определение содержания серы и метоксильных групп в ЛСNa проводили по стандартным методикам согласно [10].

На основании данных элементного и функционального анализа ЛСNa рассчитана его полуэмпирическая формула



и условная молярная масса эквивалента $M_{эkv}$, которая составила 613 а.е.м. , учитывая, что $M_{эkv}$ ЛСNa содержит один атом серы. Условную молярную массу эквивалента для ЛСNa и ПЭПА определили вторым способом - титрованием водных растворов ЛСН и ПЭПА различных концентраций $0,1 \text{ M NaOH}$ ($0,1 \text{ M HCl}$), соответственно, на рН-метре 211 («Hanna instruments») с комбинированным стеклянным электродом HI 1131B в качестве измерительного. По результатам титрования строили графики зависимостей $pH = f(V)$ и определяли точки эквивалентности. Расчет вели по формуле:

$$M_{эkv} = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot c}, [5] \quad (2)$$

где: a - навеска ЛСК (ПЭПА), г
 b - расход $0,1 \text{ M NaOH}$ ($0,1 \text{ M. HCl}$), мл
 c - концентрация раствора ПЭ, моль-эkv /л
 1000 – коэффициент пересчета.

Условная молярная масса эквивалента для ЛСNa, и ПЭПА составила $635,8$ и $75,7$, соот-

ветственно. Хитозан – линейный полимер, молярная масса элементарного звена хитозана составляет 163 а.е.м.

Границы областей фазового разделения в водно-солевых растворах смесей полимерных компонентов определяли турбодиметрическим титрованием НПЭК различного состава раствором хлорида натрия ($C=4$ моль/л, марки «хч»).

Реакционные смеси готовили смешением водных растворов ЛСNa и ХТ (ЛСNa и ПЭПА) в различных мольных соотношениях. Образующиеся осадки отфильтровывали на фильтре «синяя лента», а для супернатантов определяли оптическую плотность на КФК-3 в видимой области спектра ($\lambda=470$ нм). Далее, используя концентрационную зависимость, рассчитывали содержание ЛСNa в комплексах. Водорастворимые комплексы получали титрованием разбавленного раствора ЛСNa раствором ПЭПА (ХТ), при этом образуются прозрачные растворы. Расчет состава ПЭК (φ), степени связывания ЛСNa в комплекс (θ), состава реакционной смеси (Z) и мольной доли ПЭПА (ХТ) в реакционной смеси (НПЭПА (ХТ)) проводили по формулам (3–6):

$$\theta = \frac{C_{ЛСNa}^K}{C_{ЛСNa}^{CM}} \approx \frac{\varphi}{Z} \quad (3)$$

$$Z = \frac{C_{ПЭПА}^{CM}}{C_{ЛСNa}^{CM}} \quad (4)$$

$$\varphi = \frac{C_{ПЭПА}^K}{C_{ЛСNa}^K} \quad (5)$$

$$N_{ПЭПА} = \frac{C_{ПЭПА}^{CM}}{C_{ПЭПА}^{CM} + C_{ЛСNa}^{CM}} \quad (6)$$



где: C^K и C^{CM} - мольные концентрации компонентов в комплексе и в смеси соответственно. Для нерастворимого комплекса $\varphi \sim 1$ - стехиометрический комплекс, а для растворимого $\varphi < 1$ - нестехиометрический комплекс.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие между противоположно заряженными ПЭ в водной среде приводит к самопроизвольному образованию ПЭК и имеет кооперативный характер [1-3]. Макромолекулы ПЭ в таких комплексах удерживаются кооперативной системой ионных, водородных связей, а также силами Ван-дер-Ваальса, возникающими между отдельными звеньями макромолекул.

Известно, что образование ПЭК обусловлено полимерной природой взаимодействующих компонентов. Установлено существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. В работах [11, 12] показано, что верхняя критическая длина макроцепей имеет кинетическую природу, а нижняя термодинамическую.

Растворимость НПЭК определяется балансом между отрицательно заряженными несвязанными сульфогруппами ЛСNa, выступающего в роли лиофилизующего компонента (т.е. поддерживающего частицу комплекса в растворе), и образовавшимися солевыми связями ЛСNa с ХТ (ПЭПА). Особенность физико-химических свойств полиэлектролитных комплексов, образующихся с участием олигомерных фракций лигносульфонатов, может быть объяснена тем, что свойства низкомолекулярных лигносульфонатов приближаются к свойствам линейных ПЭ, а форма их макромолекул приближается к стержнеобразной. Низкомолекулярные лигносульфонаты, в отличие от высокомолекулярных, при взаимодействии с полимерными основаниями ведут себя аналогично синтетическим олигомерам [6, 13]. Чем короче полианион, тем большее количество его цепей требуется, чтобы обеспечить избыток отрицательных зарядов, необходимых для перевода комплекса в растворимое состояние, и тем значительнее энтропийные потери из-за уменьшения общего числа частиц в растворе [14]. При переходе к олигомерным ЛСNa ($M_w < 10000$ а.е.м.) это энтропийно невыгодное снижение общего числа полимерных частиц в растворе стано-

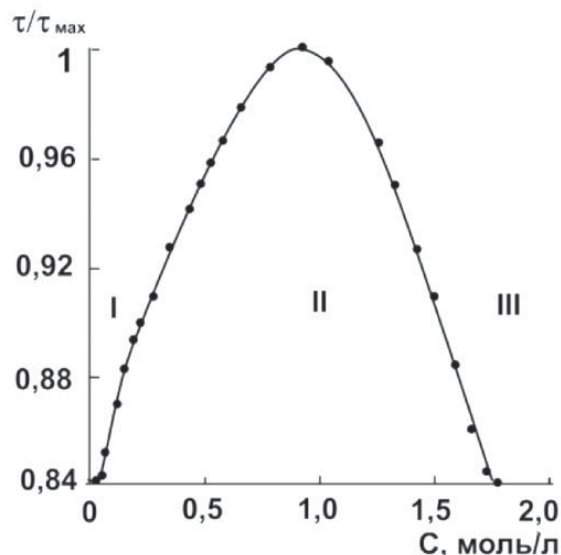


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования НПЭК при $Z = 0,005$ моль/моль, $M_{w, \text{ЛСNa}} = 24000$ а.е.м., $C_{\text{NaCl}} = 4$ моль/л.

вится существенным, что должно препятствовать образованию как растворимого, так и нерастворимого комплекса при взаимодействии с олигомерным ПЭПА. Для системы ЛСNa–ХТ низкомолекулярные лигносульфонаты образуют с хитозаном только нерастворимые комплексы.

Известно, что электростатические взаимодействия противоположно заряженных ПЭ эффективно экранируются введением в раствор избытка низкомолекулярной соли, следовательно, повышение, например, концентрации NaCl должно сопровождаться разрушением интерполимерных солевых связей [15].

В нашем случае стабильность комплексов ЛСNa–ХТ оценивали по их устойчивости в растворах хлорида натрия. Турбидиметрическое титрование растворов НПЭК проводили концентрированным раствором хлорида натрия. Границы фазового разделения системы в точке помутнения и в точке, соответствующей полному исчезновению мутности, определяли спектрофотометрически. Зависимость относительной мутности τ/τ_{\max} от концентрации соли представлена на рис. 1. Значение τ/τ_{\max} определяли по отношению оптической плотности раствора к максимальной оптической плотности, полученной при титровании.

В области I повышение ионной силы раствора не сопровождается изменением фазового состояния, система остается гомогенной, т.е. образуются только НПЭК. При достижении некоторого значения ионной силы раствора ($\sim 0,06$ моль/л) наблюдается рост мутности системы, свидетельствующий о разделении раствора на фазы (область II), а при концен-

трации соли, равной ~ 1 моль/л, отмечается максимум. Это свидетельствует о том, что в системе наряду с НПЭК начинают образовываться нерастворимые стехиометрические ПЭК.

Дальнейшее увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению мутности системы, и при концентрации соли 1,8 моль/л система вновь становится гомогенной, что свидетельствует о разрушении стехиометрического комплекса. С увеличением доли вводимого в систему блокирующего ПЭ исчезает начальный участок на кривой турбидиметрического титрования НПЭК, характеризующий устойчивость водорастворимого комплекса к действию соли. Таким образом, фазовые превращения в водно-солевых растворах НПЭК неразрывно связаны с процессами ассоциации и диссоциации и приводят к образованию надмолекулярных структур – ассоциатов, составленных из индивидуальных макромолекул НПЭК.

В ряде работ отмечается, что гетерогенная область ПЭК расширяется при введении низкомолекулярного электролита, причем тем эффективнее, чем короче лиофилизующий ПЭ относительно блокирующего [12], а основной причиной разделения фаз является эффективное петлеобразование лиофилизующего полииона при добавлении соли [16, 17]. Такие представления сформулированы, в основном, при изучении комплексообразования регулярных линейных ПЭ синтетического и природного происхождения. Объектами исследования нашей работы являются биополиэлектролиты, макромолекулы которых имеют сложное строение. В частности, лигносульфонаты представляют

Ключевые слова:

соленость воды, полиэлектролиты, полиэлектролитные комплексы, лигносульфонаты, хитозан, полиэтиленполиамин, фазовые переходы

собой полифункциональные, нерегулярные, разветвленные полимеры ароматической природы. Рассчитанная условная степень полимеризации (39) лигносульфоната натрия ($MM_{\text{ЛСNa}} = 24000 \text{ а.е.м.}$) значительно меньше степени полимеризации линейного ПЭ хитозана (184). Полученные нами экспериментальные данные (рис. 2) хорошо согласуются с литературными. Чем выше концентрация соли, тем при меньшей доле ХТ в реакционной смеси наблюдается фазовое разделение изучаемой системы, т.е. гетерогенная область существования поликомплекса расширяется.

Для более полного анализа полученных экспериментальных данных систему ЛСNa–ХТ (ПЭПА) более корректно рассмотреть не только с точки зрения теории интерполимерных взаимодействий, но и с позиций теории агрегативной устойчивости коллоидных систем, поскольку каждый теоретический подход содержит те или иные допущения и приближения. Устойчивость коллоидных систем определяется не только наличием электростатических сил отталкивания, но и другими факторами, основным из которых является гидратация частиц, т.е. образование на их поверхности оболочек из молекул дисперсионной среды. Для лигносульфонатов [18] характерна невысокая степень гидратации (сольватная оболочка ЛСNa образуется не только из молекул или ионов растворителя, но и из низкомолекулярной фракции самого ЛСNa), а растворение макромолекул ЛСNa в воде обусловлено наличием высокой доли гидрофильных сульфогрупп. Макромолекулы ЛСNa в результате межмолекулярных взаимодействий образуют в водной среде ассоциаты [19]. Переход от водных к водно-солевым растворам приводит к экранированию свободных зарядов на макромолекулах ЛСNa, вследствие чего сольватационные эффекты оказывают существенное влияние на процесс связывания ЛСNa и ХТ. Образование двойного электрического слоя на молекуле ЛСNa в растворе, содержащем низкомолекулярную соль, вызывает отталкивание одноименно заряженных молекул и препятствует их ассоциации. Добавка простой соли приводит к уменьшению, но не полностью компенсирует межмолекулярные взаимодействия [20]. Макромолекулы ХТ кроме аминогрупп содержат еще и реакционноспособные более гидрофильные гидроксильные группы. При добавлении ХТ к водно-солевому раствору ЛСNa (рис. 6) происходит разрушение гидратной оболочки ХТ, что позволяет коллоидным частицам сближаться на расстояние, при котором энергия их взаимного притяжения превышает

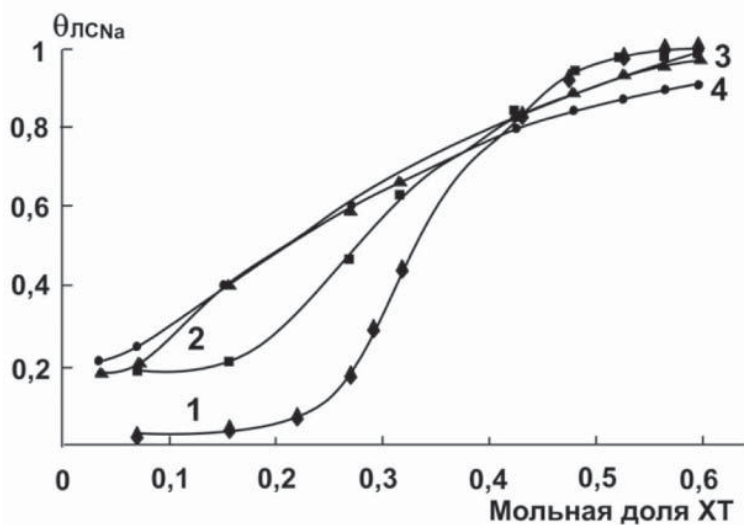


Рис. 2. Зависимость степени связывания ЛСNa ($MM_{\text{ЛСNa}} = 24000 \text{ а.е.м.}$) в комплекс от мольной доли ХТ в реакционной смеси при различной концентрации NaCl: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0 моль/л.

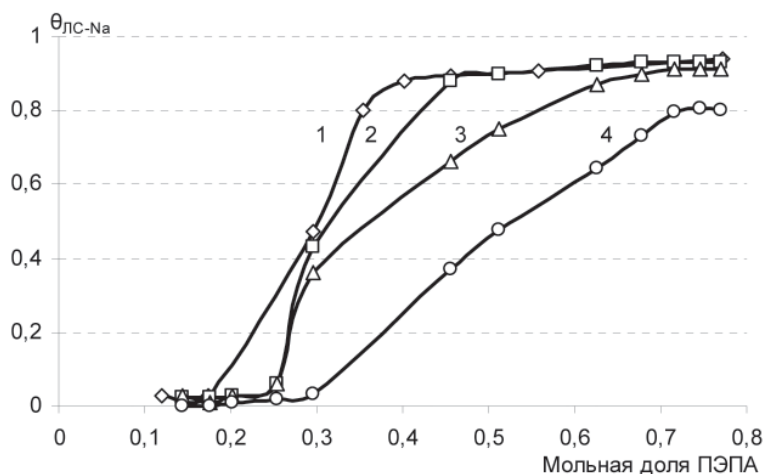


Рис. 3. Зависимость степени связывания ЛСNa в комплекс от мольной доли ПЭПА в реакционной смеси при различной концентрации NaCl: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0 моль/л.

ет энергию теплового (броуновского) движения. В результате электростатического связывания сульфогрупп ЛСNa и аминогрупп ХТ общий заряд частиц поликомплекса уменьшается.

При добавлении ПЭПА к водно-солевому раствору ЛСNa (рис. 3) происходит разрушение гидратной оболочки ПЭПА, вследствие чего происходит его депротонирование. Таким образом, чтобы подавить конкурирующее влияние NaCl и достичь фазового разделения при комплексообразовании ЛСNa и ПЭПА, необходимо ввести большее количество протонированного ПЭПА. Следует отметить, что при увеличении концентрации NaCl область значений θ , в которой существует растворимый ПЭК, расширяется. Для системы ЛСNa–ПЭПА границы фазового разделения системы смещены вправо, т.е. чем выше ионная сила раствора, тем при большей доле протонированного ПЭПА в реакционной смеси происходит фазовое разделение изучаемой системы.

При этом образующиеся интерполимерные комплексы похожи на мицеллы «классических» ионных поверхностно активных веществ и имеют слоистое строение [21]. Макромолекула НПЭК содержит ядро [ЛСNa – ХТ (ПЭПА)], т.е. слой нерастворимого ПЭК и внешний лиофилизующий слой (корону) из заряженных фрагментов избыточного полиэлектролита (ЛСNa), который обеспечивает растворимость комплексной частицы. Ядро коллоидной частицы имеет значительный заряд и притягивает из раствора противоположно заряженные ионы (противоионы). Для рассматриваемой системы это ионы Na^+ , которые образуют плотный адсорбционный слой и более удаленный

от ядра диффузный слой. Противоионы адсорбционного слоя вместе с ядром образуют единую структуру относительно постоянного состава – коллоидную частицу. В свежеприготовленных осадках коллоидные частицы соединены в более крупные агрегаты через прослойки двойного электрического слоя. Такая модель представляется наиболее вероятной, поскольку удовлетворяет как требованиям кооперативной стабилизации ПЭК (образование достаточно протяжных последовательностей солевых связей между звеньями ПЭ), так и требованиям стабилизации коллоидных частиц в водных растворах (минимизация площади гидрофильной поверхности и образование внешнего лиофилизующего слоя) [21].

Такое поведение изучаемой системы указывает на то, что низкомолекулярный электролит слабо экранирует электростатические взаимодействия в системе ЛСNa – ХТ, что может быть обусловлено спецификой структуры, неоднородным распределением заряда и высокой жесткостью цепей лигносульфоната и хитозана [19, 22, 23]. Тем не менее, комплекс остается стабильным в широком интервале изменения ионной силы раствора вплоть до концентрации 1 моль/л. Очевидно, что существенный вклад в формирование комплекса вносят устойчивые в условиях эксперимента к действию соли водородные связи и гидрофобные взаимодействия.

Другим фактором, контролирующим фазовое равновесие в системах ЛСNa – ХТ (ПЭПА) служит изменение кислотности среды. Для оценки влияния низкомолекулярной соли на процессы формирования ПЭК нами были определены величины $\text{pH}_{\text{кр}}$ (точка перегиба



на зависимости $\theta = f(\text{pH})$ в системе ЛСNa – ХТ с различным значением ионной силы. Добавление NaCl (рис. 4) в рассматриваемую систему сдвигает критические величины pH в область больших значений, т.е. присутствие соли способствует усилению комплексообразующей способности полимерных компонентов при данных условиях. Усиление комплексообразования при введении низкомолекулярной соли также отмечено в работах [24, 25]. Расширение области pH устойчивости комплекса можно объяснить и усилением действия водородных связей.

Поликомплексы ЛСNa – ХТ, формируемые в кислых средах, имеют компактную структуру и увеличение ионной силы раствора способствует их стабилизации из-за ухудшения термодинамического качества растворителя. В таком растворителе силы притяжения между сегментами полимерной цепи могут преодолеть силы отталкивания, связанные с исключенным объемом, что приводит к фазовому разделению изучаемой системы.

Добавление NaCl (рис. 5) в систему ЛСNa – ПЭПА сдвигает критические величины pH в область меньших значений, приводит к снижению степени связывания ЛСNa в комплекс, таким образом, присутствие низкомолекулярной соли снижает комплексообразующую способность полимерных компонентов в данной системе и фактически нарушает структуру комплекса. При введении в изучаемую систему 1 моль/л хлорида натрия полученные супернатанты оказались очень мутными, что практически исключило возможность контроля изменения степени связывания ЛСNa в комплекс.

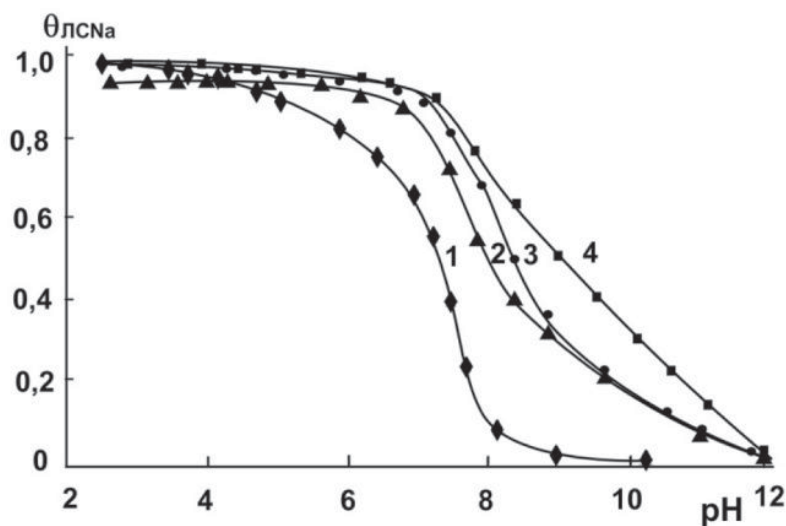


Рис. 4. Зависимость степени связывания ЛСNa ($\text{MM}_{\text{ЛСNa}} = 24000 \text{ а.е.м.}$) в комплекс эквимольного состава от pH в присутствии NaCl различной концентрации: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1 моль/л.

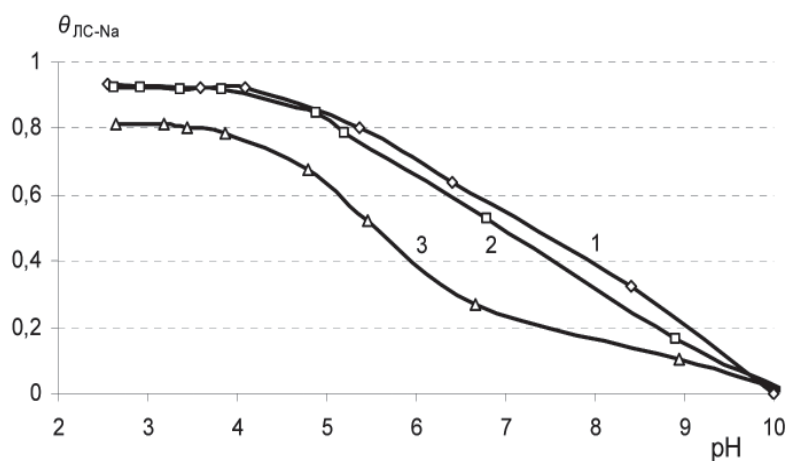


Рис. 5. Зависимость степени связывания ЛСNa в комплекс эквимольного состава от pH в присутствии NaCl различной концентрации: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5 моль/л.

Заключение

Изучены фазовые переходы в водных и водно-солевых растворах полиэлектролитных комплексов – продуктов реакции между ЛСNa и ХТ (ПЭПА). Отмечена высокая чувствительность ПЭК ЛСNa–ХТ (ПЭПА) к изменению ионной силы раствора и pH. Силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и взаимодействие ионов противоположного знака являются силами притяжения и обуславливают фазовые переходы при образовании ПЭК. В зависимости от мольного соотношения противоположно заряженных полиионов и pH в системе возможно образование гидрофильных интерполимерных ассоциатов или компактных поликомплексов. Отмечено влияние молярной массы ЛСNa на формирование ПЭК. При комплексообразовании олигомерных фракций ЛСNa в системе ЛСNa–ПЭПА ПЭК не образуются, а в системе ЛСNa–ХТ образуются только нерастворимые комплексы.

Литература

- Смирнов А.Н. Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды / А.Н. Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев, И.М. Лебедев, В.В. Гончарук и др. // Химия и технология воды. Киев: Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины. 2005. Т. 27. №. 2, С. 111-135.
- Фридрихсберг Д.А.. Курс коллоидной химии. Ленинград «Химия». 1984. 368 с.
- Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. М.: Высшая школа. 2004. 445 с.
- Лазарева Е.В. Транспорт органического вещества и глинистых минералов в эстуари-

- ях арктических морей (эксперимент и натурные наблюдения / Е.В. Лазарева, Е.А. Романкевич // *Океанология*. 2009. Т. 49. № 1. С. 53-60.
5. Рафиков С.Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений / С.Р. Рафиков, С.А. Павлова, И.И. Твердохлебова М.: Изд-во Академии наук ССР. 1963. 335 с.
6. Иин Г.И. Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины / Г.И. Иин, А. Резанович, Д.В. Горинг // *Химия и биохимия лигнина. Целлюлозы и гемицеллюлоз*. Под ред. Цыпкиной. М. 1969. С. 158–159.
7. Афанасьев Н.И. Структура и физикохимические свойства лигносульфонатов / Н.И. Афанасьев, С.Е. Тельтевская, Н.А. Макаревич, Л.Н. Парфенова. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 162 с.
8. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 268 с.
9. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. Учебное пособие Л.: ЛТА. 1987. 76 с.
10. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне. 1987. 230 с.
11. Бектуров Е.А. Интерполимерные комплексы / Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
12. Изумрудов В.А. Определяющее влияние лиофилизующего полииона на фазовые разделения в растворах полиэлектролитных комплексов / В.А. Изумрудов, А.В. Сыбачин // *Высокомолекулярные соединения*, А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1849–1857.
13. Шульга Г.М. Кооперативные межмолекулярные реакции с участием лигносульфонатов / Г.М. Шульга, Р.И. Калюжная, Л.Н. Можейко, Ф.В. Рекнер, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // *Высокомолекулярные соединения*. 1982. Т. 24, № 7. С. 1516–1522.
14. Волкова И.Ф. Водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы хитозана и полистиролсульфонатного аниона / И.Ф. Волкова, М.Ю. Горшкова, В.А. Изумрудов // *Высокомолекулярные соединения*. А. 2008. Т. 50, № 9. С. 1648–1655.
15. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
16. Изумрудов В.А. Необычное поведение солевых растворов полиэлектролитных комплексов, содержащих блокирующие олигомеры / В.А. Изумрудов, В.В. Парашук, А.В. Сыбачин // *Высокомолекулярные соединения*. Б. 2006. Т. 48, № 3. С. 554–556.
17. Рогачева В.Б. Особенности фазовых превращений в водно-солевых растворах нестехиометричных полиэлектролитных комплексов / В.Б. Рогачева, С.В. Рыжиков, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // *Высокомолекулярные соединения*. 1984. Т. 26, № 8. С. 1671–1680.
18. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков 3-е изд. испр. доп. М.: Лесная промышленность, 1983. 200 с.
19. Афанасьев Н.И. Структура макромолекул в растворах, на границах раздела фаз и поверхностно-активные свойства лигносульфонатов. Дисс... докт. хим. наук. СПб.: ЛТА, 1996. 302 с.



20. Афанасьев Н.И. Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов / Н.И. Афанасьев, В.А. Носкин, С.Д. Форофонтова, О.В. Дятлова // Химия древесины, 1991. № 6. С. 71–72.

21. Челушкин П.С. Интерполиэлектролитные комплексы катионного амфифильного диблок-сополимера и противоположно заряженного линейного полианиона / П.С. Челушкин, Е.А. Лысенко, Т.К. Бронич, А. Eisenberg, А.В. Кабанов, В.А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46, № 5. С. 799–806.

22. Погодина Н.В. Конформационные характеристики молекул хитозана по данным диффузионно–седиментационного анализа и вискозиметрии / Н.В. Погодина, Г.М. Павлов, С.В. Бушин, А.Б. Мельников, Е.Б. Лысенко, Л.А. Нудьга, В.Н. Маршева, Г.Н. Марченко, В.Н. Цветков // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28, № 2. С. 232 – 238.

23. Макаревич Н.А. Гидродинамические, молекулярные и конформационные характе-



ристики лигносульфонатов, хитозана, полиэтиленполиамина / Н.А. Макаревич, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, О.С. Бровко, Н.И. Афанасьев, А.В. Фесенко // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2010. № 1. С. 35–40.

24. Нуркеева З.С. Интерполимерные комплексы полимеров виниловых эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе / З.С. Нуркеева, Г.А. Мун, В.В. Хуторянский // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т. 43, № 5. С. 925–935.

25. Мун Г.А. Влияние рН и ионной силы на комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксиэтилцеллюлозой в водных растворах / Г.А. Мун, З.С. Нуркеева, В.В. Хуторянский, А.В. Дуболазов // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т. 45, № 12. С. 2091–2095.



N.A.Makarevich, I.A.Palamarchuk, T.A.Boytsova, O.S. Brovko

INFLUENCING OF SALTINESS OF WATER ON FORMATION WATERINSOLUBLE AND WATERSOLUBLE POLYELECTROLYTE COMPLEXES

Phase changes in aqueous and water-salt solutions of polyelectrolyte complexes (PEC) - resultants of reaction between sodium lignosulphonates (LSNa) and chitosan (Ch), LSNa and polyethylenpolyamine (PEPA) have been investigated. High responsiveness of LSNa-Ch (PEPA) to

change of ionic strength of solution and pH was scored. Influencing of molecular mass LSNa on formation of PEC is installed. During complex formation of oligomeric fractions LSNa in the system LSNa-PEPA, polyelectrolyte complexes are not being formed, in acid solutions sodium

chloride adding prevents complex formation.

Key words: water saltiness, polyelectrolytes, polyelectrolyte complexes, lignosulphonates, chitosan, polyethylenpolyamine, phase changes

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ микрофотографический СПОСОБ **ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ** В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ

Описывается мультисенсорный анализатор жидкостей, в основе работы которого лежит микрофотографический способ регистрации набухания нескольких гранул полимеров ионогенного и неионогенного типа, помещенных в водные или водно-спиртовые растворы. В анализе многомерных данных, полученных в виде нескольких электронных изображений гранул, в качестве обобщенного аналитического показателя использовали площадь и периметр лепестковых диаграмм, построенных в табличном процессоре Microsoft Excel. Прибор предназначен для диагностики водных и водно-спиртовых растворов, для качественного и количественного анализа жидких водосодержащих сред.



Введение

На степень набухания полимерных материалов в растворах может оказывать влияние несколько факторов. Например, для ионитов это поперечная связанность, емкость ионита, ассоциация образующихся ионных пар в ионите, заряд и природа противоиона, размер противоионов в гидратированном состоянии и т.д. Неионогенные полимеры при взаимодействии с растворами также способны к набуханию [1-3]. Для аналитической химии важным является то, что одним из факторов, влияющих на объемные эффекты, наблюдаемые при взаимодействии полимеров с растворами веществ, является химическая природа и (или) концентрация растворенных в нем веществ. Если величина объемных эффектов может зависеть от химической природы полимера и растворенного вещества, а также от его концентрации, то объемные эффекты можно использовать как аналитический сигнал. Эта идея была реализована в оптической мультисенсорной системе, в основу которой положен метод цифровой микрофотографии объема набухающей гранулы.

И.Г. Кудухова*,
аспирант кафедры
физики и химии,
Воронежский
государственный
архитектурно-
строительный
университет

Л.В. Рудакова,
кандидат химических
наук, доцент кафедры
фармацевтической
химии, Воронежская
государственная
медицинская
академия

Надежность получаемой таким способом аналитической информации обеспечивается использованием набора сорбентов различной селективности, выполняющих роль датчиков мультисенсорной системы. Предварительная апробация предложенной оптической мультисенсорной системы отражена в материалах конференций [4, 5].

Целью данной работы являлась оценка возможности использования микрофотографической мультисенсорной системы и обобщенных показателей в виде лепестковых диаграмм для анализа содержания воды в водно-спиртовых смесях.

Материалы и методы исследования

На *рис. 1* представлен прототип мультисенсорного оптического прибора. Для анализа водно-этанольных систем в качестве чувствительных элементов были использованы сферические гранулы катионита сильнокислотного С 120 Е, анионита высокоосновного АВ-17, полиакриламида

* Адрес для корреспонденции: rudakov@vgasu.vrn.ru

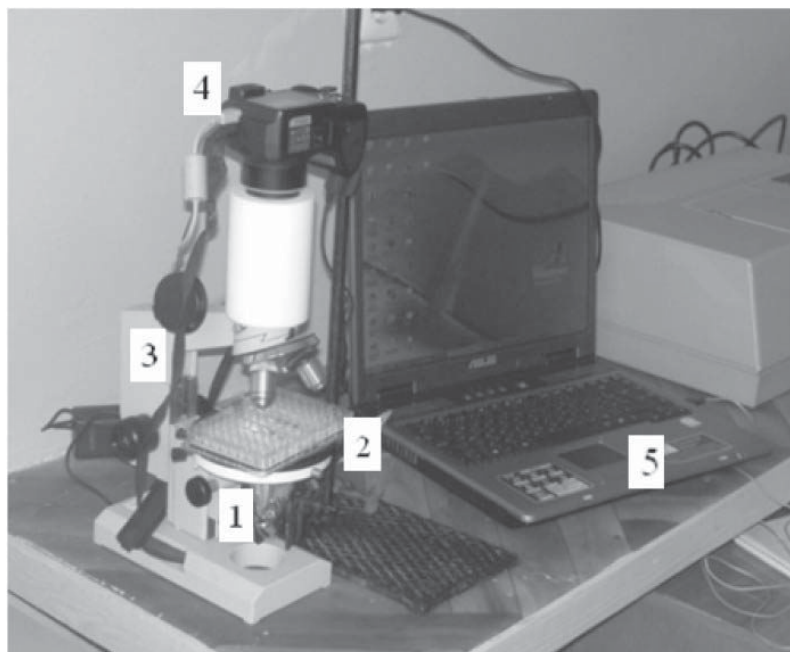


Рис. 1. Прибор для микрофотографических измерений: 1 - источник света (светодиод); 2 – планшет с гранулами; 3 – микроскоп; 4 – цифровая фотокамера (ЦФК); 5 – персональный компьютер.

Таблица 1

Объемные эффекты гранул из ионогенных и неионогенных полимеров в воде

Марка	Тип полимера	Время установления максимального набухания в воде, мин	Максимальное относительное набухание гранул в воде
АВ 17 СГ	анионит сильноосновный	1	1,02
С 120 Е	катионит сильнокислотный	5	1,05
ПАА 3 % сшивки	неионогенный	10	3,48
ПВС 20 % сшивки	неионогенный	9,5	4,05
ВП 1 Ап	анионит сильноосновный	5	1,40
ВП 14 К	амфолит	2	1,43
WOFATIT EA 60	анионит сильноосновный	1	1,40
WOFATIT ES tech	анионит сильноосновный	1	1,66

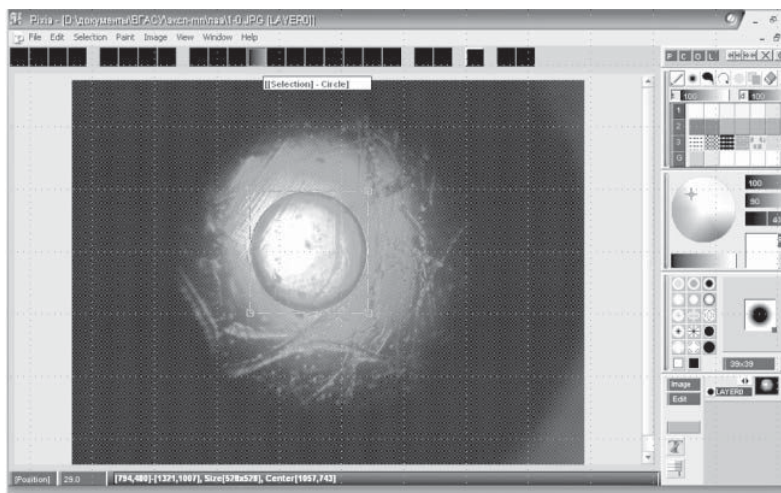


Рис. 2. Рабочее окно программы Pixa с электронным изображением набухшей гранулы АВ 17 СГ.

ПАА (3 % сшивки), поливинилового спирта ПВС (20 % сшивки), анионита сильноосновного ВП Ап, амфолита ВП 14 К, анионита сильноосновного WOFATIT EA 60 и анионита сильноосновного WOFATIT ES tech (табл. 1).

Гранулы, доведенные до равновесного объема в ректифицированном спирте (органическом растворителе), помещали в термостатируемые при 25 °С ячейки пластикового планшета и заливали водными растворами этанола различной концентрации. Для изучения набухания применяли гранулы размером 0,50-0,75 мм формы, близкой к сферической (по данным измерений на лазерном дифрактометре Fritsch Analysette 22 Nano-Tech Combi). При достижении в растворе аналита объема гранулы, близкого к равновесному (не более 10-12 мин), производили регистрацию изображения гранул полимеров цифровым фотоаппаратом Nikon D300. Геометрические размеры гранул определяли с применением программы Pixa, ver. 4.70e [6, 7]. На рис. 2 представлен пример скриншота рабочего окна программы Pixa с электронным изображением набухшей гранулы. Программа позволяет анализировать геомет-

рические размеры как сферических, так и эллипсоидных частиц.

Для интерпретации сигналов, получаемых от чувствительных элементов мультисенсорной системы, использовали абсолютные значения относительного изменения объема гранул:

$$lh = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (1)$$

где: V_0 – объем гранулы в ректифицированном спирте, V – объем гранулы в анализируемом растворе. Это позволяет устранить разнонаправленность векторов изменения объема при положительном и отрицательном набухании.

Результаты и их обсуждение

В ходе эксперимента были определены эффекты набухания для 8 гранул различных сорбентов. Проблема визуализации и интерпретации многомерных данных при использовании системы из нескольких сорбентов была решена простым и наглядным способом – применением лепестковых диаграмм ЛДп (графиков, пост-

О.Б. Рудаков,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

В.М. Назаров,
кандидат технических наук, доцент кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

роенных в полярных координатах), где n – количество осей в полярных координатах. Оси диаграммы, построенной в оболочке MS Excel или Mathcad, отражают абсолютные значения α для частиц, использованных в качестве чувствительных элементов.

На рис. 3 представлены ЛД8 для разных концентраций водных растворов этанола (30, 60, 80, 95 и 100 об. % воды), выполненные в программе MS Excel.

Зависимость относительного изменения объемов гранул от концентрации для каждого отдельного сорбента в принципе может быть использована для построения градуировочных кривых, однако для снижения погрешности анализа и решения вопроса идентификации водно-спиртовых смесей необходим обобщенный показатель, учитывающий поведение всех сорбентов в анализируемых растворах. В качестве такового нами предложено использовать зависимости площади и периметра ЛДп от концентрации воды в растворах (рис. 4). Здесь точками представлены данные, рассчитанные по экспериментальным значениям, а сплошной линией – аппроксимирующие кривые, описываемые степенной функцией вида:

$$y = ax^b, \quad (2)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты. Степень аппроксимации R^2 в обоих случаях составляла не менее 0,99. В табл. 2 приведены значения найденных эмпирических коэффициентов градуировочных кривых для системы вода – этанол (100-4 об. % воды) и R^2 . Алгоритм построения градуировочных кривых разработан в оболочке Mathcad 14. Площади и периметры рассчитывали по уравнениям (3) и (4):

$$S_j = \sum_{n=1}^c \left(\frac{1}{2} \alpha_{j,n} \cdot \alpha_{j,n+1} \cdot \sin \Delta\varphi \right), \quad (3)$$

$$P_j = \sum_{n=1}^c \sqrt{(\alpha_{j,n})^2 + (\alpha_{j,n+1})^2 - 2 \cdot \alpha_{j,n} \cdot \alpha_{j,n+1} \cdot \cos \Delta\varphi} \quad (4)$$

где j – индекс сорбента, n – индекс концентрации, а $\Delta\varphi$ – углы между соседними радиусами на лепестковой диаграмме.

Для количественных характеристик геометрической формы ЛД нами предложено использовать такие параметры, как фрактальность D и отношение квадратного корня площади диаграммы к ее периметру (табл. 3).

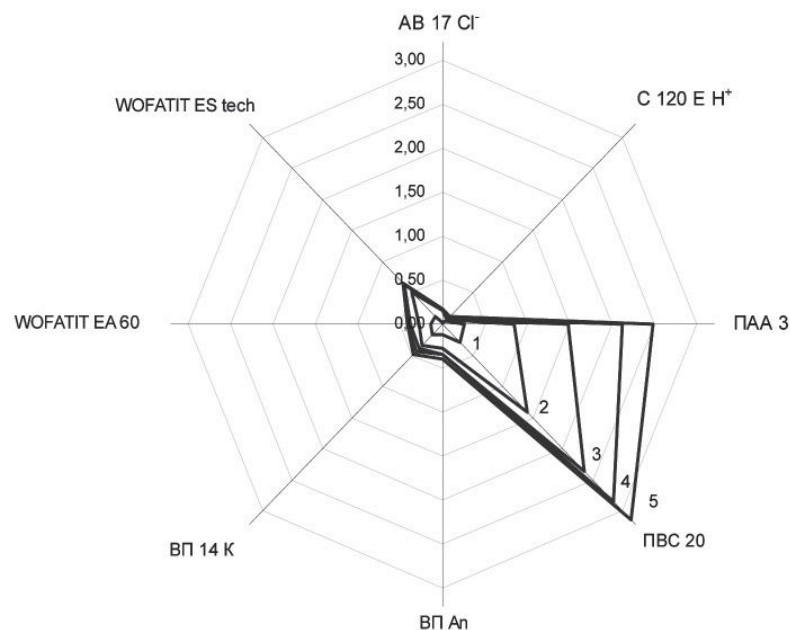
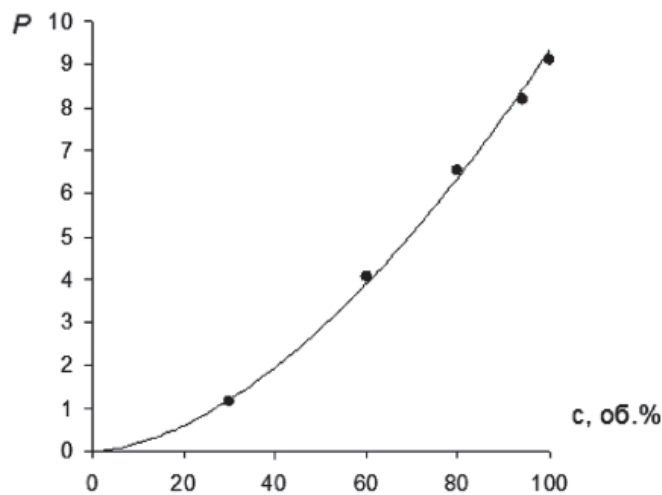
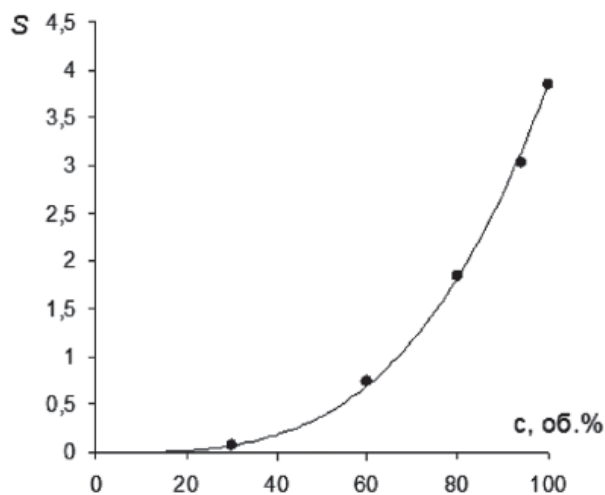


Рис. 3. Лепестковая диаграмма для различных концентраций водных растворов этанола: 1 – 30; 2 – 60; 3 – 80; 4 – 95; 5 – 100 % об. воды.

Таблица 2

Значения эмпирических коэффициентов a , b уравнения (2) и степени аппроксимации градуировочных кривых для системы вода – этанол

Площадь ЛД ₈			Периметр ЛД ₈		
a	b	R^2	a	b	R^2
$(1,61 \pm 0,77) \times 10^{-6}$	$3,19 \pm 0,10$	0,9992	$(5,89 \pm 1,51) \times 10^{-3}$	$1,59 \pm 0,06$	0,9988



а)

б)

Рис. 4. Градуировочные зависимости параметров диаграммы от концентрации воды в водных растворах этанола: а) площадь, б) периметр диаграммы.

Эти величины в меньшей степени изменяются при разбавлении водно-спиртового раствора, но зависят от природы органического растворителя (ср. рис. 3 и 5) и природы растворенных компонентов и их концентрации [4-7]. Так, если величина отношения $(S^{0,5})/P$ для водно-спиртовых смесей варьирует при изменении концентрации воды в диапазоне 0,21-0,25, а фрактальности $D=1,30-1,69$, то для водно-ацетонитрильных смесей $(S^{0,5})/P=0,31-0,35$, а $D=1,47-1,77$. Мультисенсорные микрофотографические измерения, выполненные в данной работе, а также измерения в работах [4-7] для водно-спиртовых растворов растительных экстрактов БАВ

(настоек валерианы, боярышника, календулы, полыни, пустырника и эвкалипта), спиртовых растворов органических кислот (борной и салициловой) с меньшим числом гранул (5-7) показывают, что геометрия лепестковых диаграмм может служить обобщенным идентификационным признаком.

Заключение

На примере водно-спиртовых растворов показано, что микрофотографические измерения объемных эффектов сферических гранул полимерных материалов могут служить количественным аналитическим сигналом как с применением единичных гранул, так и в виде мультисенсорной системы, состоящей из нескольких гранул (5-8). Результаты выполненных исследований позволяют заключить, что существует принципиальная возможность использования такой оптической мультисенсорной системы, основанной на анализе электронного изображения набухающих гранул, полученных с помощью цифровой микрофотографии, и обобщенных показателей в виде лепестковых диаграмм, построенных в оболочке электронных таблиц Microsoft Excel, для качественного и количественного тестирования растворов аналитов, в частности водно-спиртовых, на содержание воды.

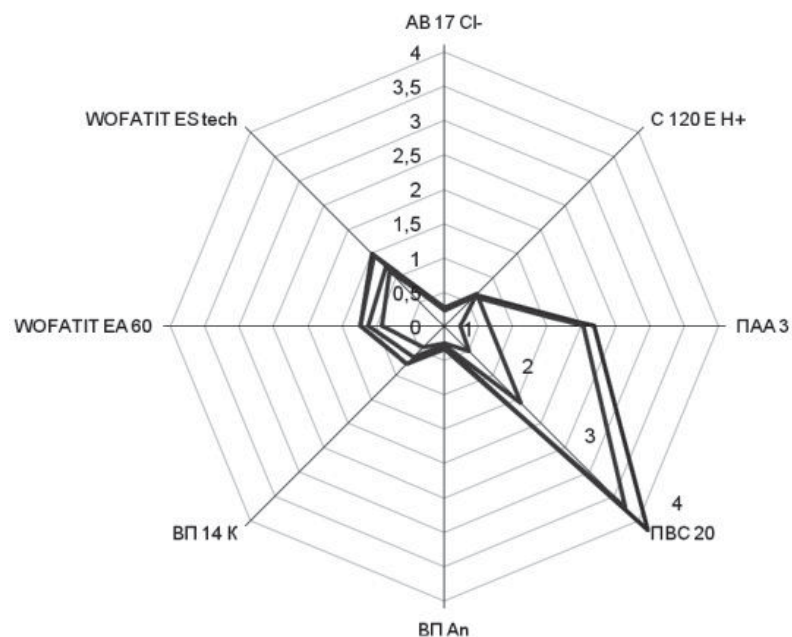


Рис. 5. Лепестковые диаграммы для различных концентраций водных растворов ацетонитрила: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100 % об. воды.

Литература

1. Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии. 1995. № 5. С. 505-524.
2. Ферапонтов Н.Б. Определение природы и концентрации растворенных веществ мето-

дом набухающей гранулы / Н.Б. Ферапонтов, С.С. Ковалева, Ф.Ф. Рубин // Журн. аналитич. химии. 2007. Т. 62. № 10. С.1028-1033.

3. Байдичева О.В. Применение гранул сульфокатионита для контроля содержания лизоцима в изотоническом растворе / О.В. Байдичева, О.Б. Рудаков, Н.К. Полянская, Л.В. Рудакова, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. № 4. С.699-702.

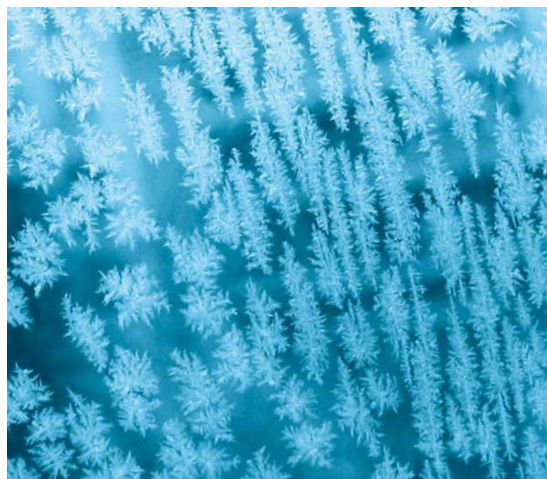
4. Рудакова Л.В. Применение мультисенсорной системы, основанной на цифровой регистрации объемных эффектов в контроле содержания лекарственных средств в водных растворах / Л.В. Рудакова, В.Ф. Селеменев, О.Б. Рудаков, О.В. Байдичева // Материалы съезда аналитиков «Аналитическая химия – новые возможности». М. (ИЗД_ВО), 2010. С. 245.

5. Рудакова Л.В. Мультисенсорная система «электронный глаз», основанная на регистрации объемных эффектов цифровыми методами // Учебно-методические материалы Всероссийской конференции «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах», Белгород: Изд-во БГУ, 2010. С. 78-86.

6. Кудухова И.Г. Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях,

Ключевые слова:

микрофотография,
набухание,
полимерные гранулы,
вода,
водно-спиртовые
растворы



основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул / И.Г. Кудухова, О.Б. Рудаков, Л.В. Рудакова, Н.Б. Ферапонтов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. Т. 10. № 5, С. 759-761.

7. Рудакова Л.В. Цифровая регистрация эффектов набухания гранул полимеров как аналитический сигнал / Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков, И.Г. Кудухова, В.Ф. Селеменев // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24. № 2. С.16-21.



I.G. Kuduhova, L.V. Rudakova, O.B. Rudakov, V.M. Nazarov

MULTISENSOR MICROPHOTOGRAPHY METHOD FOR WATER DETERMINATION IN WATER-ALCOHOL MIXTURES

The multisensory analyzer of liquids which works by the microphotographic method of registration of swelling of several granules of the ionogenic and nonionic polymers, placed in aqueous-alcoholic solutions has been described. In the

analysis of the multidimensional data received in the form of several electron images of granules, as the generalized analytical indicator used the square and perimeter of the leaved diagrams constructed in Microsoft Excel. The device is intended for diagnostics of

water and water- alcoholic solutions, and for the qualitative and quantitative analysis of liquid aqueous mixes.

Key words: microphotography, swelling, polymeric granules, aqueous-alcoholic solutions.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

ИРЕЛЯХСКОГО ГНМ С РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ

Исследована совместимость пластовой воды Иреляхского ГНМ с растворами полиакриламида (ПАА) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Показано, что предлагаемые растворы вытеснения на основе КМЦ практически не разрушают в пластовых условиях и могут быть рекомендованы для применения на месторождениях Юго-Запада Якутии, в то время как растворы на основе ПАА химически не совместимы с высокоминерализованной пластовой водой Иреляхского ГНМ.



Введение

Эффективность большинства методов заводнения и физико-химических методов увеличения нефтеотдачи пластов (МУН) во многом зависит от состава и количества солей в пластовых водах и растворах, используемых в качестве агента нефтевытеснения. Резкое снижение их эффективности в условиях высокой минерализации обусловлено тем, что при приготовлении и контакте технологических жидкостей с пластовыми водами происходит разрушение молекул, абсорбция химических реагентов, образование осадков, инверсия их структур и снижение нефтевытесняющей способности [1, 2]. Поэтому детальное исследование состава и свойств высокоминерализованных пластовых вод и их влияния на компоненты технологических жидкостей, применяемых в физико-химических методах повышения нефтеотдачи, является основой создания новых МУН, высокоэффективных в указанных средах [3].

А.Ф. Федорова*,
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа СО РАН

А.С. Портнягин,
младший научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа СО РАН

Результаты и их обсуждение

Нефтяные залежи Юго-Западной Якутии характеризуются высокой степенью минерализации пластовых вод, которая в Иреляхском ГНМ составляет 395 г/л. Согласно классификации подземных минеральных вод по уровню минерализации пластовую воду исследуемого месторождения относят к крепкорассольным минеральным водам [4], по классификации [5] она относится к хлоркальциевому типу с плотностью 1,287 г/см³ и кинематической вязкостью 8,33 мПа·с при характерных для месторождения термобарических условиях. В настоящее время на Иреляхском ГНМ используется метод гидродинамического воздействия с применением в качестве агента вытеснения нефти высокоминерализованного солевого раствора (ВМР). ВМР получают методом выщелачивания из каменных

* Адрес для корреспонденции: faitalina@mail.ru

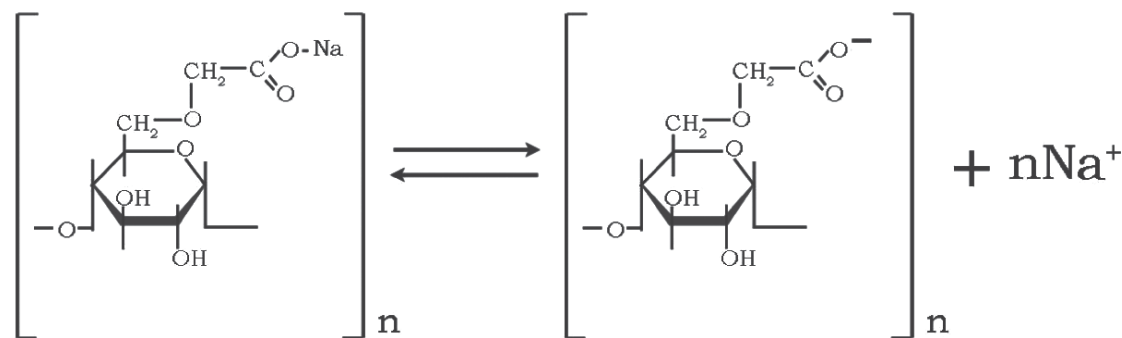
Таким образом, фактором, резко снижающим эффективность полимерного заводнения, является высокая минерализация пластовых вод, под действием которых происходит деструкция ПАА, уменьшающая молекулярную массу полимера и, как следствие, загущающую способность – основу эффективности его применения в качестве вытесняющего агента. Применение ПАА в качестве агента вытеснения нефти на месторождениях, характеризующихся высокой степенью минерализации, применение растворов ПАА не рекомендуется, что обуславливает поиск новых реагентов для полимерного заводнения.

Определенный интерес в этом плане представляют растворы эфиров целлюлозы, в частности, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). КМЦ представляет собой модифицированный природный полимер и по сравнению с другими синтетическими аналогами, например ПАА, является менее дефицитным и дорогим, что важно с экономической точки зрения.

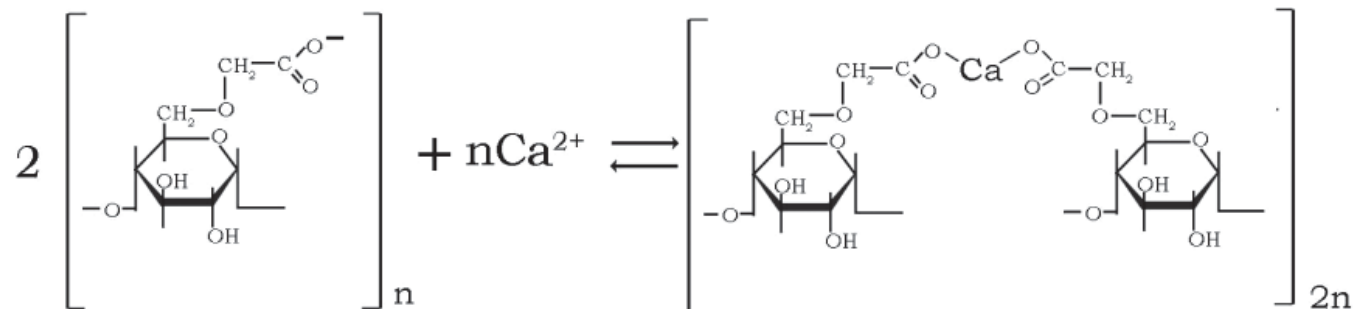
При исследовании совместимости растворов КМЦ с пластовой водой установлено, что для растворов натриевой соли КМЦ происходит повышение вязкости при смешении с пластовой водой, свидетельствующее в пользу протекания процесса высаливания [11], которое обусловлено связыванием катионов кальция и магния, находящихся в пластовой воде, с карбоксильными анионами КМЦ.

Схематично химизм высаливания, вызванный взаимодействием водных растворов полимера с пластовой водой, можно представить следующими уравнениями:

1. диссоциация Na-КМЦ с образованием карбоксилат-анионов и катионов натрия:



2. взаимодействие карбоксилат-анионов с катионами кальция, находящимися в избытке в составе пластовой воды:



В случае фильтрации образцов кернов растворами Na-КМЦ не наблюдается изменения поверхности сечения образца, следовательно, фильтрационные характеристики породы-коллектора Иреляхского ГНМ не претерпевают изменений.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что предлагаемые растворы вытеснения на основе КМЦ практически не деструктурируют в пластовых условиях и могут быть рекомендованы для применения на нефтяных месторождениях, характеризующихся высокой степенью минерализации пластовых вод, в то время как растворы на основе ПАА химически не совместимы с высокоминерализованными пластовыми водами.

Литература

1. Дузбаев С.К. Повышение нефтеотдачи пластов, насыщенных высокоминерализованными пластовыми водами / С.К. Дузбаев, С.А. Утегалиев, А.Ш. Газизов, А.А. Газизов // Вестник УдГУ. 2005. № 11. С. 197-210.
2. Кащавцев В.Е., Дытук Л.Т., Злобин А.С. и др. Борьба с отложением гипса в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений // Обзор. Информ. Серия Нефтепромышленное дело. М.: ВНИИОЭНГ. 1976. 62 с.

3. Ахметов Н.З. Причины ухудшения проницаемости призабойной зоны добывающих скважин во времени по восточно-сулеевской площади / Н.З. Ахметов, В.Г. Фадеев, М.М. Салихов, И.Г. Газизов // Нефтегазопромышленное дело. 2003. № 12. С. 31-34.
4. Иванов В.В. Классификация подземных минеральных вод / В.В. Иванов, Г.А. Невраев. М.: Недра. 1964. 166 с.
5. Сулин В.А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. М.: АН СССР. 1948. 106 с.
6. Дияшев Р.Н.. Технологическая схема разработки Иреляхского газонефтяного месторождения. Бугульма: Изд-во В-КРО РАЕН и ТатНИПИнефть. 2000. 339 с.
7. Шиц Е.Ю. Экспериментальное определение влияния закачки раствора ППД на коллекторские свойства продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ / Е.Ю. Шиц, А.Ф. Федорова, А.С. Портнягин // Наука и образование. 2006. № 1. С. 44-48.
8. Тагер А.А.. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1968. 545 с.
9. Г.И. Григоращенко, Ю.В. Зайцев, В.В. Кукин и др. Применение полимеров в добыче нефти. М.:Недра. 1978. 213 с.

Ключевые слова:

пластовая вода,
степень
минерализации,
совместимость,
полиакриламид,
карбоксиметил-
целлюлоза



10. Ибрагимов Г.З. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти / Г.З. Ибрагимов, К.С. Фазлутдинов, Н.И. Хисамутдинов Справочник. М.: Недра.1991.384 с.
11. Бектуров Е.А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е.А. Бектуров, З.Х. Бакаукова. Алма-Ата: Наука. 1981. 248 с.



A.F. Fedorova, A.S. Portnyagin

INTERACTION OF HIGHLY MINERALIZED WATER WITH POLYMER SOLUTIONS

The compatibility of water produced by Irelyakh gas-and-oil field with the solutions of polyacrylamide and carboxymethylcellulose has been investigated. It was shown that solutions based on displacement of carboxymethyl cellulose do not

destruct and could be used in the fields of South-West of Yakutia, while the solutions on the basis of polyacrylamide is not chemically compatible with the highly mineralized formation water of Irelyakh gas-and-oil field.

Key words: formation water, degree of mineralization, compatibility, polyacrylamide, carboxymethyl cellulose.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ В НАСАДОЧНЫХ АППАРАТАХ

Рассматриваются подходы математического моделирования в насадочных аппаратах. Даны сравнительные конструктивные характеристики деаэраторов с использованием насадочных элементов. Представлены результаты расчета эффективности дегазации SO_2 и O_2 в колоннах с кольцами Рашига, с насадками «Инжехим-2000» и «Инжехим-2002» и сравнение с известными экспериментальными данными. Сделаны выводы о результатах модернизации тепло- и массообменных аппаратов путем использования новых контактных устройств.



Введение

Большой проблемой теплоэнергетики является неудовлетворительная работа деаэрационных установок для термической деаэрации питательной воды. Практика показывает, что срок службы тепловых сетей, питаемых водой с большой концентрацией агрессивных газов, значительно сокращается. Известны случаи, когда трубы тепловых сетей приходилось менять через полтора–два года работы из-за интенсивной внутренней коррозии вплоть до образования многочисленных сквозных свищей. Выход из строя тепловой сети связан с большими затратами. Особенно ухудшается ситуация с коррозией в сетях, питаемых химоочищенной водой, т.е. в ситуациях, когда внутренняя поверхность труб не защищена коркой накипи.

Проблема энергосбережения – одна из наиболее актуальных. Одним из методов снижения энергозатрат при процессе термической деаэрации может быть разработка и исследование новых конструкций деаэраторов.

В последние годы в практике отечественных и зарубежных предприятий сложилась устойчивая тенденция к замене устаревших

А.Г. Лаптев*,
доктор технических наук; профессор, заведующий кафедрой «Технология воды и топлива», заместитель директора по науке, Казанский государственный энергетический университет

А.Н. Долгов,
аспирант кафедры «Технология воды и топлива», Казанский государственный энергетический университет

контактных элементов (барботажных тарелок, насадок и т.п.) преимущественно в вакуумных и атмосферных колоннах на модернизированные или вновь разработанные виды насадок, обладающих более широким интервалом устойчивой работы и большей эффективностью.

Насадочные колонны находят широкое применение в промышленности при проведении процессов абсорбции, ректификации и жидкостной экстракции. К достоинствам насадочных колонн можно отнести высокую эффективность и широкий интервал устойчивой работы, сравнительно невысокую стоимость и простоту конструкций, небольшое гидравлическое сопротивление, что особенно важно для работы вакуумных колонн.

При создании насадок новых типов ставятся следующие цели: во-первых, увеличение эффективности массообменного процесса, во-вторых, расширение интервала устойчивой работы аппарата (как по нижнему, так и по верхнему пределам). Для достижения указанных целей насадки должны удовлет-

* Адрес для корреспонденции: tosha007@list.ru

ворять определенным технологическим требованиям:

- высокая эффективность (т.е. по возможности более низкое значение ВЭТТ, более высокие значения коэффициентов массопередачи и степени извлечения);
- небольшое обратное перемешивание;
- низкое гидравлическое сопротивление;
- высокая пропускная способность;
- простота монтажа в колонну.

Деаэраторы и декарбонизаторы предотвращают коррозию труб, радиаторов и котельного оборудования. Они являются незаменимой деталью в промышленных и бытовых системах водоподготовки. Различают деаэраторы сопловые, насадочные, пленочные, струйные и барботажные. Модернизация деаэраторов с целью повышения эффективности процесса удаления растворенных газов является актуальной задачей в водоподготовке.

По принципу действия деаэрация бывает термическая, десорбционная или химическая, вакуумная и др. Из них наиболее распространена термическая деаэрация, характеризующаяся как преимуществами – возможностью работы при пониженных параметрах теплоносителей, что существенно повышает энергетическую эффективность теплоснабжения, так и недостатками – повышенными энергозатратами.

Задачей расчета деаэраторов является определение размеров зоны деаэрации, обеспечивающих эффективное удаление растворенных эффективных газов из воды. Однако расчет данных аппаратов выполняется по полуэмпирическим моделям, что ограничивает их модернизацию с использованием новых контактных устройств.

В общем виде скорость десорбции газа определяется по уравнению:

$$-\frac{dC_{\Gamma}}{d\tau} = (C_{\Gamma} - C_{\Gamma}^*)KF, \quad (1)$$

где C_{Γ} – концентрация газа в воде; C_{Γ}^* – равновесная концентрация газа в воде, соответствующая парциальному давлению этого газа над водой; F – поверхность контакта фаз (массопередачи); K – коэффициент массопередачи, м/с; τ – время, с.

Количество удаляемого в десорбере газа:

$$M = L(C_{\Gamma} - C_{\Gamma}^*) = KF\Delta C_{\Gamma}, \quad (2)$$

где L – расход воды, м³/ч; C_{Γ} , C_{Γ}^* – начальная и конечная концентрация газа в воде, кг/кг; ΔC_{Γ} – средняя движущая сила процесса десорбции, кг/кг.

Для расчета десорберов важное значение имеет определение коэффициента массопе-

редачи и поверхности контакта фаз. Коэффициент массопередачи вычисляется по уравнению аддитивности фазовых сопротивлений, где коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах находятся по критериальным выражениям [1] или с использованием моделей пограничного слоя [2].

Так как при удалении труднорастворимых газов основное сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе, коэффициент массоотдачи можно вычислить по выражению [3]

$$\beta_{\text{ж}} = A \sqrt{\frac{q a_v \psi_w D_{\text{ж}}}{\epsilon_{\text{св}} \epsilon_{\text{жл}}}}, \quad (3)$$

Где A – коэффициент пропорциональности; q – плотность орошения, м³/(м² · с); a_v – удельная поверхность насадки, м²/м³; ψ_w – коэффициент смачиваемости поверхности насадки; $D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии компонента в жидкой фазе, м²/с; $\epsilon_{\text{св}}$ – свободный объем насадки, м³/м³; $\epsilon_{\text{жл}}$ – динамическая составляющая задержки жидкости, м³/м³.

Коэффициент пропорциональности A для колец, седел, трехгранных спиралей, колпачков из сетки равен 0,68; для насадки «Инжехим–2000» и ее аналогов – 1,12.

В газовой фазе при пленочном режиме работы насадочных колонн теоретическое уравнение для расчета коэффициента массоотдачи при турбулентном движении имеет вид [3]:

$$\beta_{\Gamma} = A \frac{\left(\frac{\epsilon_{\Gamma-\text{ж}}}{\rho_{\Gamma}} \frac{v_{\Gamma}}{q} \right)^{0,25}}{Sc_{\Gamma}^{0,67} q^{0,4}}, \quad (4)$$

где Sc_{Γ} – критерий Шмидта в жидкой фазе, $Sc_{\Gamma} = v_{\Gamma} / \rho_{\Gamma}$; v_{Γ} – коэффициент кинематической вязкости газа, м²/с; ρ_{Γ} – плотность газа, кг/м³.

Средняя по объему скорость диссипации энергии равна

$$\frac{\Delta p_{\Gamma-\text{ж}} W_0}{(\epsilon_{\text{св}} - \epsilon_{\text{жл}}) H},$$

где $\Delta p_{\Gamma-\text{ж}}$ – составляющая перепада давления $\Delta p_{\text{ор}}$ в орошаемой насадке, вызванная наличием жидкой фазы, Па; W_0 – фиктивная скорость газа (без насадки), м/с; H – высота слоя насадки, м.

Для колец, седел и регулярных насадок в уравнении (4) $A \approx 0,013$. Для нерегулярных насадок «Инжехим 2000-2003» $A \approx 0,028$.

Из уравнения (2) для насадочных аппаратов находят поверхность и высоту слоя насадки в виде:

$$F = \frac{M}{K \Delta C_{\Gamma}}, \quad (5)$$

$$H = \frac{L}{K S a_v} \cdot \frac{C_n - C_k}{\Delta C_{cp}} = h_{ог} n_{ог}, \quad (6)$$

где $h_{ог}$, $n_{ог}$ – высота и число единиц переноса; S – площадь поперечного сечения колонны, m^2 .

Выражения (2), (5) и (6) получены при условии идеального вытеснения потоков. Для реальных аппаратов F и H будут иметь значения на 20-40 % больше из-за перемешивания потоков в слое насадки.

Материалы и методы исследования

Ниже рассмотрена математическая модель массопереноса.

В массообменных колоннах под показателями эффективности, как правило, понимают следующие величины: КПД по Мерфи, высоту единицы переноса, высоту эквивалентной теоретической ступени (тарелки), теплогидравлическую эффективность. Все эти величины существенно зависят от гидродинамики потоков и теплофизических свойств разделяемых систем. Если для упорядоченных насадок существует принципиальная возможность прямого численного моделирования потоков, хотя и требующая огромных вычислительных ресурсов, то для неупорядоченных насадок и барботажного слоя это практически невозможно.

Единственный путь моделирования в условиях сложной геометрии контактных устройств – эмпирический или полуэмпирический поиск корреляционной связи между параметрами, определяющими гидродинамические и термодинамические условия в сечении аппарата и собственно показателями работоспособности и эффективности. Степень совершенства модели будет определяться ее универсальностью, которая, в свою очередь, основывается на степени использования без упрощений фундаментальных законов гидродинамики.

Ключевые слова:

диффузионная модель, дегазатор, насадочные контактные устройства, кольца Рашига, насадка «Инжехим-2000»

Экспериментальный путь моделирования, как правило, приводит к обобщению в виде законов подобия. Их недостатки очевидны. Это не только неприменимость полученных таким образом формул к контактным устройствам другого вида и даже иногда другого типоразмера, но и ограниченный диапазон по нагрузкам и теплофизическим свойствам смесей. В то же время само проведение опытов является довольно затратным мероприятием.

Теоретический, точнее численный путь моделирования хотя и не может полностью исключить необходимость в экспериментальной поддержке ввиду уже упомянутой сложности и индивидуальности условий движения фаз в различных видах насадок, однако за счет опоры на фундаментальные законы способен дать более универсальные зависимости, обладающие предсказательной способностью в отношении новых насадок, для которых еще нет экспериментальных данных.

Дифференциальные уравнения массопереноса с продольным перемешиванием потоков в противотоке, записанные в безразмерной форме в соответствии с диффузионной моделью, имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{1}{Pe_L} \frac{d^2 C_{ж}}{d\xi^2} - \frac{dC_{ж}}{d\xi} = n_{ог} (C_{ж} - C_{ж}^*), \\ \frac{1}{R \cdot Pe_G} \frac{d^2 C_{г}}{d\xi^2} + \frac{1}{R} \frac{dC_{г}}{d\xi} = n_{ог} (C_{ж}^* - C_{г}); \end{cases} \quad (7)$$

где $C_{г}$, $C_{ж}$ – концентрации компонента в газовой и жидкой фазах, кг/кг; Pe_L , Pe_G – числа Пекле для жидкой и газовой фаз; $C_{ж}^*$ – равновесные концентрации компонента в жидкой фазе; R – отношение массовых расходов жидкости и газа; ξ – безразмерная продольная координата (по высоте слоя).

Граничные условия на входе и выходе из аппарата записываются в виде (условия Данквертса):



$$\begin{cases} \xi = 0: & C_{ж,н} = C_{ж} - \frac{1}{Pe_L} \frac{dC_{ж}}{d\xi}, \quad \frac{dC_{г}}{d\xi} = 0, \\ \xi = 1: & C_{г,н} = C_{г} + \frac{1}{Pe_G} \frac{dC_{г}}{d\xi}, \quad \frac{dC_{ж}}{d\xi} = 0; \end{cases} \quad (8)$$

где $C_{ж,н}$ и $C_{г,н}$ – концентрация компонента на входе в аппарат в жидкой и газовой фазах. Коэффициент перемешивания находится опытным путем для каждой конструкции аппарата. Результаты экспериментов часто обобщаются в виде безразмерного критерия Pe – числа Пекле [1, 3]:

$$Pe = \frac{Wl}{D_n},$$

где D_n – коэффициент продольного перемешивания; l – характерный размер аппарата, м; W – средняя скорость среды, м/с.

Перемешивание в жидкой фазе для насадочных колонн обобщается в виде выражения [1]:

$$Pe_G = \frac{\bar{u}H}{D_n} = A Re_{d,ж}^m Ga_d^n \frac{H}{d}, \quad (9)$$

где Re , Ga – критерии Рейнольдса и Галилея, рассчитываются по номинальному размеру насадки d и средней скорости жидкости $\bar{u}=q/\delta_{жд}$ (q – плотность орошения, $m^3/(m^2 \cdot c)$; $\delta_{жд}$ – динамическая составляющая задержки жидкости в насадке). Значения коэффициентов A , m , n в выражении (9) по данным различных исследователей имеют вид:

	A	m	n
Кольца размером 6-25 мм внавал (неупорядоченная насадка)	1,9	0,5	-0,33
Кольца и седла размером 13 мм	19,4 ($a_v d$)	0,75	-0,69

Результаты исследования структуры потока жидкости в слое насадки обобщены известным критериальным уравнением [3]:

$$Pe_L = 2,348 Re_{ж}^{0,428},$$

где $Pe_L = qd_э / (D_n \epsilon_{св})$; $Re_{ж} = 4q / (a_v \epsilon_{св} v_{жс})$ – коэффициент кинематической вязкости жидкости, m^2/c ; $d_э$ – эквивалентный размер насадки, м.

Продольное перемешивание по газовой фазе для нерегулярной насадки описывается выражением [3]:

$$Pe_G = 88,6 Re_{г}^{0,428},$$

где $Pe_G = W_{г} d_э / D_n$, $Re_{г} = W_{г} d_э / v_{гс}$; $W_{г}$ – скорость газа, м/с.

Система дифференциальных уравнений (7) с граничными условиями (8) записывается в конечно-разностном виде и решается

численными методами на ЭВМ. Решение системы дифференциальных уравнений (7) с граничными условиями (8) дает распределение поля концентраций в жидкой и газовой фазах по высоте колонны и дает возможность рассчитать высоту слоя насадки в дегазаторе с учетом перемешивания потоков.

Результаты и их обсуждение

На основе использования данной модели выполнены расчеты массообменных процессов. Рассмотрен насадочный дегазатор с кольцами Рашига 50×50 мм и насадкой «Инжехим-2000» (рис. 1) с заданными начальными концентрациями [5]. Выполнен расчет дегазации SO_2 . Из рис. 2 видно преимущество насадки «Инжехим-2000».

Выполнен расчет массообменных процессов в насадочных дегазаторах с кольцами Рашига 25×25 мм и насадкой «Инжехим-2002» (рис. 3), с заданными начальными концентрациями [5]. Из рис. 4 видно преимущество насадки «Инжехим-2002». Получено удовлетворительное (5-7 %) согласование с экспериментальными данными [5].

Для выбора вариантов модернизации деаэраторов рассмотрены различные типы отечественных и зарубежных насадок [1, 3, 4]. В качестве примера выполнен расчет насадочного аппарата, обеспечивающего необходимое качество деаэрации воды при заданной производительности. Были взяты насадочные деаэраторы с стальными кольцами Рашига 50×50 мм, стальными кольцами Палля 50×50 мм, керамические седла

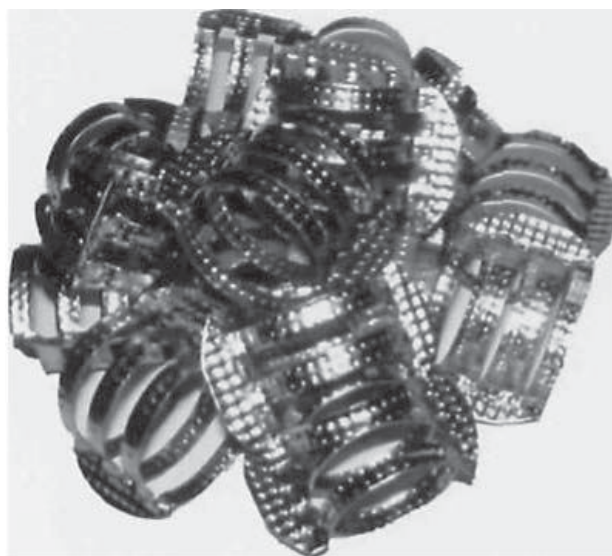


Рис. 1. Вид насадки «Инжехим-2000» [3].

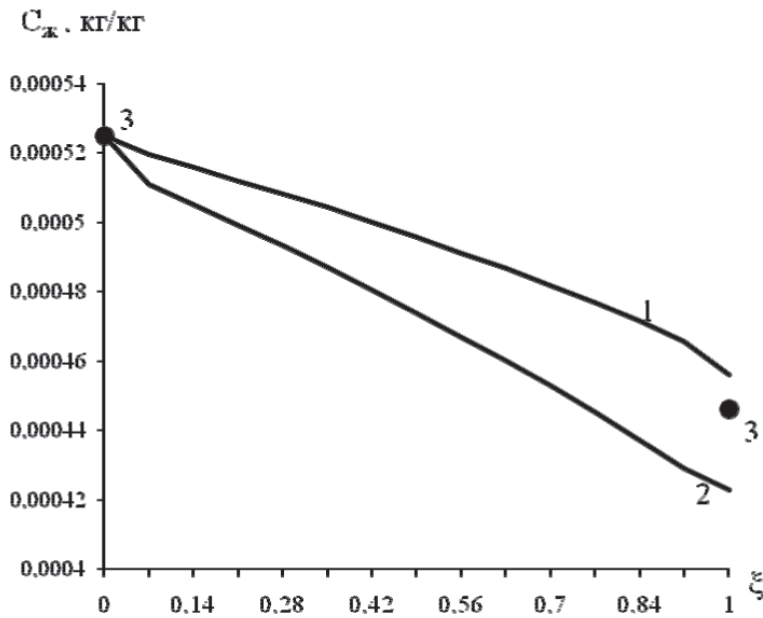


Рис. 2. Распределение поля концентраций в жидкой фазе по высоте колонны. Дегазация диоксида серы: 1 – кольца Рашига 50×50 мм, 2 – насадка «Инжехим-2000», 3 – экспериментальные данные для колец Рашига [5].

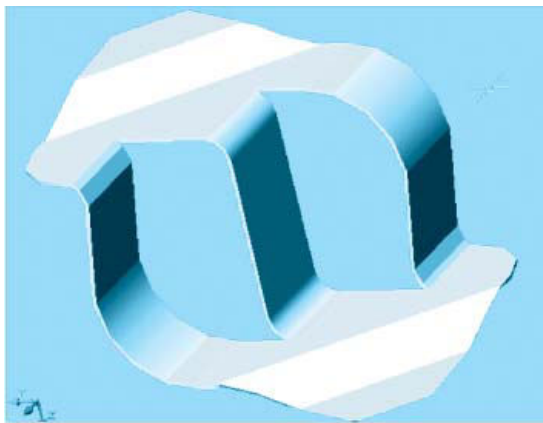


Рис. 3. Элемент насадки «Инжехим-2002».

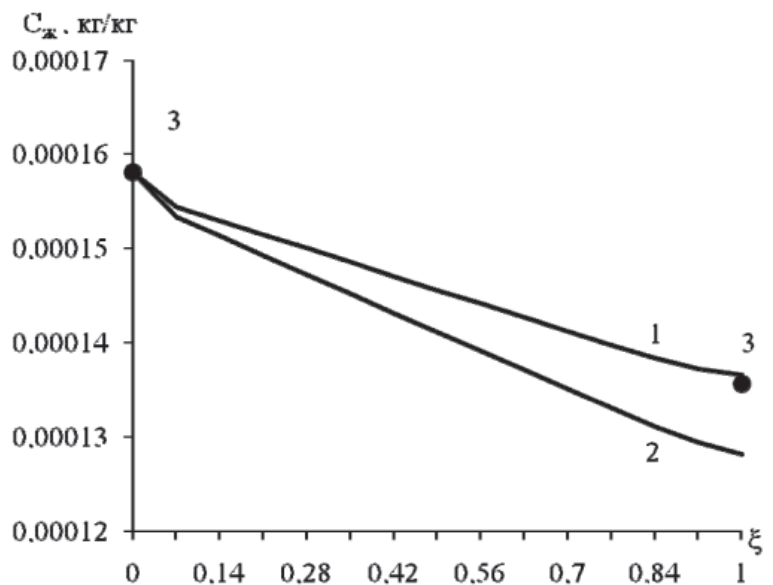


Рис. 4. Распределение поля концентраций в жидкой фазе по высоте колонны. Дегазация диоксида серы: 1 – кольца Рашига 25×25 мм, 2 – насадка «Инжехим-2002», 3 – экспериментальные данные для колец Рашига [5].

Таблица 1

Сравнительные характеристики промышленных насадок размером 50×50 мм [3]

Тип насадки	Свободный объем насадки, $\epsilon_{св}$, м ³ /м ³	Удельная поверхность насадки, a_v , м ² /м ³	Потеря напора, отн. %	Пропускная способность, отн. %	Эффективность, отн. %
Кольца Рашига	0,95	110	100	100	100
Кольца Палля	0,96	100	63	120	125
Седла Инталокс	-	-	32	144	132
Инжехим-2000	0,96	103	16-22	180-210	153

Инталокс 50 мм и насадкой «Инжехим-2000» (табл. 1), со степенью извлечения 0,99, заданными начальными концентрациями. Выполнен расчет деаэрации кислорода из воды, в результате получены деаэраторы следующих размеров (табл. 2).

Выполнен расчет насадочного деаэратора, характеристики которого по данным Казанской ТЭЦ-3 приведены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что деаэратор не всегда обеспечивает требуемое содержание кислорода O_2 на выходе при различных режимах и необходима его модернизация. Модернизация заключается в замене устаревших контактных устройств в колонке деаэратора на более эффективные.

Для модернизации действующего деаэратора на Казанской ТЭЦ-3 рассмотрены насадочные деаэраторы с насадкой «Инжехим-2000» номинального размера 45 и 60 мм. В результате расчетов получены представленные в табл. 3 данные и установлены деаэраторы следующих размеров по высоте слоя насадки (табл. 4).

Таблица 2

Конструктивные характеристики деаэратора

№	Насадки	Диаметр колонны (м)	Высота насадки (м)
1	кольца Рашига 50 × 50	1,2	1,07
2	кольцами Палля 50 × 50	1,0	1,19
3	седла Инталокс 50мм	1,2	0,81
4	«Инжехим-2000»	1,0	0,74

Таблица 3

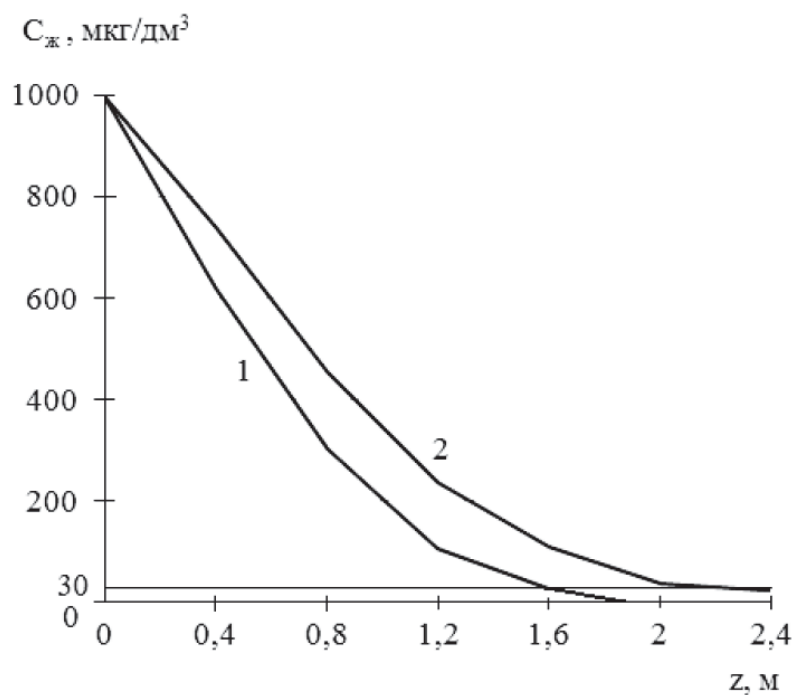
Характеристики работы деаэратора

	Летний период	Весенний период	Зимний период
$L_{\text{жид}}$	130 т/ч	270 т/ч	345 т/ч
$G_{\text{пар}}$	4,5 т/ч	9,3 т/ч	11,9 т/ч
$t_{\text{вх}}$	36	36	36
$t_{\text{вых}}$	100	100	100
O_2 вх	>1000	>1000	>1000
O_2 вых	47,2	29,5	37
O_2 вых норм	Норм. – 30	Норм. – 30	Норм. – 30

Таблица 4

Конструктивные характеристики деаэраторов

№	Насадки	Диаметр колонны (м)		Высота насадки (м)	
		при миним-х расходах	при максим-х расходах	при миним-х расходах	при максим-х расходах
1	«Инжехим-2000» размером 45 мм	2,0	2,0	1,1	1,45
2	«Инжехим-2000» размером 60 мм	2,0	2,0	1,45	1,92



Приведенные в табл. 4 результаты по высоте слоя насадки получены по модели идеального вытеснения (метод числа единиц переноса).

Для уточнения результатов с учетом реальной гидродинамики обстановки использована диффузионная модель (7)-(8). Решение системы дифференциальных уравнений позволило получить поле концентраций в жидкой (рис. 5) и газовой фазах по высоте колонны и дало возможность оценить высоту слоя насадки в деаэраторе с учетом перемешивания потоков.

Полученные в работе уравнения, которые дают значения с погрешностью не более 6-8% от экспериментальных [3], что соответствует погрешностям эксперимента, позволяют рассчитать профиль концентраций в массо- и теплообменных колоннах при противоточном движении фаз. Несмотря на простоту, они показали свою надежность в практических расчетах промышленных колонн с насадками при выборе энергосберегающих технических решений модернизации аппаратов.

В результате анализа полученных результатов сделаны следующие выводы:

- ♦ новая насадка при одинаковой высоте слоя обеспечивает меньшую концентрацию компонента на выходе,
- ♦ степень извлечения компонента с насадкой «Инжехим-2000» выше, чем у колец Рашига при меньшем перепаде давления.

← **Рис. 5.** Распределение поля концентраций кислорода в жидкой фазе по высоте колонны. Деаэрация воды: 1 – насадка «Инжехим-2000» размером 45 мм, 2 – насадка «Инжехим-2000» размером 60 мм.

На основе проведенных расчетов массообменных процессов предложена следующая схема модернизации деаэрата ДСА-300. В колонке деаэрата размещается насадка «Инжехим-2000» размером 60 мм высотой Н 2,5 м. Для повышения эффективности деаэрации воды в емкости деаэрата предлагается установить секционирующие перегородки, которые устраняют застойные зоны. Это обеспечивает повышение эффективности удаления кислорода O_2 не менее, чем на 30 %, т.е. содержание кислорода O_2 на выходе из деаэрата не более 20 мкг/дм³.

Заключение

Модернизация тепло- и массообменных аппаратов с использованием высокоэффективных контактных устройств является все более актуальным направлением в различных отраслях промышленности и энергетике. Исследования показали, что нерегулярные насадки «Инжехим-2000» и «Инжехим-2002» являются современной альтернативой кольцам Рашига и другим аналогичным насадкам. При равной высоте



слоя они обеспечивает большую производительность, меньшее гидравлическое сопротивление и более высокое качество разделения смесей.

Литература

1. Рамм В.М. Абсорбция газов. Изд. 2-е. М.: Химия, 1976. 656 с.
2. Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. 500 с.
3. Лаптев А.Г. Основы расчета и модернизация тепломассообменных установок в нефтехимии / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, Н.Г. Минеев. Казань: Изд-во Казанск. гос. энерг. ун-та, 2010. 720 с.
4. Сокол Б.А. Насадки массообменных колонн / Б.А. Сокол, А.К. Чернышев, Д.А. Баранов. М.: ИнфоХим, 2009. 358 с.
5. Чертков Б.А. Кинетика выделения SO_2 из растворов сульфит-бисульфита аммония в насадочных колоннах // Хим. Промышленность. 1966. № 9. С. 685-689.



A.G. Laptev, A.N. Dolgov

MATHEMATICAL MODEL OF WATER PURIFICATION FROM DISSOLVED GASES IN PACKED APPARATUS

The approaches of mathematical modeling in packed apparatus have been analyzed. The comparative structural characteristics of deaerators are given. Calculation efficiency of the degassing SO_2 and O_2 in the columns with Raschig rings

and attachments «Inzhekhim -2000» and «Inzhekhim -2002» has been made and compared with previous experimental data. Upgrade of heat- and mass- transfer apparatus by highly effective contact devices have been analyzed.

Key words: diffusive model, decontaminator, attachment contact devices, rings of Raschig, attachment of «Inzhekhim-2000».

Эколого-геохимическая **ОЦЕНКА** **ПОДЗЕМНЫХ ВОД** в окрестностях г. Чита, используемых жителями города для децентрализованного ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Приведены данные по макрокомпонентному и микроэлементному составу пяти водопунктов в окрестностях г. Чита, из которых четыре интенсивно используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения жителями города. Отмечено слабое нитратное загрязнение воды по одному роднику. Характерен недостаток фтора и йода по сравнению с оптимальным содержанием в питьевых водах.

Введение

Централизованное хозяйственно-питьевое водоснабжение г. Чита основано на использовании подземных вод мезозойских осадочных отложений, выполняющих Читино-Ингодинскую межгорную впадину. По химическому составу используемые воды гидрокарбонатные смешанные, по катионному составу преимущественно натриевые. Качество вод на водозаборных сооружениях централизованного водоснабжения г. Чита соответствует требованиям и нормативам СанПиН 2.1.4.1074-01 «Вода питьевая». Повышенная углекислотная агрессивность подземных вод, перерывы в подаче воды, усиливающие доступ кислорода в водопроводную систему, неудовлетворительное состояние сети из-за износа труб часто приводят к росту содержания железа в воде, поступающей пользователям.

Плохое качество водопроводной воды «в кране» становится причиной стихийного массового забора воды из децентрализованных источников, в особенности из родников в пригородах города. Нередко воде таких родников приписываются лечебные свойства, часто они считаются содержащими повышенные концентрации серебра. Особой

популярностью у жителей города пользуются ранее использовавшиеся только местным населением родники (рис. 1) в селах Смоленка и Карповка, расположенных в 10 и 20 км севернее г. Чита, а также самоизливающая скважина восточнее с. Смоленка. В последние два года многие проезжающие стали брать воду из родника у автотрассы севернее микрорайона «Солнечный». Регулярно забирается вода из родника в левом борту долины р. Кадалинка в 5 км к северо-западу от городской застройки у расположенного рядом дачного кооператива. Координатная привязка водопунктов дана в *табл. 1*.

Целью работ было изучение физико-химических характеристик перечисленных водных объектов и оценка соответствия их хозяйственно-питьевым нормативам вод.

Гидрогеологическая приуроченность водопунктов

Родники 1, 2 и 4 дренируют водоносный горизонт верхнечетвертичных аллювиальных песчано-гравийно-галечниковых отложений второй надпойменной террасы р. Чита. Все выходы расположены под уступом террасы, нисходящие, хотя родник в с. Карповка, скорее всего, подпитывается напорными трещинно-жильными водами разлома, секущего подстилающие аллювий терригенно-осадочные породы мезозоя. Разлом проходит в широтном направлении по долине р. Карповка и выделен на геологической карте [1]; восточнее села на протяжении около 2 км он трассируется несколькими выходами подземных вод. Напорные воды мезозойских отложений вскрыты и самоизливающей скважиной вос-

Л.В. Замана*,
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией геоэкологии и гидрогеохимии, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

Л.И. Усманова,
младший научный сотрудник, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

М.Т. Усманов,
научный сотрудник, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

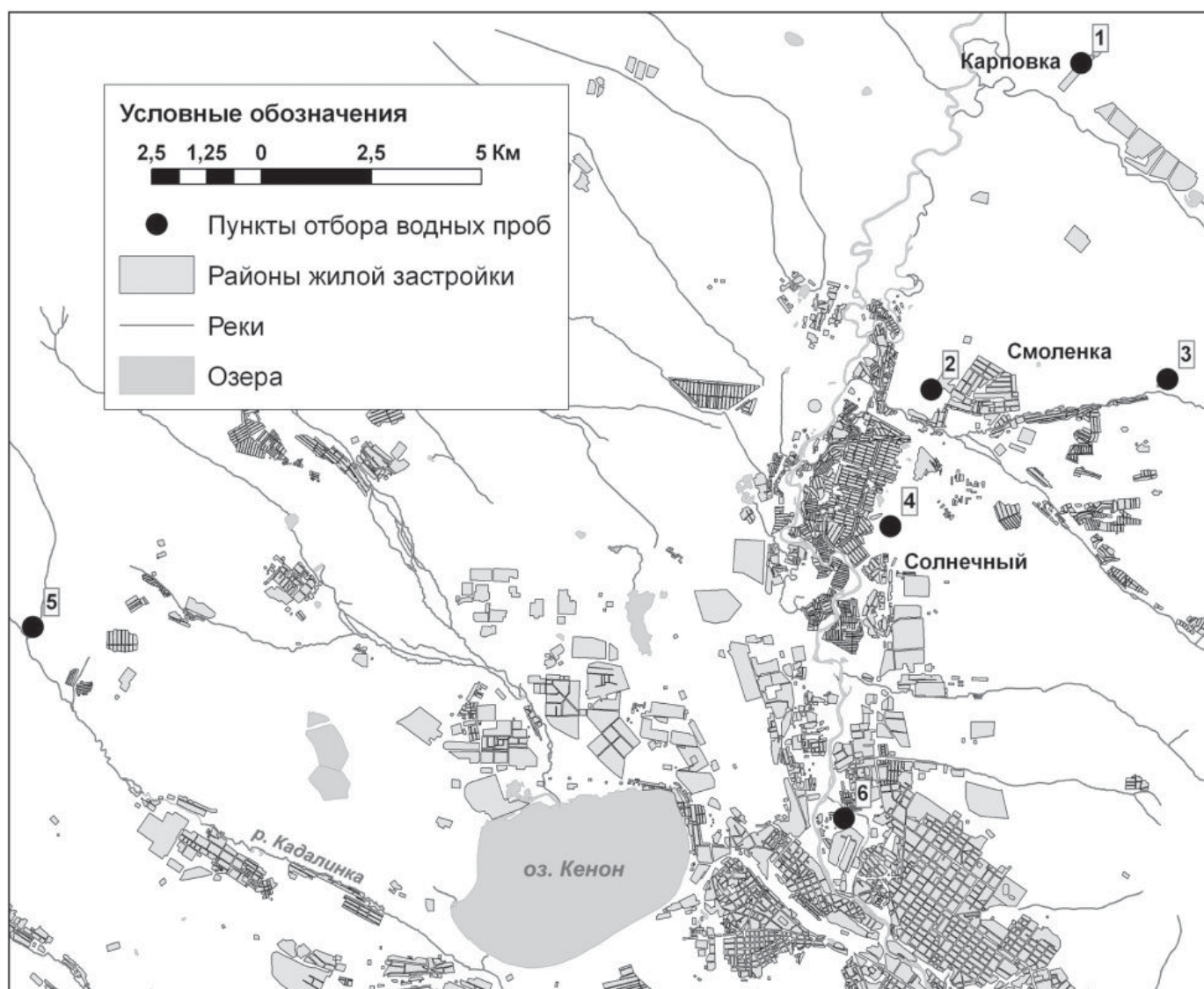
* Адрес для корреспонденции: l.v.zamana@mail.ru

Таблица 1

Географические координаты и даты опробования водопунктов

Номер (используется в табл. 2)	Водопункт	Дата отбора проб	Координаты	
			с.ш.	в.д.
1	Родник в с. Карповка	14.12.2010	52°12.665′	113°32.316′
2	Родник в с. Смоленка	14.12.2010	52°08.573′	113°29.642′
3	Скважина восточнее с. Смоленка	14.12.2010	52°08.836′	113°34.336′
4	Родник у автотрассы севернее микрорайона «Солнечный»	14.12.2010	52°06.872′	113°28.962′
5	Родник в долине р. Кадалинка	20.09.2006	52°05.106′	113°12.0′
6	Скважина Центрального водозабора	04.12.2008	52°03.264′	113°28.32′

Рис. 1. Карта-схема района исследований.



точнее с. Смоленка. Родник в долине р. Када-
линка является выходом трещинных вод вер-
хнепротерозойских метаморфических пород,
представленных, в основном, кристалличес-
кими сланцами и метаморфизованными конг-
ломератами.

Материалы и методы исследования

Приведенные данные по химическому и
микрокомпонентному составу подзем-
ных вод используемых водопунктов
(табл. 2) получены широко применяющимися
на практике методами в аттестованной на ана-
лиз природных вод химико-аналитической

лаборатории Института природных ресурсов,
экологии и криологии СО РАН. Катионы
и металлы определялись атомно-абсорб-
ционным методом, фтор и хлор – потенцио-
метрией с использованием ионоселективных
электродов, сульфаты – турбидиметрией,
остальные компоненты – титрованием или
колориметрическим методом. Пробы для ана-
лиза микроэлементов пропускались через
фильтр «синяя лента» и подкислялись азот-
ной кислотой. Калибровка приборов и конт-
роль точности осуществлялись по соответ-
ствующим стандартам (ГСО), которые
поставлялись лицензированными фирмами.
Погрешности измерений соответствовали тре-
бованиям ГОСТ 27384-2002.

Таблица 2

Физико-химические характеристики воды исследованных водо-
пунктов

Показатели	Водопункты						ПДК*
	1	2	3	4	5	6	
Дебит, л/с	3,5-4,0	4-4,5	1,0	0,4	-	-	-
T, °C	1,1	1,9	4,9	1,5	6,0	3,4	-
pH	6,30	6,12	8,04	6,40	8,02	7,58	6-9
CO ₂ , мг/л	34,3	40,9	0,88	16,7	1,76	59,7	-
HCO ₃ ⁻	15,3	33,6	79,3	33,6	118,3	224,5	-
SO ₄ ²⁻	18,4	34,4	8,2	18,5	23,2	31,6	500,0
NO ₃ ⁻	1,08	12,1	1,27	1,30	0,62	0,53	45,0
Cl ⁻	6,7	16,1	14,7	9,2	0,53	15,8	350,0
F ⁻	0,44	0,19	0,40	0,56	1,14	0,29	1,2-1,5
Ca ²⁺	9,96	19,9	14,5	10,9	19,4	27,7	-
Mg ²⁺	2,71	5,25	0,83	2,42	7,20	5,29	-
Na ⁺	5,65	7,75	18,3	9,24	12,0	65,5	200,0
K ⁺	0,2	0,32	0,24	0,22	4,0	0,8	-
Сумма ионов	59,4	117,5	136,5	84,6	186,4	361,5	1000,0
Общая жёсткость, мг-экв/л	0,72	1,43	0,8	0,75	1,57	1,83	7,0
Si, мг/л	10,9	8,6	5,5	8,8	3,8	7,2	10,0
Окисляемость, мгO ₂ /л	0,1	0,42	0,1	0,18	0,56	0,84	-
P _{общ} , мг/л	0,08	0,078	0,078	0,074	0,088	0,093	3,5 (по PO ₄ ³⁻)
NO ₂ ⁻	0,012	0,013	0,015	0,012	0,014	<0,01	3,0
Sr	0,02	0,04	0,08	0,02	0,10	0,5	7,0
Fe	0,075	0,051	0,130	0,050	0,07	0,081	0,3
Mn	0,001	0,010	0,0006	0,002	0,1	0,015	0,1
Zn	0,001	0,001	0,004	0,004	0,003	0,001	5,0
J, мкг/л	4,1	0,4	2,1	1,3	3,7	2,8	-
Cu	7,78	6,54	8,54	7,04	6,01	1,17	1000,0
Pb	2,08	0,64	3,22	1,25	2,02	1,85	30,0
Ni	9,10	15,0	11,6	5,81	<0,1	2,08	100,0
Co	0,42	0,36	0,45	0,27	<0,1	<0,3	100,0
Al	42,3	44,5	41,6	28,0	180,0	158,4	500,0
Ag	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,05	<0,1	50,0

Примечание: * – ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01; «-» – данные отсутствуют или
компонент не нормируется.

Результаты и их обсуждение

По химическому составу вода карповского и смоленского родников хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатная (название гидрохимического типа воды дается от меньших содержаний анионов и катионов к большим; в названии учитываются катионы и анионы, содержание которых в воде составляет не менее 20 %-экв) магниевонариевокальциевая и магниевокальциевая, соответственно; скважины у с. Смоленка – хлоридно-гидрокарбонатная кальциевонатриевая, скважины Центрального водозабора – гидрокарбонатная кальциевонатриевая. Состав воды родника у автотрассы хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый, родника в долине р. Кадалинка – гидрокарбонатный натриево-магниевокальциевый. По величине минерализации воды ультрапресные и пресные, по общей жесткости, которая определяется суммой катионов кальция и магния, мягкие и очень мягкие. Из нормируемых компонентов только кремний в воде родника с. Карповка немного превышает допустимую концентрацию. Содержание железа повсеместно, включая и скважину Центрального водозабора г. Чита, ниже ПДК Железистая вода «в кране» при централизованном водоснабжении обусловлена, следовательно, коррозией водопроводных труб.

Гидрокарбонатный состав является типичным для подземных вод зоны гипергенеза при данных ландшафтно-климатических условиях. Образование его связано с нейтрализацией атмосферным и почвенным углекислым газом группы OH^- , возникающей при гидролизе алюмосиликатных минералов в процессе взаимодействия воды с вмещающими породами, преимущественно полевыми шпатами. Преобладание сульфатов в составе анионов карповского родника хотя и необычно для низкой общей минерализации воды, обусловлено, скорее всего, природными факторами, тогда как в смоленском роднике часть их связана с хозяйственно-бытовым загрязнением, источником которого является поселок, расположенный на поверхности террасы выше родниковой разгрузки. Подтверждением такого загрязнения служит более высокое, чем обычно в подземных водах, содержание нитратов (табл. 2) и повышенное по сравнению с другими пробами хлора. По данным опробования в июне 2008 г. вода смоленского родника имела примерно такой же состав, содержание нитратов составляло 16,3 мг/л.

Концентрации фтора в водах, как одного из биологически необходимых человеческому



организму элементов, не достигают оптимального для питьевых вод уровня (0,5 мг/л), исключая родник в левом борту долины р. Кадалинка. Характерен недостаток фтора и для подземных вод Центрального водозабора г. Чита (0,29 мг/л). Систематическое употребление воды с дефицитом фтора может вызывать развитие кариеса зубов.

При соответствии нормативу для питьевых вод уровень концентрации фтора по роднику в долине р. Кадалинка, тем не менее, аномальный. Критерием аномальности служит доля фтора в общей минерализации воды. В рассматриваемом случае она равна 0,61 %. При фоновом уровне относительная концентрация F обычно не превышает 0,3 % [2] несмотря на рост массовой концентрации при увеличении общей минерализации природных вод. В пресных водах природные аномальные концентрации F возможны в случае повышенного содержания фтора в водовмещающих породах или при наличии рудной фторсодержащей минерализации. В частности, на территории Восточного Забайкалья в водах гранитов некоторых интрузивных комплексов установленная массовая концентрация фтора достигала 3,8 мг/л, а относительная – 10,4 %, при этом общая минерализация воды не превышала 143 мг/л, а доля фтора в сумме анионов часто была выше 20 %-экв [3]. Такие фторидные воды характерны для пород редкометалльных интрузивных комплексов с содержанием фтора в 2-3 раза выше среднего для обычных гранитов (0,08 % по [4]).

Обрамление Читино-Ингодинской впадины выше местоположения родника по бассейну реки преимущественно сложено верхнепротерозойскими кристаллическими сланцами и палеозойскими биотитовыми гранитами с фоновым содержанием фтора, о чем можно судить по концентрации его в воде, дренирующей водосборный бассейн р. Кадалинка. В пределах горного обрамления впадины она не превышала 0,21 мг/л и 0,2 %. Ниже родника концентрация фтора в речной воде возросла до 0,44 мг/л и 0,39 %. По всей вероятности, аномалия фтора в родниковой воде связана с наличием флюоритовой минерализации, приуроченной к оперяющему главный прибортовой разлом тектоническому нарушению северо-западного простирания. Мелкое непромышленное месторождение и несколько рудопроявлений флюорита в северо-западном борту впадины с аналогичным взаимоотношением разрывных нарушений имеются в 30 км к северо-востоку от рассматриваемого родника.

Содержание йода по всем водопунктам не достигает оптимального для питьевых вод

уровня (5 мкг/л по [5]), что характерно для Забайкалья в целом. Его недостаток в водах – причина эндемического зоба. Концентрации других микрокомпонентов, в том числе серебра, не превышают средних значений для вод горных территорий. Содержание ртути во всех пробах было менее 0,01 мкг/л (ПДК 0,5 мкг/л). По физико-химическим характеристикам исследованные воды к категории лечебных минеральных не относятся.

Заключение

Таким образом, при соответствии нормативам для питьевых вод в целом (за исключением небольшого превышения по кремнию в роднике в с. Карповка), для вод рассмотренных водопунктов характерен недостаток фтора и йода. Главное преимущество воды в рассмотренных водопунктах – низкие концентрации железа, часто являющегося причиной неудовлетворительного качества водопроводной воды в городе. Тем не менее, необходимо обратить внимание на низкую жесткость вод, что требует специальной медико-биологической оценки последствий их постоянного использования на предмет возможной декальцинации организма, а также на имеющее место хозяйственно-бытовое загрязнение воды родника в с. Смоленка. Последнее иногда отмечается и в

Ключевые слова:

подземные воды,
химический состав,
загрязнение,
хозяйственно-
питьевое
использование

грунтовых водах в пределах пригородных дачных поселков и низкоэтажной индивидуальной застройки в черте города, не оборудованных канализационными сетями.

Авторы статьи выражают благодарность специалистам, выполнившим химико-аналитические исследования водных проб: С.В. Борзенко, Т.Г. Смирновой, Т.Е. Хвостовой. Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН и ДВО РАН № 122.

Литература

1. Кузнецов В.П. Геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Серия Западно-Забайкальская. Лист №49-XXXVI. Объяснительная записка / В.П. Кузнецов, В.П. Новиков, Ю.Д. Пенягин. М.: Недра, 1965. 71 с.
2. Замана Л.В. Гидрогеохимические аномалии фтора в Забайкалье // Геохимия. 1992. № 2. С. 228-237.
3. Замана Л.В. Фторидные воды Забайкалья // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1230-1233.
4. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.
5. Кашин В.К. Биогеохимия, физиология и агрохимия йода. Л.: Наука, 1987. 261 с.



L.V. Zamana, L.I. Usmanova, M.T. Usmanov

ECOLOGIC-GEOCHEMICAL ASSESSMENT OF GROUND WATERS IN CHITA CITY USED FOR DECENTRALIZED WATER-SUPPLY

The data on macrocomponent and microelement composition of five water items are given. Four ones are intensively used for water intake by citizens of Chita. The insignificant water

contamination by nitrate in one of the springs is determined. Deficit of fluorine and iodine in comparison with optimal content is found out to be typical.

Key words: ground waters, chemical composition, contamination, economic-drinking using.