

Название журнала		<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>			
Издательство		<i>Издательский дом "Вода: химия и экология"</i>			
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	4



Название статьи		Страницы	Цит.
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>			
	<b>МОНИТОРИНГОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННОГО СОСТАВА ВОДЫ ИСТОКА Р. АНГАРЫ (ОЗЕРО БАЙКАЛ)</b> <i>Гребенщикова В.И., Загорулько Н.А., Пастухов М.В.</i>	2-8	4
	<b>ДИНАМИКА ПОТОКОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДЕЛЬТЕ Р. ВОЛГИ</b> <i>Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Монахов С.К.</i>	9-17	2
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>			
	<b>ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ СТОКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ</b> <i>Воробьева О.И., Колесников А.В., Капустин Ю.И., Киселёва И.В.</i>	18-24	2
	<b>ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД</b> <i>Иванов А.Е., Волкова О.А., Ключенкова М.И., Беренгартен М.Г.</i>	25-31	0
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>			
	<b>ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДООЧИСТКА В ЭНЕРГЕТИКЕ. ЧАСТЬ 2 (НАЧАЛО В №3/2011)</b> <i>Лаптев А.Г., Сергеева Е.С.</i>	32-37	1
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>			
	<b>ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛА ОТ ОСВЕЩЕННОСТИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФИТОПЛАНКТОНА</b> <i>Маторин Д.Н., Осипов В.А., Яковлева О.В., Горячев С.Н., Рубин А.Б.</i>	44-49	3
	<b>ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДОЕМОВ НА ПРОЦЕСС ГЕНЕТИКО-БИОХИМИЧЕСКОЙ АДАПТАЦИИ КОСТИСТЫХ РЫБ</b> <i>Карабанов Д.П.</i>	50-53	2
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>			
	<b>СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ</b> <i>Москвичева Е.В., Кузнецова О.Н.</i>	54-57	1
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>			
	<b>МЕТОДИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА БЕЗОПАСНОСТИ ВОДЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕКОТОРЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЕЕ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ</b> <i>Мариевский В.Ф., Баранова А.И., Нижник Ю.В., Стрикаленко Т.В., Нижник Т.Ю., Маглеванная Т.В.</i>	58-65	2
<b>ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>			
	<b>ОБ АСПЕКТАХ СПИНОВОЙ ПРИРОДЫ ВОДНЫХ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ</b> <i>Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г.</i>	66-73	4
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>			
	<b>ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ ПРИМОРСКОГО КОМПЛЕКСА В АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ</b> <i>Карасаева А.Р., Стоногина А.П.</i>	74-78	0

# Мониторинговые исследования ИОННОГО СОСТАВА ВОДЫ истока р. Ангары (**ОЗЕРО БАЙКАЛ**)

**Цель работы – анализ возможных изменений, происходящих в макрокомпонентном составе воды озера Байкал в период повышенной антропогенной нагрузки на экосистему. Полученные многолетние (1997-2009 гг.) результаты исследований состава истока р. Ангары и сравнительный анализ с более ранними опубликованными данными показывают хорошую сходимость и соответствуют общепринятому мнению о постоянстве ионного состава воды истока р. Ангары, как, соответственно, и воды оз. Байкал. В последние годы установлены слабо выраженные положительные тренды в изменении содержаний щелочных элементов, гидрокарбонатов, кислорода, общей суммы ионов, а отрицательный тренд характерен для распределения концентраций кальция.**



## Введение

**Р**ека Ангара (рис. 1) является единственным поверхностным стоком озера Байкал. Можно полагать, что вода истока р. Ангары отражает средний химический состав воды оз. Байкал или его южной части. Оз. Байкал объявлено ЮНЕСКО объектом мирового наследия и проводимые нами мониторинговые исследования очень важны в связи с возрастающим антропогенным воздействием на экосистему озера в период техногенеза. Изучение ионного состава ангарской воды проводилось многими исследователями [1-5]. Цель нашей работы – оценить происходящие за последние 59 лет изменения макрокомпонентного состава воды истока р. Ангары.

## Материалы и методы исследования

**С** 1997 г. в Институте геохимии СО РАН П.В. Ковалем были начаты мониторинговые наблюдения за составом воды в истоке р. Ангары [6, 7], которые продолжа-

**В.И. Гребенщикова\***,  
доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией проблем геохимического картирования и мониторинга, Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН

ются и в настоящее время. С 1997 г. до июля 2007 г. проводилось подекадное опробование, как и многими предыдущими исследователями, позднее – ежемесячно. Отбор проб проводился на водозаборе в поселке Листвянка (рис. 1) в пластиковые бутылки емкостью 1 л. В течение 1 ч после отбора пробы доставлялись в Институт геохимии СО РАН и поступали на анализ. Химический анализ на основные ионы ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ) и кислород проводился постоянно, начиная с 1997 г., одной группой аналитиков Института. С 1997 по 2009 гг. выполнено 400 анализов проб воды на макрокомпоненты, кислород, а также определялись рН и общая минерализация. Анализ на катионы ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELEMENT 2 (фирма Finnigan MAT, Германия). Анализы на остальные ионы выполнялись следующими методами: хлор-ион – меркуриметрическим, сульфат-ион – турбидиметрическим, гидрокарбонат-ион –

\* Адрес для корреспонденции: [vgreb@igc.irk.ru](mailto:vgreb@igc.irk.ru)

титриметрическим, растворенный кислород – йодометрическим.

Необходимо отметить, что в 1957 г. в Иркутске на р. Ангаре была построена плотина ГЭС, которая, несомненно, повлияла на гидрологический режим, а в 1966 г. начал работать Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат. Для оценки влияния ГЭС и комбината на состав байкальской и, соответственно, ангарской воды представляет интерес сравнение ее макрокомпонентного состава до и после строительства этих объектов.

## Результаты и их обсуждение

**П**о концентрации ионов водорода (рН) вода истока р. Ангары изменяется от нейтральной (6,2) до слабо щелочной (8,5). Полученные аналитические данные по макрокомпонентному составу приведены в табл. 1.

Для сравнения здесь же приводятся данные из ранее опубликованных работ.

Согласно данным всех исследователей, вода истока р. Ангары низкоминерализованная, гидрокарбонатно-кальциевого состава. Сумма растворенных солей в течение года варьирует в незначительных пределах. В последние годы наблюдается некоторое снижение годовой амплитуды колебаний значе-

**Н.А. Загорулько,**

младший научный  
сотрудник  
лаборатории  
проблем  
геохимического  
картирования  
и мониторинга,  
Учреждение  
Российской  
академии наук  
Институт геохимии  
им. А.П. Виноградова  
Сибирского  
отделения РАН

**М.В. Пастухов,**

научный сотрудник  
лаборатории  
проблем  
геохимического  
картирования  
и мониторинга,  
Учреждение  
Российской  
академии наук  
Институт геохимии  
им. А.П. Виноградова  
Сибирского  
отделения РАН

ний минерализации (рис. 2), о чем свидетельствует уменьшение коэффициентов вариации. Максимальный интервал изменения минерализации воды (89,8-102,4 мг/л) за 13-летний период исследований был отмечен в 1998 г.

Средняя минерализация за изученный период составляет 95,46 мг/л. Относительно пониженная минерализация чаще всего отмечается в январе-феврале. Сезонные изменения состава воды происходят на фоне межгодовых, циклических изменений минерализации, обусловленных, преимущественно, гидрокарбонат-ионом. Статистический анализ показал наличие отчетливой корреляции между гидрокарбонат-ионом и минерализацией ( $R=0,82$ ), а также между калием и натрием ( $R=0,74$ ), более слабо выражена корреляция минерализации и содержания сульфат-иона ( $R=0,47$ ).

Максимальное межгодовое содержание кальция отмечалось в 1954-1955 гг. (табл. 1). Некоторое повышение содержания  $Ca^{2+}$  в 2004 г. полностью компенсируется заметным снижением его концентрации в последующие годы (2005-2009 гг.). В последние годы максимальное содержание  $Ca^{2+}$  (17,0 мг/л) отмечалось в октябре 2003 г., минимальное (14,0 мг/л) – в январе 2008 г., среднее за последние 13 лет – 15,44 мг/л. Судя по характеру тренда (рис. 3), выделяются 2-5-летние циклы изменения его концентрации.



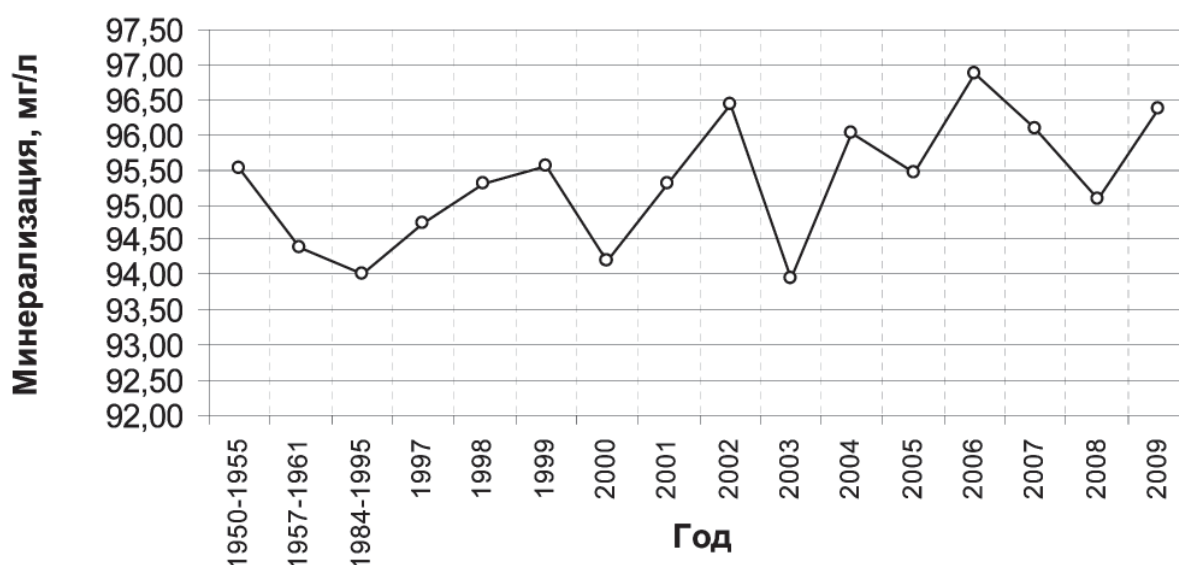
**Рис. 1.** Карта-схема нахождения мониторинговой станции (звездочка) в п. Листвянка.

**Таблица 1**

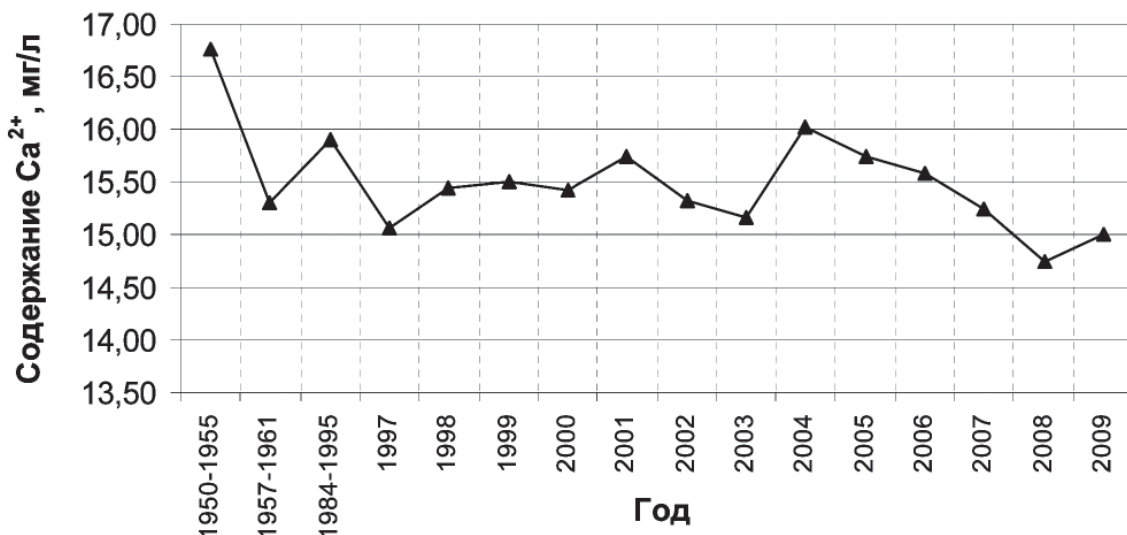
Средние содержания основных ионов, растворенного кислорода и рН в воде истока р. Ангары (мг/л)

Компонент/год	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ΣМ	O <sub>2</sub>	рН
1950-1955 гг. [3]	4,30	16,76	2,30	67,50	0,43	4,24	95,53	12,39	7,45
1950 г. [3]	3,98	16,40	2,58	67,18	0,54	3,96	94,64	12,53	7,55
1951 г. [3]	5,15	16,43	2,01	67,24	0,39	4,40	95,62	12,74	7,40
1952 г. [3]	3,47	16,14	2,69	65,24	0,37	4,40	92,31	12,10	7,50
1953 г. [3]	4,97	16,52	2,13	68,73	0,43	3,44	96,22	12,66	7,50
1954 г. [3]	3,96	17,50	2,13	67,51	0,43	4,64	96,17	12,25	7,45
1955 г. [3]	4,23	17,57	2,23	69,13	0,41	4,50	98,07	12,06	7,40
1957-1961 гг. [4]	5,6	15,3	3,2	64,7	0,90	4,5	94,4	–	–
1984-1995 гг. [5]	4,20	15,9	3,2	62,70	0,90	6,20	91,3-96,7	–	7,5-8,5
1997 г. [7]	4,33	15,06	3,33	65,98	0,62	5,40	94,73	12,25	–
1998 г. [7]	4,39	15,44	3,30	65,04	0,52	6,62	95,29	12,76	–
1999 г. [7]	4,26	15,51	3,57	65,15	0,64	6,40	95,54	13,43	–
2000 г. [7]	4,12	15,42	3,29	64,83	0,61	5,94	94,21	13,44	–
2001 г. [7]	4,11	15,73	3,35	65,57	0,58	5,97	95,30	13,01	–
2002 г. [7]	4,22	15,33	3,37	67,39	0,61	5,33	96,44	12,40	–
2003 г. [7]	4,03	15,17	3,16	65,56	0,60	5,16	93,95	10,18	–
2004 г.	3,95	16,01	3,25	66,08	0,56	4,94	96,01	10,89	7,85
2005 г.	3,79	15,73	3,38	66,42	0,63	5,32	95,47	10,14	–
2006 г.	4,39	15,57	3,50	66,86	0,62	5,72	96,87	10,61	–
2007 г.	4,44	15,25	3,44	66,67	0,63	5,31	96,09	11,41	7,08
2008 г.	4,49	14,73	3,31	65,82	0,72	5,31	95,08	12,06	7,45
2009 г.	4,71	14,99	3,27	66,52	0,73	5,65	96,37	14,41	7,44

Примечание: «–» отсутствие данных.



**Рис. 2.** Изменение минерализации в воде истока р. Ангары за период 1950-2009 гг.



**Рис. 3.** Изменение содержания Ca<sup>2+</sup> в воде истока р. Ангары за период 1950-2009 гг.

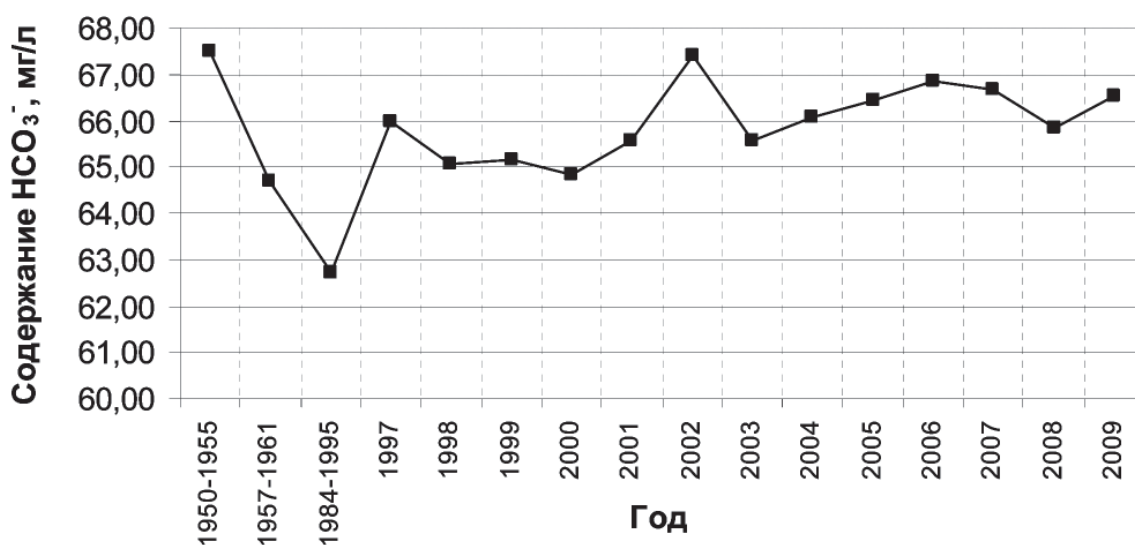
По сезонам года концентрация магния фактически не изменяется. Минимальные межгодовые содержания отмечались в 1955-1959 гг. (табл. 1). Минимальное разовое содержание по нашим данным – 2,55 мг/л отмечено в 1997 г., максимальное – 4,26 мг/л в 1999 г., среднее за изученный нами период времени – 3,36 мг/л. Следует также отметить, что в 1950-1955 гг. [3] содержание магния было значительно ниже, чем в последующие годы, начиная с 1957 г. (табл. 1). После этого наблюдается практически субгоризонтальный тренд его распределения. Согласно проведенным нами за 13-летний период измерениям содержание магния всего в 18 случаях (из 400) было меньше 3 мг/л.

У щелочных ионов за период 1997-2004 гг. прослеживался общий отрицательный тренд

[7]. Планомерное снижение концентрации K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> происходило по 2005 г. В январе 2006 г. отмечено повышение содержания щелочных ионов, после чего вплоть по 2009 г. изменения имеют явную положительную тенденцию. Минимальная разовая сумма щелочей – 3,54 мг/л отмечалась в последней декаде 2005 г., максимальная – 5,09 мг/л – летом 2009 г., среднее содержание щелочей за изученный период составило 4,21 мг/л.

Тренды увеличения концентраций за последние годы установлены для гидрокарбонатов и менее выраженные – для хлоридов. Для гидрокарбонат-иона характерно чередование максимумов и минимумов с периодичностью в 3-5 лет (рис. 4).

Ранее отмечалось [3] увеличение гидрокарбонат-иона в зимнее время и объяснялась эта закономерность влиянием вод р. Селенги, которые могли непосредственно попадать в исток р. Ангары. Сейчас имеются



**Рис. 4.** Изменение содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в воде истока р. Ангары за период 1950-2009 гг.

данные [9], показывающие, что в мелководной зоне оз. Байкал возле устья р. Селенги содержание гидрокарбонат-иона может достигать 90 мг/л. Поверхностные конвективно-градиентные течения в оз. Байкал вблизи устья р. Селенги перемешивают поступивший водный поток с водой Байкала. Затем направление течения проходит в южную часть Байкала вдоль западного берега, т.е. непосредственно подходят к истоку р. Ангары. Однако полученные нами данные не всегда подтверждают именно зимнее увеличение гидрокарбонат-иона, а скорее свидетельствуют о цикличности изменения концентраций. Максимальное разовое содержание 70,52 мг/л отмечено в марте 2002 г., минимальное – 61,9 мг/л в марте 2001 г., среднее содержание за изученный период составляет 65,97 мг/л. В последние годы содержание гидрокарбонат-иона близко к среднему и интервал колебаний концентрации незначителен. Наибольший интервал вариаций содержания отмечался в 1998-2002 гг. По литературным данным [5] (табл. 1, рис. 4) минимальное содержание гидрокарбонат-иона было отмечено в период 1984-1995 гг.

Максимальное среднегодовое содержание хлорид-иона в воде истока р. Ангары было отмечено в 1957-1961 гг. [4] (табл. 1) – 1,9 мг/л и 0,9 мг/л в 1984-1995 гг. [5]. М.Д. Николаева [4] считает, что на самом деле «эта величина значительно ниже, чем среднее количество хлоридов в озере (0,9 мг/л), что связано с различием в методах определения. Если же произвести расчет по методике, при-

**Ключевые слова:**

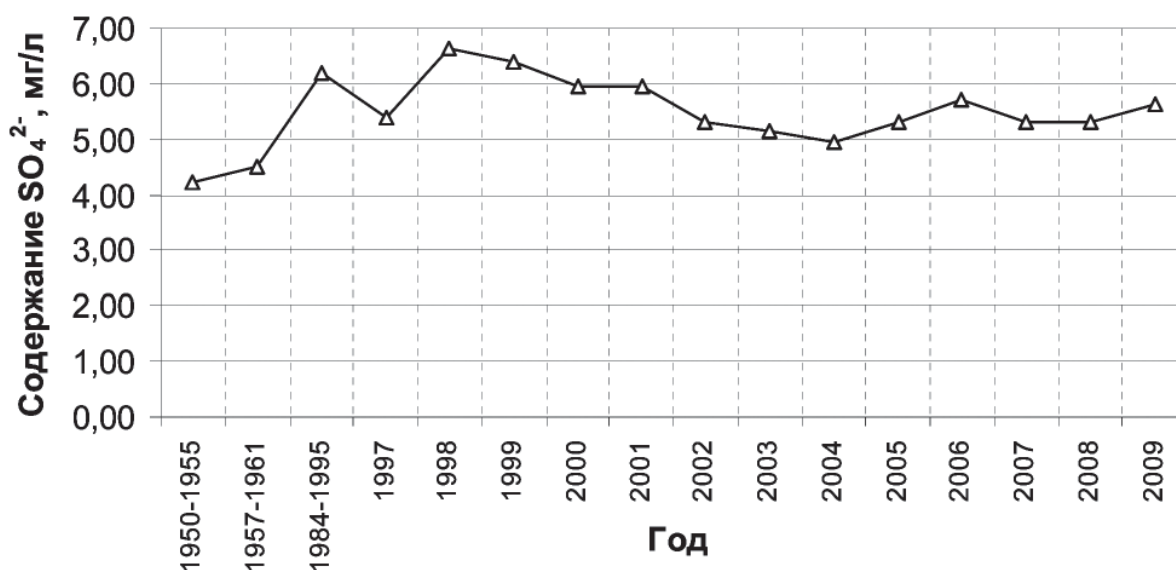
мониторинг,  
ионный состав воды,  
река Ангара

меняемой на Байкале, то концентрации хлоридов окажутся близкими». Другими исследователями [3, 5, 7] и по нашим данным такие высокие среднегодовые концентрации не подтвердились. Только в летнее время 2003 г. содержание хлорид-иона однажды достигало максимального значения – 1,6 мг/л. Минимальное содержание было отмечено летом 1998 г. и составляло 0,35 мг/л, среднее за весь период наших наблюдений – 0,62 мг/л. Повышенные концентрации хлорид-иона часто отмечались в летнее время года, а низкие значения характерны в зимний период с ноября по февраль. В целом, для хлорид-иона в последние два года намечается незначительный рост его концентрации.

Размах варьирования среднегодовых величин сульфатов превышает погрешность анализа. Среднее содержание сульфат-иона за исследуемый период (5,66 мг/л) остается повышенным относительно его значений в 1950-1955 гг. (4,24 мг/л) [3] (табл. 1). Повышенное среднее содержание – 6,2 мг/л приводится в работе [5] за период 1984-1995 гг. Максимальные разовые значения составляют 8 мг/л, а максимальные среднегодовые концентрации отмечались в период 1998-1999 гг. (рис. 5).

Повышение содержания сульфат-иона, а также ртути в этот период времени объяснялось [6, 7] происходящими небольшими землетрясениями в Прибайкалье. Наиболее крупное землетрясение произошло 09.02.1999 г.

Минимальная концентрация сульфат-иона (3,1 мг/л) отмечено зимой 1997-1998 гг. За



**Рис. 5.** Изменение содержания сульфат-иона в воде истока р. Ангары за период 1950-2009 гг.

последние годы наблюдений не происходит увеличения концентрации сульфат-иона, более того, в 2007-2008 гг. проявляется некоторая отрицательная тенденция (рис. 5), что, возможно, обусловлено временной приостановкой деятельности Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Однако М.А. Грачев [8] считает, что если бы источником повышенных содержаний сульфат-иона в воде оз. Байкал были стоки комбината, то отмечалась бы прямая корреляция между содержаниями натрия и сульфат-иона. Как показал статистический анализ макрокомпонентов в 400 пробах воды истока Ангары, это не установлено.

Среднее годовое содержание растворенного в воде кислорода за изученный период изменяется от 10,14 до 14,41 мг/л (табл. 1). Концентрация его достаточно отчетливо определяется несколькими факторами [3]: «взаимоотношение вода-атмосфера, биологические процессы, предшествующая температура воды, а также перемешивание вод Байкала во время гомотермии – все это суммируется в картине кислородного режима вод, поступающих из Байкала в Ангару». Как показали наши наблюдения за 13-летний период, большое значение имеют сезонные факторы. В летнее время при повышении температуры воды содержание кислорода уменьшается, т.к. активизируется процесс фотосинтеза у планктонных водорослей. При понижении температуры наблюдается обратный процесс – рост содержания кислорода. Соответственно, высокие его концентрации обычно отмечаются в зимнее время, в

первом и последнем кварталах года, а низкие – в летнее время года. Среднее содержание кислорода за период 1997-2009 гг. составляет 11,93 мг/л. Минимальное среднегодовое содержание кислорода (10,11 мг/л) было зафиксировано в 2003-2006 гг., а максимальное среднегодовое содержание (14,41 мг/л) отмечено в 2009 г. (табл. 1).

Проведенные систематические мониторинговые наблюдения свидетельствуют о несущественных изменениях ионного состава воды истока р. Ангары за последние 59 лет, что, в основном, связано с сезонными факторами, с природными катаклизмами (землетрясения, ураганы) и с изменениями уровня оз. Байкал. В настоящее время не установлено влияние антропогенного воздействия на макросостав воды, что объясняется буферизирующей функцией самого Байкала [3, 8]. При этом И.В. Глазунов считал, что «время средней сменяемости его воды около 400 лет» [3].

## Заключение

Полученные нами аналитические данные по макрокомпонентному составу воды истока р. Ангары, их сравнительный анализ и сопоставление с ранее опубликованной информацией подтверждают общепринятое мнение о фактически постоянном ионном составе ангарской воды, как, соответственно, и воды Байкала. Отмеченные в последние годы флуктуации в изменении содержания гидрокарбонатов, хлоридов,



общей суммы ионов и кислорода отражают 3-5-летние природные циклы изменений, когда максимумы сменяются минимумами или наоборот.

*Работа поддержана интеграционным проектом СО РАН № 122.*

### **Литература**

1. Бочкарев П.Ф. Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1959. 155 с.
2. Вотинцев К.К. Гидрохимический режим озера Байкал в районе пос. Лиственничного / Вотинцев К.К., Глазунов И.В. // Гидрохимические исследования озера Байкал. Под ред. К.К. Вотинцева. Труды Лимнологического института. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. том III (XXIII). С. 3-56.
3. Глазунов И.В. Гидрохимический режим и химический сток реки Ангары // Гидрохимические исследования озера Байкал / Под ред. К.К. Вотинцева. Труды Лимнологического института. М.: Изд-во Академии наук СССР. 1963. Том III (XXIII). С. 57-94.
4. Николаева М.Д. К гидрохимии Иркутского водохранилища // Биология Иркутского водохранилища / Под ред. Г.И. Галазия. Труды Лимнологического института. М.: Изд-во «Наука», 1964. Том II (31). С. 17-40.

5. Шпейзер Г.М. Водноэкологический мониторинг и качество вод реки Ангары / Шпейзер Г.М., Дедова Л.И., Дюберг В.М., Евсютин А.Г., Жучева Т.В., Куимова Л.П., Лобкова Л.И., Ломоносов И.С., Макаров А.А., Малевский А.Л., Проховник Л.Б., Писарский Б.И. // Материалы 1-го научно-методического семинара «Состояние р. Ангары и пути управления использованием ресурсов и их качеством». Второе издание. М.: Московский общественный научный фонд, 2000. С. 49-64.
6. Коваль П.В. Ртуть в воде истока р. Ангары / Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д., Саньков В.А., Гапон А.Е. // ДАН. 2003. Т. 389. № 2. С. 235-238.
7. Коваль П.В. Гидрохимические характеристики поверхностного стока озера Байкал (1997-2003) / Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д., Гапон А.Е., Склярова О.А., Чернигова С.Е. // ДАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 663-667.
8. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 156 с.
9. Байкал. Атлас. М.: ФСГКР, 1993. 160 с.



V.I. Grebenshchikova, N.A. Zagorul'ko, M.V. Pastukhov

## STUDY OF IONIC WATER STRUCTURE OF RIVER ANGARA (LAKE BAIKAL)

The aim of this study is to give analysis of possible changes, which could be carried out in macrocomponent waters of the Baikal in the period of extensive anthropogenic load. The outlet of the Angara river has been investigated in the period of 1997-

2009 years. The results have good correlation with previous data and correspond to conventional view on definite water composition. Recently minor positive trends take place in change of alkaline element content, hydrocarbonates, oxygen and total

ions, at the same time a negative trend of calcium concentration distribution occurs.

**Key words:** monitoring, ionic structure of water, the river Angara





# ДИНАМИКА ПОТОКОВ

## ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

в дельте р. Волги

**Исследованы потоки загрязняющих веществ в дельте р. Волги за период 1977-2007 гг. Показано, что в последние годы потоки некоторых веществ заметно уменьшились, особенно нефтяных углеводородов, хлорорганических веществ и некоторых тяжелых металлов (медь). Отмечены существенные межгодовые колебания концентраций загрязняющих веществ и стока воды, при этом изменчивость гидрохимических характеристик существенно выше, чем стока воды.**

### Введение

**П**роблема оценки потоков загрязняющих веществ (ЗВ), поступающих из р. Волги в Каспийское море, по-прежнему остается актуальной, поскольку эта река является главным поставщиком ЗВ в Каспийском регионе [1]. Сложность проблемы состоит в том, что при расчетах нужно учитывать как гидрологические (объем стока, его сезонные и межгодовые изменения), так и гидрохимические факторы (концентрации ЗВ, их изменение в пространственно-временном аспекте). Колебания этих характеристик могут быть весьма значительными, что затрудняет выделение каких-либо трендов. Тем не менее, если рассматривать достаточно длинные ряды наблюдений, можно сделать вполне определенные выводы об изменении потоков ЗВ за последние годы.

Качество воды Нижней Волги определяется, в основном, поступлением ЗВ из Волгоградского водохранилища. Кроме того, имеются местные сбросы промышленных, коммунальных и ливневых сточных вод. Помимо точечных источников имеется сельскохозяйственная (диффузная) составляющая нагрузки, которая в основном формируется на водосборах малых и средних водотоков водной системы Волги. Заметную роль может играть вынос ЗВ из донных отложений [2, 3].

**В.Ф.Бреховских\***,

доктор технических наук, профессор, руководитель группы, Институт водных проблем (ИВП РАН)

**З.В.Волкова,**

кандидат географических наук, старший научный сотрудник, Институт водных проблем (ИВП РАН)

**С.К.Монахов,**

кандидат географических наук, директор, Каспийский морской научно-исследовательский центр (КаспМНИЦ)



*Концентрации загрязняющих веществ в воде дельты*

Рассмотрим динамику содержания ЗВ в вершине дельты р. Волги за последние 30 лет (табл. 1). Как видно из таблицы, содержание некоторых веществ заметно снизилось, начиная с периода 1977-1993 гг. Это в первую очередь относится к нефтяным углеводородам (НУ), среднемноголетняя концентрация которых уменьшилась в 3,5 раза. В меньшей степени это относится к Cu (уменьшение в 1,6 раза) и Zn (уменьшение в 1,3 раза по сравнению с периодом 1995-2004 гг.). У остальных металлов (Cr, Pb, Co, Cd, Ni) изменений практически не наблюдалось, также как у фенолов и СПАВ. Следует отметить, что в отдельные годы периода 2001-2007 гг. концентрации некоторых веществ превышали среднемноголетние значения, но это не меняло общей картины.

Самые заметные изменения в течение последних лет произошли в содержании хлорорганических пестицидов (табл. 2). Как видно из таблицы, концентрации веществ группы ГХЦГ уменьшились в 7-8 раз, а ДДЭ

\* Адрес для корреспонденции: [vadim@aqua.laser.ru](mailto:vadim@aqua.laser.ru)

**Таблица 1**

Концентрации основных загрязняющих веществ в вершине дельты р. Волги (г/с Верхнее Лебяжье) за 1977-2007 гг. (по данным Росгидромета и ИВП РАН)

Год	W, км <sup>3</sup>	Концентрация ЗВ										
		НУ	СПАВ	Фенолы	Cu	Zn	Cr	Pb	Co	Ni	Cd	Mn
		мг/л			мкг/л							
1977-1993	265	0,27	0,02	2,5	8,1	18,4	–	–	–	–	–	–
1995-2004	251	0,20	0,03	4	6,6	36	1,1	1,2	1	5,6	0,4	1,3
2001	281	0,14	0,03	3	4	10	2,8	3	3	13,6	1,1	2,5
2002	261	0,05	0,06	3	6	76	0,8	1,3	2,5	3,5	0,6	2,1
2003	250	0,07	0,02	3	2	62	1	0,8	0,2	3,4	0,1	1,1
2004	261	0,11	0,03	2	5	12	0,2	0,8	0,3	2,5	0,1	0,9
2005	254	0,08	0,03	2	8	17	0,7	0,8	0,1	2,3	0,5	0,7
2006	208	0,05	0,03	2	4	10	0,5	0,5	0,1	16	–	1,1
2007	282	0,05	0,03	1	6	10	0,4	1,2	0,2	3	–	2,5
2001-2007	257	0,08	0,03	2	5	28	0,9	1,2	0,9	6,3	0,4	1,6

Примечание: «–» отсутствие данных

**Таблица 2**

Концентрации растворенных хлорорганических веществ (нг/л) и их потоки (кг) в вершине дельты (по данным Росгидромета)

Период	А-ГХЦГ		Г-ГХЦГ		ДДЭ		ДДТ	
	Концентр.	Поток	Концентр.	Поток	Концентр.	Поток	Концентр.	Поток
1983-1990 гг.	3,3	864	4,8	1260	3,8	996	14,2	3720
1995-2004 гг.	1	251	0,4	102	0,1	26	0,7	180
2004-2007гг.	0,4	100	0,7	175	0,1		0,6	150

и ДДТ – в 38 и 24 раза, соответственно. Исходя из этого и учитывая, что объем стока р. Волги меняется существенно меньше, можно уже заранее предположить, что потоки пестицидов и НУ в дельту, а значит и в Каспийское море, также должны резко снизиться.

Обобщение материалов гидрохимических исследований Росгидромета за период 2001-2007 гг. для 11 станций Нижней Волги, расположенных, в основном, в западной части дельты, показало, что достаточно однородно по станциям распределены Cu, Fe, Zn, Ni, Mo. Большой неоднородностью отличаются распределения Co, Cd, Mn. Из данных по станциям не прослеживается увеличение большинства концентраций микроэлементов и других ЗВ в районе г. Астрахань, что свидетельствует об отсутствии ярко выраженного влияния сбросов ЗВ на показатели качества

вод в этом районе. Увеличение характерно только для меди.

Приведенные выше данные характеризуют растворенные в воде формы веществ (в частности, ТМ). Однако накопленные к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что в речных водах ТМ мигрируют главным образом в составе взвешенного вещества [4-7]. Уменьшение скоростей течения в дельтовых водотоках способствует седиментации крупных фракций взвешенных веществ, изменяет соотношение взвешенных и растворенных форм, меняет характер круговорота элементов в водной среде [8]. При этом оценки, полученные разными исследователями, могут заметно различаться. Так, в работе [9] на основании теоретических оценок сорбции ЗВ на частицах взвеси утверждалось, что ориентировочный сток ЗВ на взвеси в среднем может составить относи-

тельно массы ЗВ, поступающих в дельту в растворенном виде, для НУ 4,8 %, СПАВ 0,06 %, Cu 4,3 %, Zn 5,2 %.

Однако в ходе выполнения совместных экспедиций ИВП РАН и КаспНИРХа на Нижней Волге в 1997-1999 гг. были выявлены совершенно иные зависимости [10]. Пробы воды отбирались на участке реки от г. Волгоград до г. Астрахань и в отдельных рукавах дельты (Бахтемир, Бузан, Кизань, Ахтуба и др.). Концентрации ТМ во взвеси определяли на флуоресцентном рентгеноспектрометре RIX-2000 (Rigaku, Япония) с помощью калибровочных графиков. Компьютерная программа прибора позволяла сразу получать концентрации ТМ в мкг/л.

Сопоставление концентраций исследованных ТМ в растворенном виде и во взвешенном веществе полностью подтвердило то, что в основном они сосредоточены во взвеси (табл. 3).

Как видно из табл. 3, где приведены данные для четырех элементов, в среднем картина распределения форм для Zn и Mn мало менялась от года к году, тогда как для Cu и Pb размах колебаний был достаточно заметным. Эти элементы характеризовались также высокой пространственной изменчивостью как в русле, так и в рукавах дельты – доля взвешенных форм Cu изменялась от 46 до 95 %, Pb от 28 до 100 %. То же самое относится к Zn – на взвешенных в воде частицах адсорбировалось от 7 до 52 %. Для Cd диапазон изменений был меньше – от 85 до 97 % (в среднем составило 90 % как на русловом участке, так и в дельте). Близкие к этим цифрам величины наблюдались также для Ni. Вообще же в составе взвеси в наибольшем количестве содержались Fe и Mn, причем содержание обоих металлов хорошо коррелировало с общей массой взвеси в воде. В

#### Ключевые слова:

потоки,  
загрязняющие  
вещества,  
сток,  
р. Волга



табл. 3 приведены также величины соотношения взвешенных и растворимых форм ТМ как за 1997-1998 гг., так и среднемноголетние за период 1997-2004 гг. Для Zn, Cu и Pb эти величины полностью совпадают, а для Mn несколько различаются.

Таким образом, можно утверждать, что в водах Нижней Волги и дельты реки явное преобладание растворенной формы характерно только для Zn [11-13].

Для выявления сезонной динамики содержания ТМ во взвешенном веществе в 1998-1999 гг. были проведены наблюдения у г. Астрахань. Пробы воды отбирались в периоды половодья, зимней и летне-осенней межени. Наибольшее количество взвеси фиксировалось в пик половодья (май), наименьшее – в зимний период. Анализ содержания металлов во взвеси показал, что зимой взвешенные формы обнаруживаются только для Fe и Mn, а остальные металлы присутствуют в следовых количествах (рис. 1).

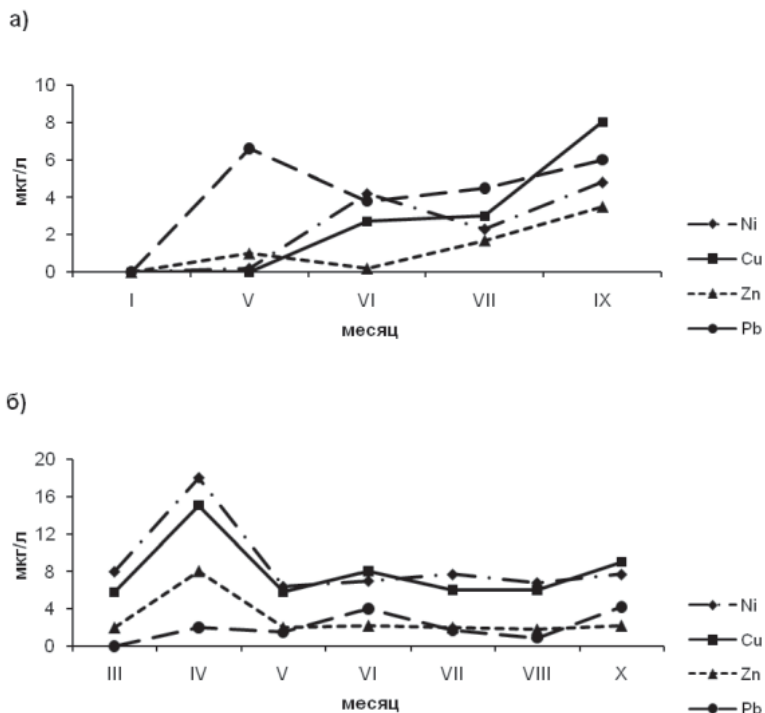
Оказалось, что повышенные концентрации ТМ во взвеси наблюдаются не только в паво-

#### Таблица 3

Среднее содержание ТМ в растворенной и взвешенной форме (в %) в русловой части Нижней Волги и рукавах дельты (август-сентябрь 1997-1998 гг.) и соотношение взвешенных и растворенных форм (данные ИВП РАН и КаспНИРХ)

Район	Zn		Cu		Mn		Pb	
	раств.	взвеш.	раств.	взвеш.	раств.	взвеш.	раств.	взвеш.
Русловая часть	81	19	20	80	15	85	17	83
	81	19	50	50	9	91	44	56
Рукава дельты	75	25	28	72	13	87	22	78
	83	17	58	42	10	90	30	70
Соотношение взвешенных и растворенных форм ТМ в воде Н.Волги за 1997-1998 гг. и за период 1997-2004 гг. (в скобках)	0,25 (0,26)		1,6 (1,3)		7,3 (6,0)		2,6 (2,6)	

Примечание: числитель – 1997 г., знаменатель – 1998 г.



**Рис. 1.** Сезонное распределение взвешенных форм тяжелых металлов в воде р. Волги.

док, но и в период летне-осенней межени. Одной из причин этого, возможно, является поглощение металлов фитопланктоном, вследствие чего летний период массового развития фитопланктона сопровождается снижением содержания растворенных форм ТМ и увеличением содержания во взвеси. Таким образом, межгодовая и сезонная изменчивость содержания обеих форм ТМ и их соотношения во многом определяется расходами воды р. Волги и количеством взвешенных веществ, а также продукционными процессами.

Совершенно очевидно, что колебания стока самым непосредственным образом влияют на количество ЗВ, выносимых с речной водой в Каспийское море.

#### *Гидрологические характеристики дельты*

Следует отметить, что русловая сеть дельты достаточно густа, причем количество водотоков постоянно изменяется [14]. В настоящее время можно выделить 5 крупных систем, через которые волжская вода поступает в Северный Каспий – Бузана, Болды, Камызяка, Старой Волги и Бахтемира [9, 15].

Сложная система водотоков и их изменения создают большие трудности в определении стока воды, особенно в средней части дельты и в низовье за достаточно короткие периоды. Поэтому сток воды по отдельным водным системам оценивается с использованием наблюдений за стоком Волги в вершине

дельты и связей его со стоком отдельных рукавов [9]. В период зарегулированного режима стока Волги (после 1961 г.) выделяют ряд характерных периодов: 1961-1970 гг. – с водностью, близкой к средней за весь период наблюдений (среднегодовой суммарный расход воды в вершине дельты 7640 м<sup>3</sup>/с); 1971-1977 гг. – с пониженной водностью (маловодная фаза), средний расход 6290 м<sup>3</sup>/с; 1978-1993 гг. – с повышенной водностью (многоводная фаза), средний расход 8560 м<sup>3</sup>/с и 1995-2007 гг. – продолжение периода с повышенной водностью, средний расход 8112 м<sup>3</sup>/с. При анализе сезонной изменчивости стока обычно выделяются: зимняя межень (I квартал), весеннее половодье (II), летняя межень (III), осенняя межень (IV). Поскольку сток воды в период летней и осенней межени различается мало, то часто эти периоды объединяют. Расходы в западной части дельты значительно превышают расходы в восточной ее части. В среднем за период 1995-2004 гг. соотношение величин расходов западной и восточной частей дельты составило 1,7.

Наиболее значительные обобщения данных о величинах стока р. Волги относятся, в основном, к периодам 1961-1993 гг. и 1977-1993 гг. [9]. Согласно этим данным среднегодовая величина стока в створе Верхнее Лебяжье изменялась от 234±43 (1961-1981 гг.) до 265±41 (1977-1993 гг.) км<sup>3</sup>. В рассматриваемый период 2001-2007 гг. он равен 257±25 км<sup>3</sup>. В период наблюдений с зарегулированным стоком 1961-2007 гг. среднегодовая величина стока составляет 250±42 км<sup>3</sup>. Величина коэффициента межгодовой вариации стока в период 1961-1981 гг. была равна 13 %, а в период 1987-2007 гг. – 17%. Экстремально высокие величины стока наблюдались в 1991 и 1999 гг, а экстремально низкие – в 1973 и 1996 гг.. Объемы стока в первом случае составляли 321 и 292 км<sup>3</sup>, а во втором – 164 и 178 км<sup>3</sup>. Годовые объемы стока в 1991 и 1973 гг. различаются в 2 раза, в 1999 и 1996 гг. – в 1,6 раза (табл. 4). Существенным изменениям подвержены и сезонные колебания стока. В период 1961-1993 гг. сток в зимнюю межень был равен 48,1 км<sup>3</sup>; в период половодья 101,6, в летнюю межень 47, в осеннюю межень 46,3 км<sup>3</sup>, что составляет, соответственно, 19,8; 41,8; 19,3; 19,0 % от величины многолетнего стока. Следует отметить, что процентное отношение (к годовому) объемов стока в различные сезоны в средние и экстремальные годы существенно различается. Для экстремально многоводных и экстремально маловодных лет они различаются для периодов летней и зимней межени в 1,8 раза, в половодный период в 2,3 раза, осенней межени в 1,5 раза

**Таблица 4.1**

Сезонные объемы стока в вершине дельты р. Волги в многоводные и маловодные годы в период 1961-2007 гг. и 1961-1993 гг. (в числителе объем, км куб., в знаменателе % от многолетнего стока)

Годы	Объем стока, куб. км				
	I-III	IV-VI	VII-IX	X-XII	Год
1961-1993 гг.	<u>48,1</u>	<u>101,6</u>	<u>47</u>	<u>46,3</u>	<u>243</u>
	19,8	41,8	19,3	19,05	100
1995-2007 гг.	<u>58,8</u>	<u>161,6</u>	<u>51</u>	<u>49,5</u>	<u>256</u>
	23	63,1	19,9	19,3	100
<b>Многоводные годы</b>					
1991	<u>58,8</u>	<u>161,6</u>	<u>51</u>	<u>49,5</u>	<u>321</u>
	18,3	50,4	15,9	15,4	100
1999	<u>65,1</u>	<u>130,4</u>	<u>53</u>	<u>43,5</u>	<u>292</u>
	22,3	44,5	18,2	14,9	100
<b>Маловодные годы</b>					
1996	<u>38,2</u>	<u>62,3</u>	<u>39,9</u>	<u>37,6</u>	<u>178</u>
	18,8	43,1	38,1	21,1	100
1973	<u>32,6</u>	<u>70,4</u>	<u>28,4</u>	<u>32,1</u>	<u>164</u>
	20	43,2	17,4	19,7	100

**Таблица 4.2**

Сезонные объемы стока в вершине дельты р. Волги и в истоках основных рукавов за период 1961-1993 гг. (Устьевая область, 1998 г.)

Водоток	Объем стока, куб. км				
	I-III	IV-VI	VII-IX	X-XII	Год
Вершина дельты	48,1	101,6	47	46,3	243
Бузан, исток	16,3	37,8	16	15,3	85,4
Волга, Н.Лебяжье	31,8	63,8	31	31	157,6
Рычан, Яманцуг	1	2,9	1	1	5,9
Болда, Началово	2,3	5,4	2,1	2,1	11,8
Камызяк, исток	7,3	15,4	7,2	7,2	37
Ст. Волга, исток	5,1	10,5	5	5	25,6
Бахтемир, исток	16,1	29,7	15,8	15,8	77,3

Водоток	Объем стока, куб. км				
	I-III	IV-VI	VII-IX	X-XII	Год
Вершина дельты	48,1	101,6	47	46,3	243
Волга, Н.Лебяжье	31,8	63,8	31	31	157,6
Бузан, исток	16,3	37,8	16	15,3	85,4
Бахтемир, исток	16,1	29,7	15,8	15,8	77,3
Камызяк, исток	7,3	15,4	7,2	7,2	37
Ст. Волга, исток	5,1	10,5	5	5	25,6
Болда, Началово	2,3	5,4	2,1	2,1	11,8
Рычан, Яманцуг	1	2,9	1	1	5,9

(табл. 2). Так, в многоводный 1991 г. 50 % годовой величины стока давало половодье, в то время как в маловодный 1973 г. – только 43 % (в среднемголетний 41,8 %), а меженные величины стока в маловодный год были более высокими, чем в многоводный год. Сезонная неравномерность распределения стока в различные по водности годы оказывает влияние и на потоки ЗВ в связи с различиями условий формирования концентраций ЗВ в бассейне, особенно в половодный и меженные периоды.

#### Потоки загрязняющих веществ

Расчет потоков ЗВ в вершине дельты (створ с. Верхнее Лебяжье) для периода 2001-2007 гг. выполнялся по формуле  $M=C(t)W(t)$ , где  $C(t)$ ,  $W(t)$  – концентрации ЗВ и сток воды, отнесенные к рассматриваемому створу водотока за определенный период времени (годовые, сезонные, многолетние), полученных из имеющихся  $N$  наблюдений за расчетный период. Такие упрощения в расчете потоков обусловлены большими ошибками в определении потоков за короткие интервалы времени из-за недостаточной полноты исходного материала и погрешностей определения стока воды и концентраций ЗВ, связанных с отсутствием непрерывности в получении данных, со случайностью уровня загрязнения в момент наблюдений и др. Полученные таким образом величины годовых потоков ЗВ в вершине дельты представлены в табл. 5.

Для сравнения в этой таблице приведены также усредненные данные за периоды 1977-1993 гг. [9], 1995-2004 гг. [1] (данные Росгидромета). Нетрудно заметить, что в 3-м периоде потоки некоторых веществ существ-



**Таблица 5**

Сезонные и годовые величины потоков загрязняющих веществ в вершине дельты в различные периоды

Годы	Си	Zn	Ni	Сг <sub>общ</sub>	Pb	Со	Cd	Mn	Fe <sub>общ</sub>	Фенолы	НУ	СПАВ
	Т								тыс.т			
летне-осенняя межень												
1977-1992	706	1770	662	68	136	68	39	127	22,40	0,25	22,60	1,42
2001-2007	487	2920	662	68	136	68	39	127	22,40	0,29	6,81	3,21
зимняя межень												
1977-1993	590	1480	343	78	78	98	29	128	7,84	0,21	18,90	1,19
2001-2007	294	1275	343	78	78	98	29	128	7,84	0,10	3,92	1,28
весеннее половодье												
1977-1992	926	2330	663	116	104	65	21	161	29,69	0,33	29,70	1,86
2001-2007	474	2221	663	116	104	65	21	161	29,69	0,22	9,05	3,09
ГОДОВЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОТОКОВ												
1977-1993	2147	4876	1160	220	238	198	89	232	46,64	0,66	71,60	5,30
1995-2004	1778	9199	1668	262	318	231	89	416	59,93	0,97	54,03	6,63
2001-2007	1256	6416	1668	262	318	231	89	416	59,93	0,61	19,78	7,58

Примечание: данные за 1977-1993 гг. приведены по [6] за период 1995-2004 гг. по [4]

венно снизились по сравнению с 1-м периодом. Так, поток НУ уменьшился в 3,6 раза, фенолов в 1,1 раза, а поток Си в 1,7 раза. Поток Zn, наоборот, увеличился в 1,3 раза, как и поток СПАВ (в 1,4 раза) и ряда других металлов: Mn в 1,8, Pb в 1,3, Со в 1,2, Ni в 1,4, Fe в 1,3 раза (для этой группы металлов сравнивались величины 2-го и 3-го периодов). Следует отметить, что расходы воды в реке за указанные периоды практически совпадали, и та небольшая разница (в пределах 6 %) не могла повлиять на изменение потоков в ту или иную сторону.

Усредненные по периодам величины потоков ЗВ указывают на наличие или отсутствие общей тенденции, но они не дают возможности проследить годовую динамику потоков. Такая динамика для отдельных металлов за период 2001-2007 гг. показана на рис. 2.

Как видно из рис. 2, наиболее резкие колебания величин потоков наблюдаются у Zn – в 2002-2003 гг. его потоки были максимальны, они в несколько раз превышали потоки предыдущего года и последующих лет. Более того, они превышали максимальные значения, наблюдаемые за период 1977-1993 гг. (15,3 и 11,4 тыс. тонн в 1986 и 1987 гг., соответственно). В 2004-2007 гг. положение стабилизировалось, и потоки Zn были намного меньше, чем среднее значение за период 1977-1993 гг. (5 тыс. тонн). Поток Си был минимален в 2001 г., далее он

попеременно увеличивался и уменьшался, а к 2007 г. достиг величины, в 5 раз большей, чем начальная. Что касается других микроэлементов (Pb, Cr, Mn), их потоки были максимальны в 2001 г., затем они снижа-

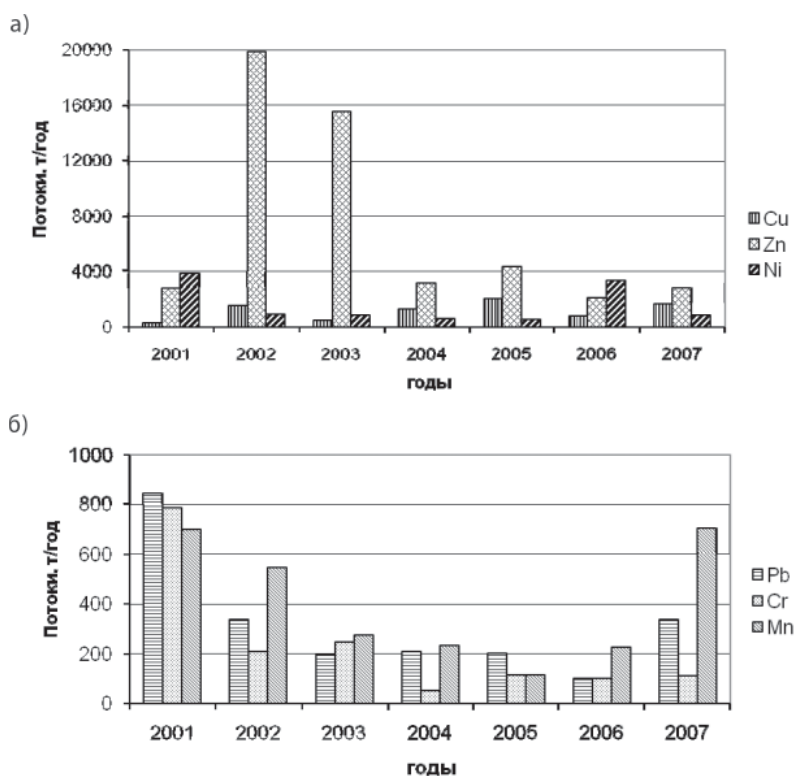


Рис. 2. Изменение потоков меди, цинка, никеля. а) потоки свинца, хрома, марганца; б) потоки в вершине дельты (Верхнее Лебяжье) в 2001-2007 гг.

лись до 2006 г., а в 2007 г. для Рb и Мп был отмечен заметный рост.

Как уже отмечалось выше, за последние 20 лет в вершине дельты отмечалось резкое снижение концентраций хлорорганических соединений (ГХЦГ, ДДЭ, ДДТ). В соответствии с этим в 2004-2007 гг. так же резко снизились и потоки этих веществ по сравнению с периодом 1983-1990 гг. (табл. 2). Для группы ГХЦГ уменьшение составило 7-8 раз, а для ДДТ 25 раз. Поток ДДЭ уменьшился в 38 раз (по сравнению с периодом 1995-2004 гг.). Все эти положительные изменения можно объяснить практически полным прекращением использования пестицидов в районе Нижней Волги (как и всего Волжского бассейна).

Для величин гидрохимических показателей и стока р. Волги характерна значительная сезонная изменчивость (табл. 5). В сезонной динамике наиболее существенное повышение концентраций металлов в воде отмечается в период зимней межени по сравнению с половодьем. В 2001-2007 гг. концентрации большинства ЗВ (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Mo, Co, Cd, Mn, HУ) имели более высокие значения зимой по сравнению с весной (табл. 3). Весной возросло содержание лишь Fe, Sn, СПАВ и взвешенных веществ, что было связано со смывом ЗВ полыми водами с обширных территорий полей дельты и Волго-Ахтубинской поймы. Заметное превышение

ПДК в этот период характерно для HУ, фенолов, а также Cu, Zn, Ni на отдельных станциях. Оценка потоков выноса ЗВ в различные сезоны показала, что весенние потоки существенно выше зимних из-за больших величин стока. Только для Co и Cd зимние потоки оказались выше весенних в 1,5 и 1,4 раза, соответственно. Превышение потоков в период весеннего половодья над зимней меженью составляет 1,1-2 раза для Mn, Рb, Cr, Cu, Zn, Ni ; 2,1-3 раза для фенолов, HУ, СПАВ, ВВ, Sn; для Fe – более 3 раз.

В общий поток ЗВ в дельте р. Волги определенный вклад вносят сточные воды, сбрасываемые в реку в Астраханской области и особенно в г. Астрахань. Для оценки этого фактора можно воспользоваться данными о поступлении ЗВ со сточными водами, приведенными в работе [9]. Хотя эти данные относятся к периоду 1988-1992 гг., можно предположить, что они не изменились кардинально и в настоящее время. Так, в указанный период поступление ЗВ со сточными водами было следующим: Cu – 1,7; HУ – 19,0; СПАВ – 37,2; фенолы – 0,3 т/год. Если теперь сравнить эти цифры с потоками веществ в вершине дельты за тот же период (табл. 5), окажется, что доля сточных вод составила: для Cu – 0,1, HУ – 0,02, СПАВ – 0,6, фенолы – 0,05 %. Получается, что в этой ситуации говорить о заметном влиянии сточных вод г. Астрахань и области на качес-



**Таблица 6**

Соотношение потоков загрязняющих веществ на морском крае дельты и в ее вершине в среднеклиматический год

Вещество	1977–1992 гг. по [9]	1995–2004 гг. по [1]
НУ	1,02	1,04
Фенолы	1,04	1,09
СПАВ	1,08	1,22
Cu	0,89	0,85
Zn	1,07	1,0
Cr	–	0,83
Pb	–	1,51
Co	–	1,57
Cd	–	1,77
Ni	–	1,29
Mn	–	1,18
Hg	–	2,10
ДДЭ	1,51	0,98
ДДТ	1,51	0,56
А–ГХЦГ	0,99	–
Г–ГХЦГ	0,97	1,06

Примечание: «–»отсутствие данных

тво воды дельты не приходится. Если учесть, что за последнее время сток некоторых ЗВ заметно снизился (в частности, для НУ почти в 4 раза, а для Cu в 1,8 раза), доля сточных вод г. Астрахань соответственно возрастет, но все равно останется невысокой (не более 1 %).

Остается выяснить еще один важный вопрос, а именно, какая доля потоков ЗВ доходит до морского края дельты. Эта задача очень сложная, поскольку регулярные наблюдения за гидрохимическими показателями в этой зоне не проводятся. Тем не менее, на основании литературных данных можно сделать некоторые приближенные оценки (табл. 6). Как видно из этой таблицы, в оба периода потоки НУ, фенолов и СПАВ увеличивались по сравнению с вершиной (особенно СПАВ). Поток Cu явно убывает (0,89 и 0,85, соответственно), а поток Zn во втором периоде остается неизменным. Резкий рост (в 1,5-2,1 раза) наблюдался у Pb, Co, Cd и Hg, в меньшей степени этот рост отмечался у Mn и Ni (в 1,18-1,29 раза). Что касается хлорорганических пестицидов, потоки ДДЭ и ДДТ увеличивались в 1,51 раза в 1-м периоде, но во 2-м периоде поток ДДЭ сохранялся, а ДДТ уменьшался почти в 2 раза. Соотношение потоков веществ группы ГХЦГ практически не менялось, но это не имеет особого значения, поскольку, как уже отмечалось выше, абсолютные значения потоков ХОП в настоящее

время резко снизились. Следует еще отметить, что водность года мало сказывается на величинах соотношений потоков, т.е. все они остаются на одном уровне как для маловодного, так и многоводного года [9].

Необходимо отметить, что все оценки потоков ЗВ производились для растворенных форм. Но, как отмечалось выше, вклад взвешенных форм в общий поток может оказаться доминирующим фактором и в результате суммарный поток будет намного больше. Поэтому динамика взвешенных веществ играет особую роль в выносе ЗВ на морской край дельты. Осаждение взвеси в рукавах дельты приводит к снижению содержания взвешенных форм ЗВ. Так, в работе [9] отмечается, что отношение количества взвеси на морском крае дельты по сравнению с вершиной составляет 0,76. В связи с этим можно лишь сказать, что расчет потоков ЗВ в Каспийское море требует особого подхода; пока же приходится опираться на весьма приближенные оценки.

## Заключение

За последние годы потоки наиболее опасных ЗВ заметно уменьшились. Так, за период 2001-2007 гг. среднегодовой поток нефтяных углеводородов уменьшился в 3,6 раза, меди в 1,7 раза по сравнению с периодом 1977-1993 гг. Наибольшее снижение отмечается у хлорорганических пестицидов – в период 2004-2007 гг. потоки гексохлоранов уменьшились в 7,0-8,6 раз, ДДТ – в 25 раз по сравнению с периодом 1983-1990 гг. Вместе с тем, для ряда веществ (в частности, цинка) наблюдается увеличение потоков на 20-30 %.

Сравнение потоков ЗВ в вершине и на морском крае дельты показало, что за период с 1977 по 2004 гг. их соотношение практически не изменилось для таких веществ как нефтяные углеводороды, фенолы, медь и цинк. В то же время для некоторых хлорорганических веществ (ДДЭ, ДДТ) это соотношение уменьшилось в 1,5-2,8 раза.

Отмечены существенные межгодовые колебания концентраций ЗВ и стока воды на нижнем участке р. Волги, при этом изменчивость гидрохимических характеристик существенно выше, чем стока воды.

## Литература

1. Изучение и обзор стока основных загрязняющих веществ из Волжского каскада. Сводный отчет по проекту № RER03G31 (00034997). Москва, 2006. 119 с.



2. Бреховских В.Ф. Современное состояние качества воды и донных отложений Нижней Волги; моделирование и оценка последствий экстремальных ситуаций / Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М. // Труды Всероссийской конференции Водные проблемы крупных речных бассейнов и пути их решения. Барнаул, 2009. С. 242-251.
3. Бреховских В.Ф. Гидроэкология: к проблеме вторичного загрязнения водных объектов / Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Перекальский В.М. // Инженерная экология. 1999. № 5. С. 18-23
4. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
5. Лапин И.А. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуарных водах / Лапин И.А., Красюков В.Н. // Океанология, 1986, Т. 26. Вып. 4. С. 621-627.
- 6.. Лапин И.А. Изучение распределения и миграции тяжелых металлов в дельте Волги / Лапин И.А., Малютин А.Н., Варванина Г.Ф. и др // Водные ресурсы. 1990. Т. 17, № 1. С. 67-74.
7. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресноводных поверхностных водах / Линник П.Н., Набиванец Б.И. // Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 272 с.
8. Dyer K.R. Sedimentation in estuaries // The Estuarine Environment. London. 1972. P. 10-32
9. Устьевая область Волги: гидролого-морфологические процессы, режим загрязняющих веществ и влияние колебаний уровня Каспийского моря. М.: ГЕОС, 1998. 280 с.
- 10.. Кочарян А.Г. Гидроэкология: тяжелые металлы в водах реки Волга // А.Г. Кочарян А.Г., Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Островская Е.В. // Инженерная экология, 2009. № 1, С. 4-13
11. Бреховских В.Ф. Микроэлементы в воде, взвеси и донных отложениях Волжского каскада и нижней Волги / Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Кочарян А.Г. // Сб. Водные ресурсы Волги. Настоящее и будущее, проблемы управления. Астрахань, 2008. С. 41-46
12. Островская Е.В. Тяжелые металлы в системе «дельта Волги – Северный Каспий» / Островская Е.В., Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Монахов С.К., Курапов А.А., Кочарян А.Г. // Юг России: экология, развитие. 2008. № 4. С. 133-140
13. Характеристика загрязнения водотоков Волго-Ахтубинской поймы и дельты Волги. Астрахань, 2006. 52 с.
14. Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.
15. Макарова Е.Н. Роль Волго-Каспийского канала в транзите загрязняющих веществ из Волги в Северный Каспий / Макарова Е.Н., Монахов С.К., Гаврилова Е.В., Петреченкова В.Г., Холина О.И. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2009. № 9. С. 50-55
16. Бреховских В.Ф. Процессы переноса и накопления тяжелых металлов на Нижней Волге / Бреховских В.Ф., Катунин Д.Н., Островская Е.В., Перекальский В.М., Попова О.В. // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 4. С. 451-461.



V.F. Brekhovskikh, Z.V. Volkova, S.K. Monakhov

## DYNAMICS OF CONTAMINANT FLOW IN RIVER VOLGA DELTA

Contaminant flows have been investigated in the period 1977 – 2007 years in the river Volga delta. During the last years flows of some substances such as oil hydrocarbons,

organochlorine contaminants, and heavy metals (copper) were shown to be less. Interannual fluctuations of contaminant concentrations and water run-off took place, hydrochemical

variability being much more higher than that of water run-off.

**Key words:** flows, contaminants, discharge, river Volga

# ВЛИЯНИЕ некоторых поверхностно-активных веществ на ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ гидроксида меди из ВОДНЫХ СТОКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

**Изучено влияние ПАВ различных типов на эффективность электрофлотационной очистки водных стоков, содержащих примеси ионов меди. Показано, что наличие анионных и катионного ПАВ повышает степень извлечения меди в виде гидроксида и расширяет рабочую область pH. Неионогенные ПАВ не оказывают влияния на электрофлотационный процесс, несмотря на то, что факт их сорбции на поверхности дисперсной фазы подтвержден электрокинетическими измерениями и изменением размера частиц в модельных системах  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – НПАВ. Повышение эффективности электрофлотационной очистки водных растворов от примесей ионов меди в присутствии ионогенных ПАВ объясняется повышением гидрофобности дисперсных частиц и образованием более устойчивых флотокомплексов с газовой фазой.**



## Введение

**К**ак было показано в нашей предыдущей публикации [1], в присутствии анионных ПАВ степень извлечения гидроксида железа из водных растворов при электрофлотации повышается с 92-94 % до 98-99 % в широком диапазоне значений pH. Степень извлечения додецилбензолсульфоната натрия ( $\text{NaDBS}$ ) за счет сорбции на дисперсной фазе гидроксида железа (III) при pH 6-7 возрастает с 10 до 50 %, а степень извлечения масляных загрязнений и ПАВ достигает 63 % без дополнительного использования различных флокулянтов.

ПАВ находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе и в технологии по очистке водных стоков флотационными методами. В литературе

**О.И. Воробьева,**  
кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

имеется немало публикаций по использованию различных ПАВ с целью повышения эффективности процесса очистки сточных вод от примесей нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов в форме малорастворимых соединений, механических примесей и т.д. Кроме того, стоки некоторых производств, например, гальванических могут содержать ПАВ в качестве примесей. Однако закономерности и механизм действия ПАВ различной природы на флотационный процесс извлечения соединений тяжелых металлов в достаточной степени не изучены. В настоящей работе поставлена задача изучить влияние некоторых ПАВ анионного,

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

катионного и неионогенного типов на процесс электрофлотационного извлечения примесей ионов меди в виде малорастворимого гидроксида.

Примеси ионов меди в стоках гальванических производств встречаются достаточно часто. Замена «комплексных» электролитов меднения на электролиты с блескообразующими добавками, вводимыми в электролиты с большим количеством ПАВ различных типов, приводит к образованию стоков с их высоким содержанием. Поэтому исследования по совместному извлечению примесей ионов меди и ПАВ в электрофлотационном процессе являются актуальными и необходимыми при разработке технологических условий очистки водных стоков гальванических производств.

## Материалы и методы исследования

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих сульфат меди и различные ПАВ:

– анионные – додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  (NaDDS) и додецилбензолсульфонат натрия  $C_{12}H_{25}C_6H_5SO_3Na$  (NaDBS);

– катионный ПАВ – хлорид алкилбензилдиметиламмония  $[C_nH_{2n+1}N+(CH_3)_2CH_2C_6H_5] \cdot Cl^-$  (Катамин АБ);

– неионогенные ПАВ – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов с общей формулой  $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m$ : синтанол АЛМ-10, где  $n=10^{-18}$ ,  $m=8^{-10}$ ;

– препарат ОС-20, где  $n=18$ ,  $m=20$ ;

– оксанол ЦС-100, где  $n=16-18$ ,  $m=100$  и полиэтиленоксид  $H[OCH_2CH_2]_nOH$  (ПЭО-1500), который, строго говоря, не относится к классу ПАВ, поскольку не имеет дифильного строения, однако проявляет детергентные свойства и часто включается в состав моющих композиций.

Очистку модельных растворов проводили в электрофлотаторе периодического действия цилиндрической формы, снабженном сливным краном для отбора проб на анализ в нижней части сосуда. Электродный комплект расположен в донной части аппарата. Катод (сетка из нержавеющей стали с размером ячеек  $0,5 \times 0,4$  мм и толщиной проволоки 0,3 мм) расположен над анодом, изготовленным из титановой пластинки с пленочным покрытием из оксидов кобальта и рутения (ОРТА). Площадь впаиваемых электродов была достаточно большой, оценить которую не представлялось возможным, поэтому для поддержания необходи-

**А.В. Колесников\***, инженер «Технопарк», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

**Ю.И. Капустин**, доктор педагогических наук, профессор, проректор по учебной работе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

**И.В. Киселёва**, студентка, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

мого газонасыщения токовую нагрузку рассчитывали, исходя из объёма модельного раствора, и измеряли в А/л [2].

Анализ раствора на содержание в нём ионов меди проводили атомно-абсорбционным методом. После отбора пробы в мерную колбу добавляли несколько миллилитров азотной кислоты для полного растворения гидроксида меди (рН ~2). Содержание примесей ПАВ определяли бихроматным методом и оценивали в единицах ХПК (мгО/л). Для пересчета концентрации ПАВ в мг/л использовали калибровочные графики. Степень извлечения примесей рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{до\ фл.} - C_{после\ фл.}}{C_{до\ фл.}} \times 100\%,$$

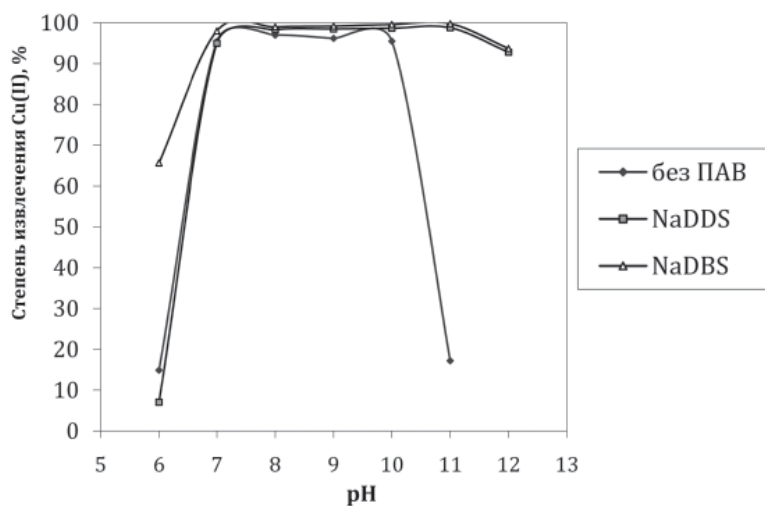
где  $C_{до\ фл.}$  и  $C_{после\ фл.}$  – концентрация примесей до и после флотации.

Исследование физико-химических свойств дисперсных систем: размеры частиц оценивали методом лазерной дифракции на приборе «Analysette NanoTec/MikroTec/XT», электрокинетический потенциал на их поверхности – на основании измерений электрофоретической подвижности на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Alvem Zetasizer Nano».

## Результаты и их обсуждение

Процесс извлечения ионов меди из водных стоков в виде малорастворимых соединений методом электрофлотации хорошо изучен и описан в литературе [2]. Результаты электрофлотационного извлечения гидроксида меди и влияние анионных ПАВ на этот процесс в зависимости от рН среды в интервале от 6 до 11 представлены на *рис. 1*. Производство растворимости гидроксида меди имеет значение  $5,6 \cdot 10^{-20}$  [3],





**Рис. 1.** Влияние анионных ПАВ на степень извлечения меди (II) при электрофлотации в зависимости от pH растворов:  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л; АПАВ 100 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л;  $i_v$  0,4 А/л;  $\tau$  20 мин.

соответственно pH начала образования гидроксида меди при концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л равняется ~5,7. То есть практически все ионы меди в указанном интервале pH находятся в форме малорастворимого гидроксида. В интервале pH от 7 до 10 в отсутствие ПАВ степень извлечения меди составляет 95-97 %. Процесс протекает достаточно быстро, дисперсные частицы практически полностью извлекаются пузырьками газа в пенный слой в течение 3-5 мин. При pH 6 и 11 степени извлечения невелики и составляют, соответственно, 15 и 17 %.

Введение в модельные растворы анионных ПАВ NaDDS и NaDBS повышает степени извлечения меди и расширяет область pH от 7 до 11, в которой эффективность процесса достигает 98-99 %.

Концентрация анионных ПАВ в растворе существенно влияет на степень извлечения меди. Зависимость степени извлечения меди от концентрации ПАВ в растворе показала (табл. 1), что при содержании NaDBS от 20 до 100 мг/л, а NaDDS от 10 до 100 мг/л сохраняется высокая эффективность процесса. Дальнейшее повышение концентрации приводит к существенному понижению эффективности процесса.

Известно [4, 5], что без предварительной реагентной обработки истинно растворимые в воде вещества, в том числе и ПАВ, в электрофлотационном процессе извлекаются плохо. Для них степени извлечения не превышают 10–15 %. Повысить степень извлечения ПАВ можно за счет их сорбции на поверхности дисперсной фазы, в данном случае гидроксида меди. Степень извлечения ПАВ зависит от их концентрации в растворе и, как показано в табл. 2, наибольшая эффективность по извлечению NaDBS в

присутствии гидроксида меди наблюдается при концентрации 50 и 100 мг/л и составляет 70–78 %. Дальнейшее увеличение содержания ПАВ в растворе резко понижает степень очистки.

Аналогичная зависимость наблюдается и при извлечении NaDDS. В присутствии гидроксида меди эффективность процесса повышается до 72 % при концентрации ПАВ в растворе 100 мг/л.

При оптимальном значении pH растворов 9,0 и концентрации NaDBS 100 мг/л изучено влияние времени флотации и плотности тока на степень извлечения меди (а) и ПАВ (в). Экспериментальные данные представлены на рис. 2. Как видно из рисунка (а) процесс протекает достаточно быстро и за 10 мин флотации степень очистки по ионам меди достигает предельных значений 98–99 % и не зависит от плотности тока.

Степень извлечения NaDBS также через 10 мин флотации достигает предельных значений. При увеличении плотности тока от 0,2 до 0,8 А/л эффективность процесса повышается во всем временном интервале и достига-

**Таблица 1**

Влияние концентрации анионных ПАВ на степень извлечения  $\text{Cu}^{2+}$

C(ПАВ), мг/л	NaDDS		NaDBS	
	Остаточная концентрация $\text{Cu}^{2+}$ , мг/л	Степень извлечения $\text{Cu}^{2+}$ , %	Остаточная концентрация $\text{Cu}^{2+}$ , мг/л	Степень извлечения $\text{Cu}^{2+}$ , %
0	1,8	96,2	1,8	96,2
10	0,5	99,0	2,7	94,3
20	0,4	99,3	0,5	98,9
50	0,5	99,0	0,5	99,0
100	0,7	98,5	0,5	99,2
200	3,8	92,5	47,1	6,9
500	46,6	6,2	46,8	3,7
1000	44,4	4,7	43,6	5,4

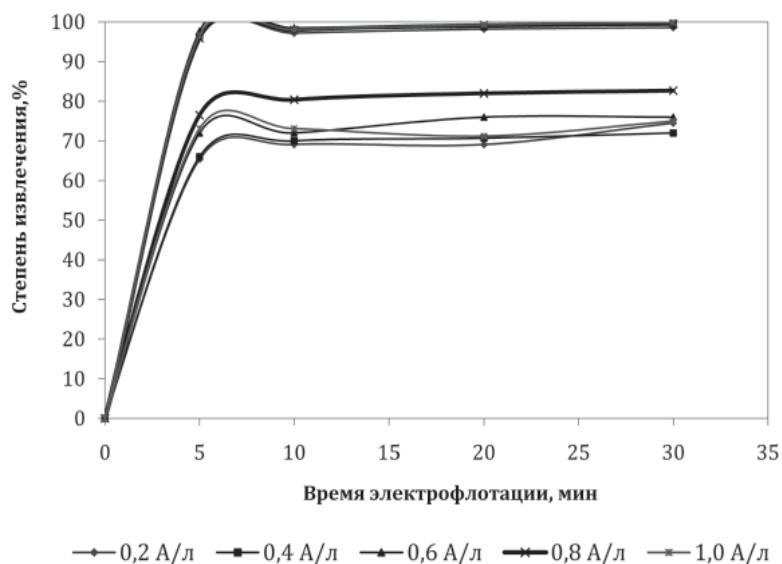
$\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л; pH 9;  $i_v$  0,4 А/л;  $\tau$  20 мин.

**Таблица 2**

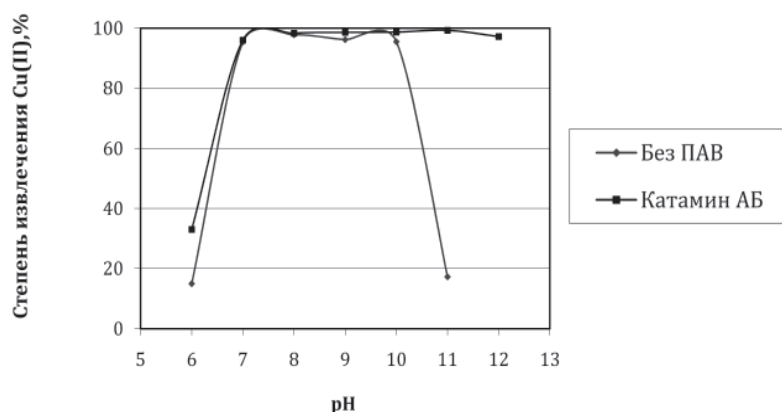
Влияние концентрации NaDBS на степень его извлечения в присутствии гидроксида меди

$C_{\text{NaDBS}}$ , мг/л	ХПК <sub>до</sub> , мгО/л	ХПК <sub>после</sub> , мгО/л	$\alpha_{\text{NaDBS}}$ , %
20	75,85	65,0	14,3
50	148,1	43,3	70,8
100	260,1	57,8	77,8
500	1236,0	1199,6	2,9
1000	2182,3	2061,1	5,6

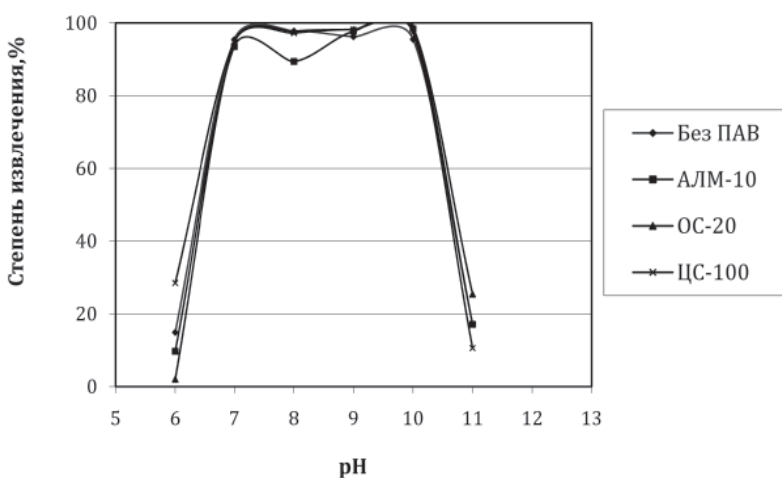
$\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л;  $i_v$  0,4 А/л; pH 9;  $\tau$  20 мин.



**Рис. 2.** Влияние времени флотации на степень извлечения меди (II) (а) и NaDBS (в) при различных плотностях тока из раствора:  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л; NaDBS 100 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л; pH 9.



**Рис. 3.** Влияние катионного ПАВ на степень извлечения меди (II) при электрофлотации в зависимости от pH растворов:  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л; Катамин АБ 50 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л;  $i_v$  0,4 А/л;  $\tau$  20 мин.



**Рис. 4.** Влияние неионогенных ПАВ на степень извлечения меди (II) при электрофлотации в зависимости от pH растворов:  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л; Катамин АБ 50 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л;  $i_v$  0,4 А/л;  $\tau$  20 мин.

ет 80–82 %. При повышении плотности тока до 1,0 А/л степень извлечения несколько снижается за счет турбулентных потоков газовых пузырьков и частичного разрушения пенного слоя. Анализируя представленные кинетические зависимости можно сказать, что оптимальными условиями для совместного извлечения меди и NaDBS являются объёмная плотность тока 0,8 А/л и время флотации 10–20 мин.

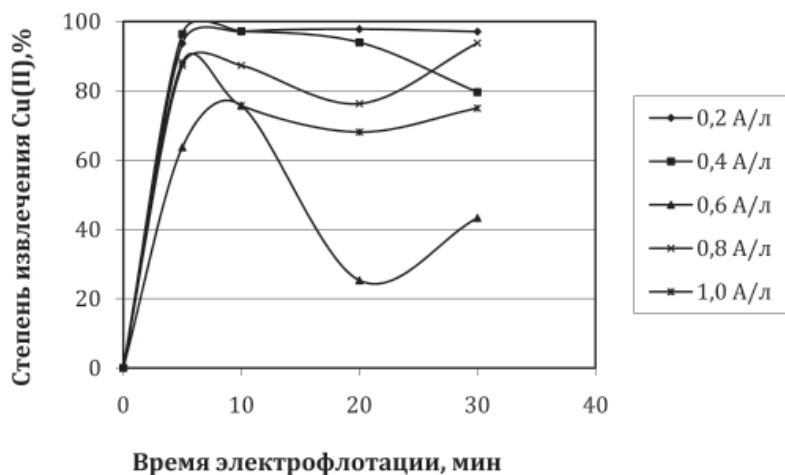
Влияние катионного ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения примесей меди из модельных растворов представлено на рис. 3.

Как видно из экспериментальных данных, его влияние проявляется в слабощелочной и щелочной области. В интервале pH от 8 до 11 степень извлечения меди повышается на 1–3 % и достигает 99 %. Причем максимальный эффект (99,2–99,5 %) наблюдается уже при концентрации КПАВ 20 мг/л и сохраняется при повышении концентраций ПАВ в растворе до 200 мг/л. При высоких концентрациях Катамина 500 и 1000 мг/л степень извлечения составляет 98,4 %. Катамин АБ стабилизирует процесс извлечения дисперсной фазы, однако сам извлекается недостаточно хорошо. Степень его извлечения не превышает 20 %.

Зависимость степени извлечения от плотности тока и времени флотации в модельных растворах с исходной концентрацией по меди 50 мг/л и концентрацией Катамина АБ 50 мг/л аналогична зависимости, полученной в присутствии NaDBS. Процесс протекает достаточно быстро, максимальная степень извлечения по меди 99 % наблюдается в интервале 0,2–1,0 А/л и практически не зависит от плотности тока.

Влияние неионогенных ПАВ на электрофлотационный процесс извлечения меди изучено на примере синтанола АЛМ-10, препарат ОС-20, оксанола ЦС-100 (рис. 4).

Как видно из представленных данных, указанные неионогенные ПАВ не оказывают влияния на электрофлотационный процесс. Варьирование концентрации НПАВ в интервале 10–1000 мг/л также не влияет на эффективность процесса. Степень извлечения самих НПАВ невелика и не превышает 10 %. В присутствии полиэтиленоксида ПЭО-1500 также не наблюдается положительного влияния на электрофлотационный процесс. Кроме того, процесс электрофлотации в присутствии ПЭО-1500 протекает нестабильно, образуется неустойчивый пенный слой, который разрушается пузырьками газа. Дисперсная фаза сначала может всплывать, затем снова оседает на дно флотатора. Этот процесс наглядно демонстрирует рис. 5.



**Рис. 5.** Влияние времени флотации на степень извлечения меди (II) при различных плотностях тока из раствора:  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л; ПЭО-1500 100 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л pH 9.

Таким образом, наличие в модельных растворах ионогенных ПАВ стабилизирует процесс флотации – расширяется «рабочая» область pH, степень извлечения ионов меди достигает 98-99 %, образуемый флотокомплекс дисперсная частица – газ устойчив и достаточно быстро флотируется на поверхность с образованием устойчивого пенного слоя. При этом за счет сорбции анионных ПАВ на поверхности дисперсной фазы гидроксида меди степень их извлечения составляет 70-72 % для NaDDS и 80-82 % для NaDBS.

Неионогенные ПАВ не влияют на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида меди, наличие полиэтиленоксида делает процесс нестабильным, дисперсная фаза плохо взаимодействует с пузырьками газа. Несомненно, природа ПАВ оказывает влия-

**Ключевые слова:**

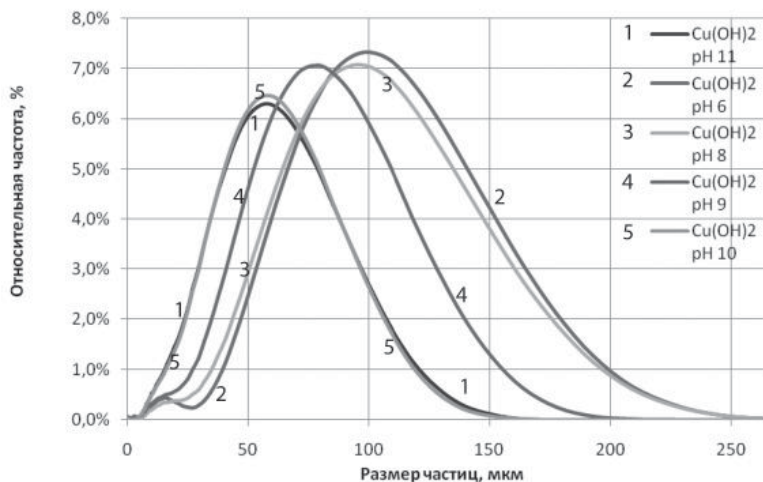
электрофлотация;  
стоки с примесями  
ионов меди;  
поверхностно-активные вещества  
анионного,  
катионного  
и неионогенного  
типов,  
степень извлечения

дисперсной фазы осуществляется гидрофильным концом, а гидрофобная часть ориентирована в сторону растворителя. При таком механизме сорбции ПАВ поверхность дисперсной фазы становится более гидрофобной, что приводит к повышению адгезии пузырьков газа с поверхностью и образованию устойчивого флотокомплекса и пенного слоя. Неионогенные ПАВ, имеющие зигзагообразную структуру гидрофильной части, практически не меняют гидрофильные свойства поверхности. А в случае полиэтиленоксида ПЭО-1500, где зигзагообразная молекула, сорбируясь на поверхности дисперсной фазы, обращается и к поверхности и в сторону растворителя атомами кислорода, мы наблюдаем снижение эффективности извлечения гидроксида меди при электрофлотации.

Другие факторы, влияющие на эффективность процесса – размеры частиц, заряды на их поверхности, которые зависят от состава раствора и его кислотности, также, на наш взгляд, влияют на гидрофобность частиц. Наибольшая степень извлечения гидроксидов различных металлов наблюдается вблизи точек нулевого заряда. Введение флокулянтов также повышает эффективность процесса. ПАВ, присутствующие в стоках, в зависимости от природы также могут способствовать повышению степени извлечения ионов тяжелых металлов без дополнительной реагентной обработки.

Для изучения физико-химических свойств модельных систем  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – ПАВ –  $\text{H}_2\text{O}$  были оценены размеры частиц и их электрокинетические потенциалы.

Измерение размера частиц дисперсной фазы проводили с помощью прибора «Лазерный анализатор частиц» в гидродинамическом режиме. Распределение частиц дисперсной



**Рис. 6.** Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в зависимости от кислотности среды.

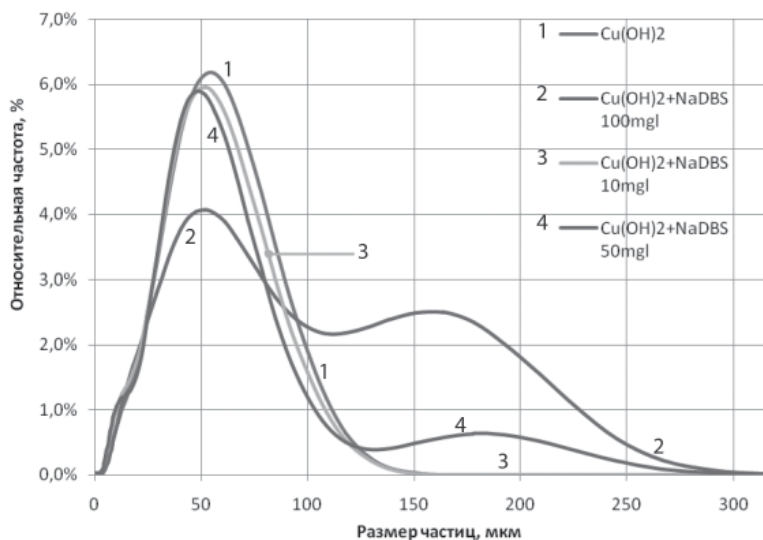


Рис. 7. Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в зависимости от концентрации NaDBS.

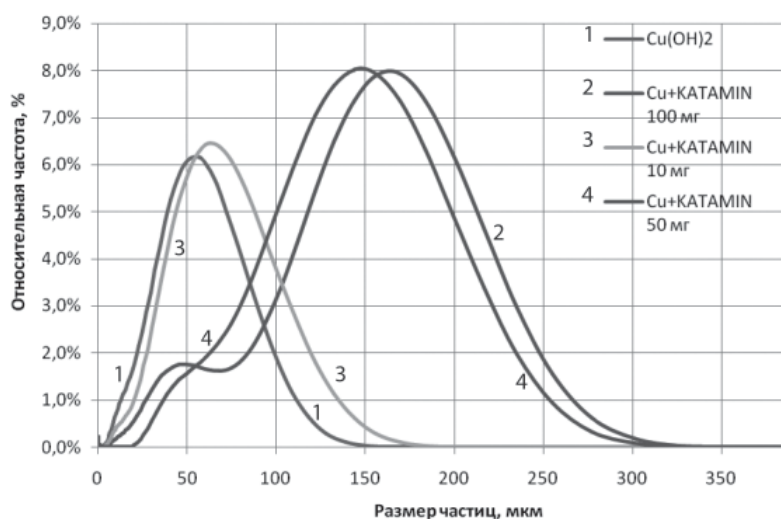


Рис. 8. Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в зависимости от концентрации Катамина АБ.

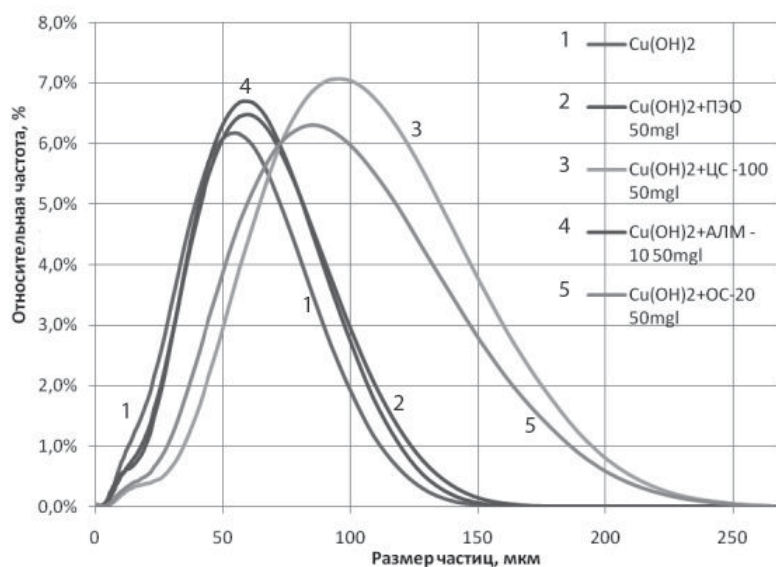


Рис. 9. Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в присутствии НПАВ ПЭО-1500.

фазы по размерам в системе  $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  в зависимости от кислотности среды представлено на рис. 6. Концентрация по ионам меди во всех случаях составляет 50 мг/л.

При изменении pH от 6 до 10 эффективный радиус частиц уменьшается от 100 до 60 мкм. При дальнейшем увеличении pH до 11 радиус дисперсной фазы практически не меняется. Сопоставляя эти данные с результатами, полученными при электрофлотации, можно сделать вывод, что размер частиц не объясняет падение степени извлечения меди при pH 11, поскольку их распределение и при pH 10 и 11 практически совпадает.

Влияние анионного ПАВ NaDBS на распределение частиц  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (при pH 9,0) в зависимости от его концентрации представлено на рис. 7. Наличие АПАВ в растворе приводит к увеличению содержания более крупных дисперсных частиц с эффективным радиусом 150–200 мкм.

В присутствии КПАВ также наблюдается увеличение размера дисперсной фазы гидроксида меди. При увеличении концентрации ПАВ от 10 до 100 мг/л эффективный радиус частиц возрастает от 50 до 170 мкм. Это объясняет экспериментальные данные по электрофлотационному извлечению меди в присутствии Катамина АБ в модельном растворе. Распределение дисперсных частиц по размерам в зависимости от концентрации Катамина АБ представлено на рис. 8.

Исследование влияния неионогенных ПАВ и ПЭО-1500 на размер дисперсных частиц гидроксида меди показало, что в ряду АЛМ-10, ОС-20, ЦС-100 (50 мг/л) наблюдается увеличение эффективного радиуса от 60 до 90 мкм (рис. 9). ПЭО-1500 при концентрации 50 мг/л практически не влияет на размер частиц, повышение концентрации до 100 мг/л приводит к некоторому увеличению размера частиц до 80 мкм. В присутствии НПАВ размер частиц существенно ниже, чем в присутствии ионогенных ПАВ.

Влияние ПАВ на электрокинетический потенциал на поверхности дисперсной фазы гидроксида меди представлено в табл. 3.

Как видно из таблицы, в присутствии анионных ПАВ эффективный заряд на поверхности дисперсной фазы становится электроотрицательным. При смещении pH в щелочную область отрицательный заряд на поверхности возрастает. В присутствии катионного ПАВ заряд на поверхности принимает, соответственно, более положительные значения, что свидетельствует о его сорбции на поверхности дисперсной фазы. Наличие в растворе ПЭО-1500 при pH 7 не влияет на величину  $\zeta$ -потенциала гидроксида. При pH 9,5  $\zeta$ -потенциал принимает более

### Таблица 3

Влияние природы ПАВ на электрокинетический потенциал дисперсной фазы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при различных значениях pH

pH	Электрокинетический потенциал дисперсной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , мВ			
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{NaDBS}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{Катамин АБ}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{ПЭО-1500}$
7	- 13	- 41	+ 0,3	- 13
9,5	- 20	- 40	- 10	- 26
11	- 35	- 55	- 10	- 26

$\text{Cu}^{2+}$  50 мг/л; ПАВ 100 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г/л

отрицательное значение – 26 мВ, которое при дальнейшем подщелачивании раствора не меняется.

Изменение дисперсности частиц  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и электрокинетических потенциалов в присутствии ПАВ подтверждает факт их сорбции и косвенно указывает на механизм их взаимодействия с поверхностью дисперсной фазы.

### Заключение

**А**нализируя полученные данные, можно утверждать, что повышение эффективности электрофлотационного процесса в присутствии анионных и катионных ПАВ объясняется их сорбцией и образованием гидрофобных пленок на поверхности дисперсной фазы, что приводит к повышению адгезии пузырьков газа и образованию устойчивого флотокомплекса, который легко

извлекается при электрофлотации. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии по очистки стоков, содержащих примеси меди и соответствующие поверхностно-активные вещества.

### Литература

1. Воробьева О.И. Исследование процесса электрофлотационного извлечения железа (III) и эмульгированного масла в присутствии анионных ПАВ из водных стоков. / О.И. Воробьева, А.В. Колесников, Ю.И. Капустин // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. № 4. С. 42-47.
2. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин и др. М.: Химия, 2007. 303 с.
3. Добош Д. Электрокинетические константы. М.: Мир. 1980. 368 с.
4. Колесников В.А. Электрофлотационная очистка сточных вод от неионогенных поверхностно-активных веществ / В.А. Колесников, Ю.И. Капустин, О.И. Малючева, М.С. Гречина // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 12. С. 50-55.
5. Колесников В.А. Извлечение эмульгированных нефтепродуктов из водных стоков методом электрофлотации / В.А. Колесников, Ю.И. Капустин, О.И. Воробьева, Г.М. Бондарева, Е.В. Матвеева // Вода: химия и экология. 2008. № 2. С. 19-24.

O.I. Vorob'eva, A.V. Kolesnikov, Yu.I. Kapustin, I.V. Kiseleva

## SURFACTANT INFLUENCE ON COPPER HYDROXIDE REMOVING EFFICIENCY FROM WASTEWATERS BY ELECTROFLOTATION

**S**urfactant influence on purification of wastewaters from copper ions by electroflotation has been studied. Presence of anionic and cationic surfactants proved to enhance copper removing capacity in the form of hydroxide and to extend pH working area. Nonionic surfactants make no

influence on electroflotation process, in spite of their sorption on disperse phase, that was checked by electrokinetic measurements and particle sizing in model systems  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – nonionic surfactant. Enhancement of copper ions removing in presence of ionic surfactants by electroflotation accounts

for rise in particle hydrophobic properties and stable gas-phase flotocomplex formation.

**Key words:** electroflotation; waste water with copper-ions; anionic, cationic and nonionic surfactants; removing efficiency



# ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД

**Статья посвящена вопросам повышения эффективности процесса обезжелезивания артезианской воды. Повышение достигается путем использования на стадии насыщения воды кислородом воздуха комбинированного аппарата нового типа. Приведены рекомендации по проектированию аппарата, основанные на гидродинамических и массообменных исследованиях лабораторной модели данного аппарата.**

## Введение

**И**сточниками появления соединений железа в природных водах являются процессы выветривания, эрозии почв и растворения горных пород. Глобальный характер приобретает закисление поверхностных и подземных вод из-за выпадения кислых дождей. В кислых водных средах на базе ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$  образуется целый ряд соединений железа, характеризующихся различной растворимостью. В питьевой воде железо может присутствовать вследствие использования на муниципальных станциях очистки воды железосодержащих коагулянтов, которые применяют для осветления поступающей воды, либо из-за коррозии водопроводных труб.

Соединения железа могут находиться в природной воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, а также в виде различных химических соединений. Двухвалентное железо почти всегда находится в воде в растворенном состоянии, трехвалентное – только в случае очень низкого значения pH. Существует еще одна форма присутствия железа в природной воде – органические соединения железа, которые, как правило, растворимы или имеют коллоидную структуру и очень трудно поддаются удалению.

Все перечисленные формы железа по-разному «обнаруживают» себя в воде. Коллоидное железо окрашивает воду изначально, но не образует осадка. Если вода желтовато-бурая

**А.Е. Иванов\***,  
аспирант,  
Московский  
государственный  
университет  
инженерной экологии  
(МГУИЭ)

**О.А. Волкова**,  
инженер,  
менеджер отдела  
водоотведения  
ООО «ЭКОДАР-Л»

**М.И. Ключенкова**,  
кандидат технических  
наук, доцент,  
Московский  
государственный  
университет  
инженерной экологии  
(МГУИЭ)

**М.Г. Беренгартен**,  
кандидат химических  
наук, профессор,  
проректор,  
Московский  
государственный  
университет  
инженерной экологии  
(МГУИЭ)



и образуется осадок при отстаивании, то в воде присутствует трехвалентное железо. Если же первоначально вода чистая и прозрачная, а через некоторое время при отстаивании образуется красно-бурый осадок, то это свидетельствует о наличии в воде двухвалентного железа, которое под действием кислорода воздуха окисляется до  $Fe(OH)_3$ . Биологическое железо, образующееся в процессе жизнедеятельности железобактерий, проявляет себя радужной опалесцирующей пленкой на поверхности воды и желеобразной массой, накапливаемой внутри труб. Наибольшие же концентрации железа фиксируются в подземных водах с низкими значениями pH и содержанием растворенного кислорода. В подземных водах железо присутствует, в основном, в виде растворенных бикарбонатов и сульфатов. Тонкодисперсную взвесь дает воде сульфид железа. При высоких концентрациях железо негативно влияет на здоровье человека, накапливаясь в печени, способствует разрушению её клеток, а также вызывают аллергические

\* Адрес для корреспонденции: Saigak\_\_@mail.ru

реакции, которые могут привести к заболеваниям крови.

При концентрации железа в воде 0,5 мг/л возникают серьёзные проблемы в системах горячего водоснабжения – забиваются шламом теплообменники, радиаторы, трубопроводы, выводятся из строя краны, смесители, приборы автоматики. В железистых отложениях уже при концентрации железа 1-2 мг/л происходит размножение железобактерий. Температура 30–45 °С и наличие кислорода – идеальные условия для этого [1].

Согласно принятым санитарным нормам концентрация общего железа в водопроводной воде не должна превышать 0,3 мг/л [2], поскольку это тяжелый металл и, наряду с марганцем, никелем, хромом, мышьяком, кадмием, свинцом и медью, относится к высокотоксическим и долго сохраняющимся в природе веществам. Часто концентрация железа в водопроводной воде превышает норму в 5, 10 и более раз, поэтому проблема обезжелезивания воды стоит особенно остро. Все многообразие методов, применяемых в технологии обезжелезивания воды, можно свести к двум основным – реагентным и безреагентным. Обезжелезивание поверхностных вод обычно осуществляют реагентными методами, а для удаления железа из подземных вод наибольшее распространение получили безреагентные методы.

К применяемым в настоящее время безреагентным методам относятся: упрощённая аэрация с последующим фильтрованием (используется при концентрациях  $Fe^{2+}$

**Ключевые слова:**  
комбинированный  
аппарат,  
барботаж,  
очистка,  
обезжелезивание

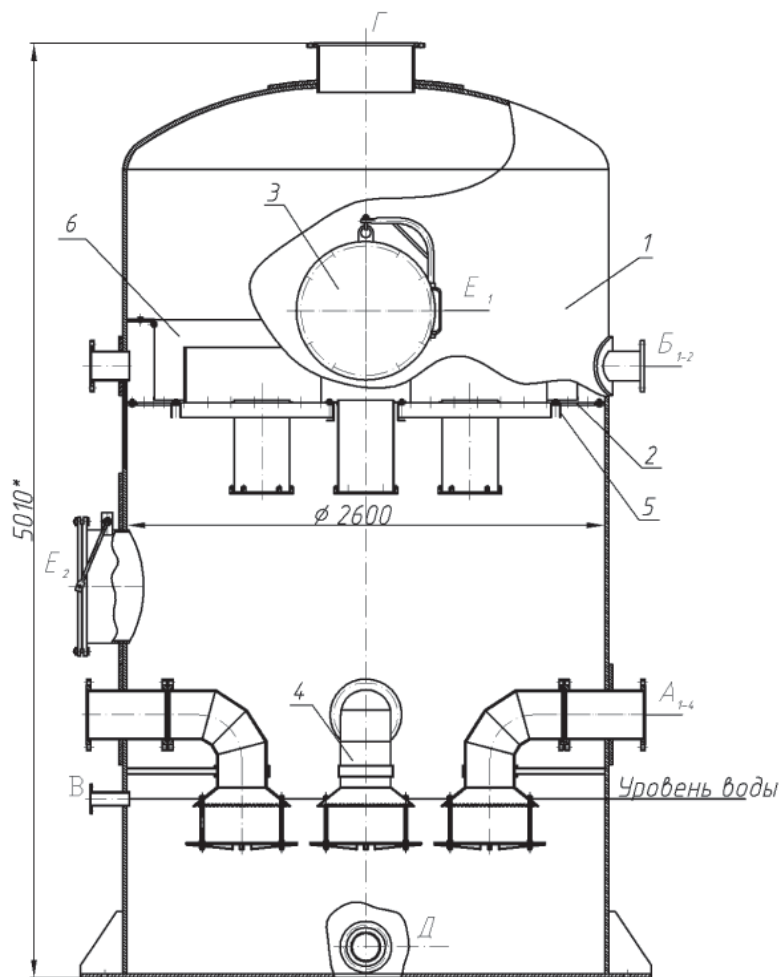
менее 3 мг/л); аэрация с последующим отстаиванием и фильтрованием (при концентрациях  $Fe^{2+}$  свыше 3 мг/л); электрокоагуляция; обработка в слое взвешенного осадка и фильтрование в подземных условиях с предварительной подачей в пласт воды, насыщенной кислородом.

Во всех технологиях обезжелезивания важным моментом является насыщение воды кислородом воздуха, то есть разработка метода аэрации, который при атмосферном давлении позволяет поглотить кислород до концентраций, близких к равновесным. Известно, что таким методом является барботаж воздуха через слой воды.

## Материалы и методы исследования

**В** МГУИЭ на кафедре ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств» разработан оригинальный метод создания барботажного слоя без установки в аппарате массообменных контактных устройств. Метод заключается в подаче газа в слой жидкости с помощью «Г»-образного патрубка, раструб которого может быть как погружен в жидкость, так и отстоять от зеркала светлой жидкости (рис.1). [3] Под раструбом в слое светлой жидкости расположен отбойный экран, устанавливаемый для стабилизации барботажного слоя и определяющий высоту светлой жидкости, участвующей в образовании барботажного слоя. Получаемый барботажный слой в совокуп-





**Рис. 1.** Комбинированный аппарат обезжелезивания артезианской воды: 1 – корпус, 2 – распределительная тарелка, 3 – люк, 4 – трубы для подачи газа, 5 – опора распределительной тарелки, 6 – распределитель жидкости, А1-4 – вход атмосферного воздуха, Б1-2 – вход артезианской воды, В – перелив воды, Г – выход воздуха, Д – выход окисленной воды, Е1-2 – люк.

ности с устанавливаемым над ним пленочным оросителем способен эффективно работать на средах, склонных к зарастанию, так как благодаря особенностям конструкции он является самоочищающимся, что особенно актуально для установки обезжелезивания воды. Совместная работа нового способа создания барботажного слоя и пленочного оросителя осуществляется в едином комбинированном аппарате, защищенном патентом [4].

## Результаты и их обсуждение

**В** результате экспериментальных исследований нового способа создания барботажного слоя была построена структурная модель, закрепляющая оптимальные соотношения между конструктивными параметрами узла ввода газа в слой жидкости.

Структурную модель такого аппарата можно описать следующим образом. Газ подается в аппарат с помощью «Г»-образного патрубка со скоростью, достаточной для образования в нижней части аппарата барботажного слоя с высотой, достаточной для обеспечения заданной эффективности проводимого в аппарате процесса. Высота барботажного слоя в данном аппарате может регулироваться не только скоростью газа. Изменяя величины заглубления «Г»-образного патрубка –  $\Delta$  путем поддержания различного уровня светлой жидкости в аппарате также возможно регулировать высоту барботажного слоя и его сопротивление.

Экспериментально было установлено, что рабочим диапазоном изменения заглубления должно являться значение  $\Delta$  в пределах от -10 мм до 10 мм. При этом отрицательные значения заглубления  $\Delta$  соответствуют режиму работы с зазором между раструбом газоподающего патрубка и зеркалом светлой жидкости в аппарате. При положительных значениях  $\Delta$  патрубок погружен в слой светлой жидкости на величину  $\Delta$ . Работа на заглублениях вне приведенного диапазона приводит либо к чрезмерно высокому сопротивлению барботажного слоя ( $\Delta > 10$  мм), либо к отсутствию однородного барботажного слоя, охватывающего всю жидкость над отбойным экраном ( $\Delta < -10$  мм). Величина заглубления определяется как

$$\Delta = h_0 - h_{\partial}. \quad (1)$$

Раструб на конце «Г»-образного патрубка, как и отбойный экран, служит для более равномерного распределения газа по объему барботажного слоя и обеспечивает захват зоной барботажа кольцевого сечения большего диаметра. Оптимальная геометрия раструба также была определена опытным путем. Было установлено, что для создания барботажного слоя во всем объеме светлой жидкости, находящейся над отбойным экраном, диаметр раструба должен составлять не менее 0,4 от диаметра аппарата. Угол раскрытия раструба не играет существенной роли и может определяться диаметром газоподающего патрубка. Диаметр отбойного экрана должен быть не менее диаметра раструба газоподающего патрубка во избежание проскока газа под отбойный экран, что негативно сказывается на равномерном распределении газа по сечению аппарата. Очень важную роль также играет высота размещения раструба диспергатора над отбойным экраном  $d_{\partial}$ . Опытным путем было установлено, что оптимальной с точки зрения распределения газового потока по сечению

аппарата и созданию развитого барботажного слоя является диапазон значений

$$h_{\partial} = (2 \div 2,5) d_n / d_{\partial}. \quad (2)$$

Диаметр газоподающего «Г»-образного патрубка должен быть выбран исходя из скорости газа, которую необходимо в нем обеспечить для получения заданной эффективности процесса.

Геометрия и размеры зубцов на конце раструба не оказывают существенного влияния на барботажный слой. Основной функцией этих зубцов является дополнительная турбулизация барботажного слоя и устранение влияния незначительных перекосов, допущенных при монтаже «Г»-образного патрубка.

Основные геометрические характеристики лабораторной модели комбинированного аппарата и диапазон их изменения в ходе исследований сведены в табл. 1.

Гидродинамические и массообменные исследования нового комбинированного аппарата были проведены в границах оптимальных значений конструктивных параметров, определенных полученной структурной моделью. В результате гидродинамических исследований были определены нагрузки как по газу, так и по жидкости, характеризующие границы рабочего режима барботажного слоя. Рекомендуемый диапазон скорости газа в патрубке подачи составляет 11-19 м/с. Диапазон изменения плотности орошения 18-28 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>\*ч, при котором наблюдалась максимальная высота барботажного слоя, был признан оптимальным. Была получена зависимость высоты барботажного слоя от скорости газа при различных значениях

#### Таблица 1

Основные геометрические характеристики лабораторной модели комбинированного аппарата и диапазон их изменения в ходе исследований

Характеристика	Обозначение	Диапазон изменения	Рекомендуемое значение
Внутренний диаметр аппарата, м	$D_{an}$	-	Определяется по F-фактору скорости. $F\phi = (0,5 \div 1,0) (\text{м/с}) \cdot (\text{кг/м}^3)^{0,5}$
Внутренний диаметр «Г»-образного патрубка подачи газа, м	$d_n$	-	Определяется по F-фактору скорости. $F\phi = (11 \div 19) (\text{м/с}) \cdot (\text{кг/м}^3)^{0,5}$
Диаметр раструба газоподающего патрубка, м	$d_{\partial}$	(0,085 ÷ 0,140) м	(0,42 ÷ 0,46) $D_{an}$
Диаметр отбойного экрана, м	$d_{\partial}$	(0,09 ÷ 0,16) м	(1,1-1,5) $d_{\partial}$
Величина заглупления раструба в слой светлой жидкости, м	$\Delta$	(-0,03 ÷ 0,03) м	(-0,01 ÷ 0,01) м
Высота установки раструба от отбойного экрана, м	$h_{\partial}$	(0,035 ÷ 0,07) м	(2 ÷ 2,5) $d_n / d_{\partial}$

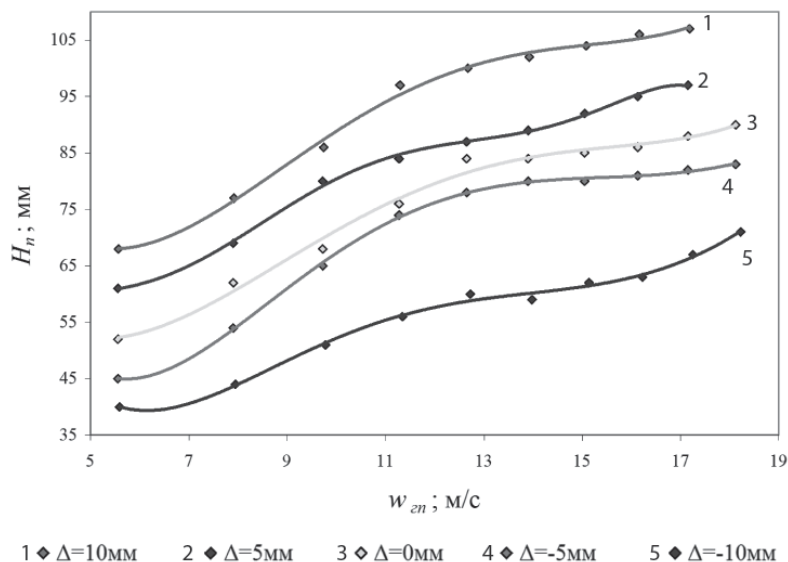


Рис. 2. Зависимость высоты барботажного слоя  $Hn$  от скорости газа в «Г»-образном патрубке  $w_{zn}$ , при  $L_{y\partial} = 22,32 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

заглупления диспергатора в слой светлой жидкости  $\Delta$  (рис. 2).

На основе опытных данных по изучению высоты барботажного слоя, полученных на различных нагрузках по газу и жидкости, а также с изменением физико-химических свойств жидкой фазы, было получено критериальное уравнение

$$H_{y\partial} = 165 \cdot 10^{-7} \cdot Re_G^{1,024} \cdot Re_L^{0,26} \cdot We^{0,183} \cdot K_{\mu}^{0,58} \cdot \Gamma^{0,35}, \quad (3)$$

где

$$Re_G = \frac{w_{zn} \cdot d_n \cdot \rho_G}{\mu_G}; \quad (4)$$

$$Re_L = \frac{L_{y\partial} \cdot h_0 \cdot \rho_L}{\mu_L}; \quad (5)$$

$$We = \frac{\sigma}{g \cdot \rho_L \cdot h_0^2}; \quad (6)$$

$$K_{\mu} = \frac{\mu_L^{p,y.}}{\mu_{H_2O}^{20}} ; (7)$$

$$\Gamma = \frac{h_0}{h_o} (8)$$

Кроме высоты барботажного слоя важной характеристикой работы аппарата является его сопротивление.

Все эксперименты по гидродинамике барботажного аппарата новой конструкции сопровождались замерами  $\Delta P$ . Кроме того, производился замер сопротивления сухой колонны. Часть полученных данных отражена на *рис. 3*.

Эксперимент показал, что сопротивление барботажного слоя является суммой местных сопротивлений и сопротивления, возникающего при проходе газа через слой жидкости.

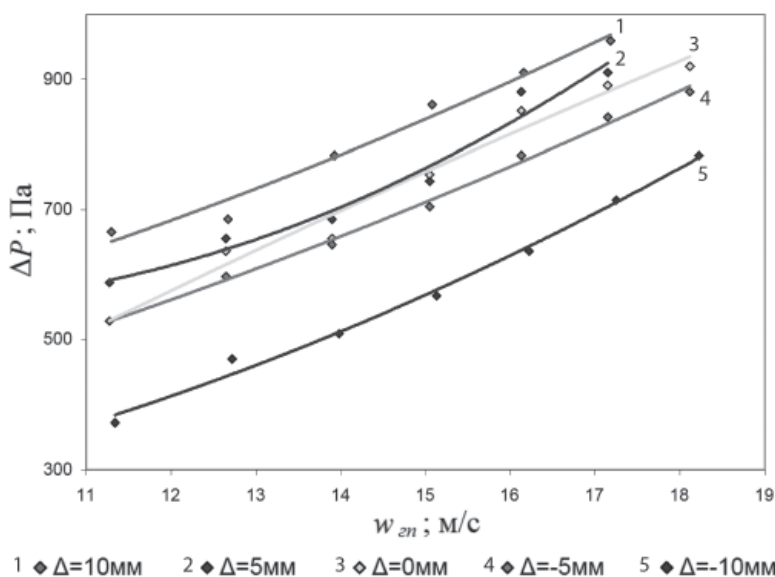
$$\Delta P = \Delta P_{cm} + \Delta P_L (9)$$

Местные сопротивления обусловлены криволинейной траекторией движения газа в патрубке подачи и колонне, а сопротивление в слое жидкости характеризуется высотой барботажного слоя и высотой светлой жидкости, участвующей в образовании барботажного слоя.

Сопротивление сухого аппарата (сопротивление, обусловленное траекторией движения газа) описывается уравнением:

$$\Delta P_{cm} = \zeta \cdot \frac{\rho_G \cdot w_{cm}^2}{2}, (10)$$

где:  $\xi=3,3$  – коэффициент сопротивления, найден эмпирически.



*Рис. 3.* Зависимость гидравлического сопротивления от скорости газа в газоподающем патрубке при  $L_{y\partial} = 22,31 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и различных значениях  $\Delta$ .

Зависимость сопротивления, возникающего при проходе газа через слой жидкости, была определена в результате анализа всего массива экспериментальных данных по замеру сопротивления барботажного слоя и описана следующим критериальным уравнением:

$$\frac{\Delta P_L}{\Delta P_{cm}} = 1,38 \cdot H_{yo}^{-1,9} \cdot \Gamma^{2,5} (11)$$

Гидравлическое сопротивление аппарата складывалось из сопротивления сухого узла ввода газа, сопротивления слоя жидкости и сопротивления пленочного оросителя:

$$\Delta P_{ка} = \Delta P + \Delta P_{пл} (12)$$

Анализ выполненных гидродинамических исследований показал, что при работе на небольших расходах по газу необходимо использовать диспергатор, заглубленный в объем жидкости, для обеспечения работы в рабочем режиме. При работе на слабозагрязненных газах при увеличенных расходах газа можно использовать диспергатор, не погруженный в объем промывной жидкости, так как значительная скорость обеспечит выход на рабочий режим, а сопротивление при этом будет ниже, чем при заглублении диспергатора.

Известно, что коэффициент массоотдачи слабо зависит от конструктивных особенностей контактного устройства, что позволяет распространять ранее полученные уравнения для более широкого спектра конструкций барботажных аппаратов, то есть, в частности, уравнения, полученные на традиционных контактных устройствах, могут быть использованы для описания процесса





массоотдачи в жидкой фазе в новом комбинированном аппарате.

Опираясь на вышесказанное, в качестве расчетного уравнения для определения коэффициента массоотдачи в жидкой фазе рекомендуется уравнение

$$Nu_{Lj} = 2,5 \cdot Re_L^{0,7} \cdot Pr_L^{0,5}, \quad (13)$$

полученное для барботажного слоя, наблюдаемого на ситчатых тарелках. Уравнение (13) опробовано и по результатам проверки может быть рекомендовано для данной конструкции комбинированного аппарата.

## Заключение

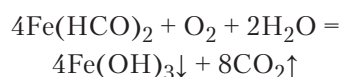
Таким образом, проведенные исследования позволили разработать методику расчета представленного аппарата новой конструкции и рекомендовать его к внедрению. Возникающие проблемы масштабного переноса, связанные с проектированием аппаратов больших диаметров, то есть отвечающих промышленным нуждам, решаются путем применения продольно-поперечного секционирования. Как известно, суть продольно-поперечного секционирования состоит в суммировании контактных устройств с сохранением оптимальных геометрических размеров, зарекомендовавших себя в ходе экспериментальных исследований. Такой подход в решении проблемы масштабного переноса успешно реализован в промышленности, в частности, при внедрении двухзонных массообменных тарелок, являющихся одним из прототипов нового комбинированного аппарата.

По заданию Вяземского завода железобетонных шпал, использующего артезианскую воду в технологическом цикле производства и как питьевую для населения, была разработана усовершенствованная технологическая схема безреагентного обезжелезивания артезианской воды с участками окисления, осветления и напорной фильтрации воды, а также системы сбора и обезвоживания осадка. Оригинальность схемы заключается в применении в качестве блока окисления воды нового исследованного высокоэффективного барботажного аппарата оригинальной конструкции, в котором за счет развитой поверхности барботажного слоя время контакта газа (атмосферного воздуха) и жидкости (артезианской воды) минимально, при этом достигается высокая степень насыщения воды кислородом и не происходит его зарастания продуктами реакции.

При проектировании аппарата для обеспечения достаточной эффективности очистки применена полученная в результате исследований методика расчета. Требуемую высокую производительность аппарата удалось добиться путем использования принципов продольно-поперечного секционирования, при которых в аппарате размещены несколько пленочных оросителей и штуцеров подачи газа, работающих практически независимо друг от друга. Благодаря этому удается сохранить гидродинамическую картину, наблюдаемую в лабораторной модели, что позволяет сделать вывод о том, что эффективность процесса в промышленном аппарате будет аналогична данным, полученным экспериментально. А значит допустимо использовать рекомендуемую методику расчета в самом широком диапазоне изменения диаметра аппарата, что и лежит в основе принципа продольно-поперечного секционирования.

В барботажном аппарате новой конструкции (рис. 1) артезианская вода подается непосредственно (без предварительного отстаивания) в аппарат через два штуцера Б и равномерно растекается по полотну пленочной распределительной тарелки 2, попадает в переливные устройства, расположенные на полотне пленочной тарелки и образует летящую пленку жидкости. Атмосферный воздух поступает в объем жидкости в нижней части аппарата через четыре диспергатора 4, заглубленных в слой воды на 10 мм и образует барботажный слой по всему сечению аппарата. Контакт между водой и воздухом происходит на развитой поверхности контакта фаз в барботажном слое. Под действием кислорода воздуха происходит реакция окисления (переход) ионов растворимого в

воде двухвалентного железа до трехвалентной формы с образованием труднорастворимого гидроксида железа и газообразного диоксида углерода по следующей формуле:



Из зоны контакта отработанный воздух направляется в верхнюю часть аппарата. Пройдя зону сепарирующих пленок жидкости, перекрывающих все сечение аппарата, воздух освобождается от большей части унесенных из барботажного слоя капель воды. Поднимаясь вверх, воздух выбрасывается в атмосферу. Обработанная вода собирается в нижней части аппарата и через штуцер Д1 направляется в блок осветления, в пленочный отстойник, а затем на напорный фильтр с двойной загрузкой.

Аппарат рассчитан на расход воды в 120 м<sup>3</sup>/ч, при этом нагрузка по газу составляет 29850 нм<sup>3</sup>/ч. Содержание ионов железа в воде на входе и на выходе из аппарата составит, соответственно, 4,4 г/л и 0,1 мг/л. Вода в результате контакта с воздухом насыщается кислородом с начальной концентрации кислорода 0,3 мг/л до 11 мг/л на выходе из аппарата. Сопротивление для газовой фазы спроектированного аппарата не превышает 7 кПа.

### *Литература*

1. Мамченко А.В. Приоритетные направления в технологии очистки подземных вод от железа / Мамченко А.В., Мисочка И.В., Дешко И.И., Кий Н.Н., Герасименко Н.Г. // Химия и технология воды, 2009. Т. 31, № 1. С. 57-77
2. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения».
3. Иванов А.Е. Гидродинамика и массообмен в комбинированном абсорбционном аппарате, совмещающем барботажную и пленочную зоны контакта фаз / Иванов А.Е., Беренгартен М.Г., Ключенкова М.И. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2010. № 8. С. 3-6.
4. Гидродинамический пылегазоуловитель: пат. RU 02377050 С1, МПК В 01 D 47/06 / Ключенкова М. И., Назаров В. И., Иванов А. Е., Руднев В. Е., Баринский Е. А., Семенов М. С., Алексеев С. Ю.; заявка №2008136687/15 от 12.09.2008; опубл. 27.12.2009.



A.E. Ivanov, O.A. Volkova, M.I. Klyushenkova, M.G. Berengarten

## OPTIMIZATION OF IRON REMOVAL PROCESS IN ARTESIAN WATERS

Intensification of iron removal process of artesian waters has been described in the paper. Intensification is reached by application of new combined apparatus on oxygen water

saturation stage. Recommendations on modification and design, based on hydrodynamic and mass-transfer research of pilot model of the apparatus have been presented.

**Key words:** combined apparatus, bubbling, cleaning, iron removal

# ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДООЧИСТКА В ЭНЕРГЕТИКЕ

Часть 2 (Начало в №3/2011)

**Приведен обзор работ, посвященных проблемам водоподготовки и водоочистки на тепловых электростанциях и промышленных предприятиях.**

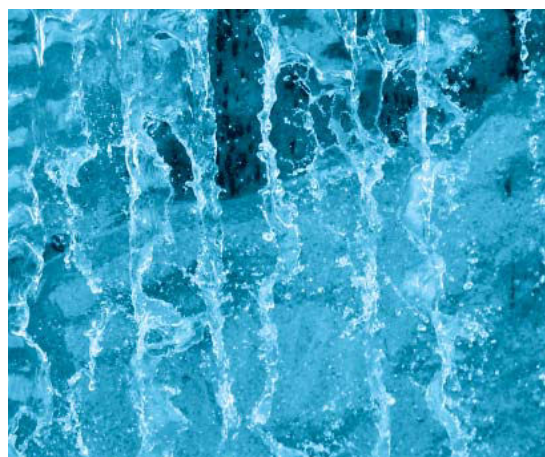
**Отстаивание** – наиболее простой и распространенный способ выделения из сточных вод грубо дисперсных примесей, которые под действием гравитационной силы оседают на дне отстойника или всплывают на его поверхность [40, 43]. Широкому внедрению метода отстаивания способствует и самопроизвольное разделение воды и нефтепродуктов, и высокая эффективность разделения. Отстаиванием можно выделить взвешенные частицы определенной гидравлической крупности с плотностью, большей или меньшей плотности воды. Продолжительность отстаивания в этом случае составляет 1,5–2 ч.

Отстаивание нефтесодержащих стоков производится в отстойниках специальной конструкции, называемых нефтеловушками. Распространенным недостатком применяемых в большинстве случаев нефтеловушек является их относительно низкая эффективность, не превышающая 40–60 %, вызванная, главным образом, высокой степенью дисперсности частиц. Как правило, в нефтеловушках задерживаются лишь плавающие примеси (пленка) и весьма крупные частицы [41].

Более эффективными являются тонкослойные отстойники, эффективность очистки которых на 10–15 % превышает эффективность нефтеловушек [39, 43–45]. Рабочий объем тонкослойных отстойников разделен наклонными пластинами на отдельные зоны отстаивания – ярусы, что обеспечивает более эффективное отстаивание частиц в тонком слое в стесненных условиях. В этом случае практически исключено влияние на процесс отстаивания плотностных и конвекционных потоков, а равномерное распределение рабочего потока, обеспеченное в начале сооружения, сохраняется по всей длине последнего. Тонкослойные отстойники имеют значитель-

**А.Г. Лаптев\***,  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Технологии воды и топлива, Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)

**Е.С. Сергеева**,  
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры Технологии воды и топлива, Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)



но (в 4–6 раз) меньшие объемы и занимают меньшие площади.

Эффективность работы тонкослойного отстойника в значительной степени зависит от конструкции его отдельных узлов – устройства подвода, распределения и отвода очищаемой жидкости. Для равномерного распределения исходной жидкости по сечению тонкослойного блока особое значение имеет конструкция распределительного устройства. Существует большое многообразие распределителей, что является свидетельством сложности самой проблемы.

Наиболее часто применяемыми на практике конструктивными схемами тонкослойных отстойников являются отстойники с перекрестным и прямоточно-противоточным движением фаз. Применение последней схемы наиболее оправдано в случаях, когда выделяемая дисперсная фаза имеет склонность накапливаться на поверхности сепарационных пластин. В этом случае движение потока сплошной фазы в направлении уклона пластин способствует сползанию или всплытию выделенной дисперсной фазы в зону ее накопления. В тех случаях, когда дисперсная фаза не склонна к налипанию или адгезии на поверхности пластин,

\* Адрес для корреспонденции: [info@ingehim.ru](mailto:info@ingehim.ru)



применение перекрестной схемы движения фаз более рационально. При этом существенно облегчается сепарация фаз за счет исключения повторного контакта фаз на выходе из сепарационной зоны, имеющего место при прямоточно-противоточной схеме движения фаз.

Так, например, в инженерно-внедренческом центре «Инжехим» (г. Казань) изготавливаются сепарационные блоки, которые применяются для выделения из нефти воды, отделения нефти и твердых взвешенных частиц от сбросовых вод, обезвоживания углеводородов, разрушения водно-углеводородных эмульсий и т.д. [43-45].

Повышение эффективности происходит за счет использования нескольких эффектов. Оригинальная перекрестная ориентация сепарационных пластин эффективно секционирует объем отстойника, препятствуя образованию циркуляционных токов. Это создает благоприятные гидродинамические условия для разделения фаз. Ввиду малого расстояния между пластинами (минимальный зазор 7,5 мм, максимальный – 60 мм), резко уменьшается высота всплытия или осаждения капель и частиц, что позволяет эффективно сепарировать капли и частицы размером 20 мкм и менее.

Забиванию межпластинчатого пространства препятствует крутой угол наклона пластин, а также их специальная гибкая конструкция сепарационных блоков (рис. 2). На рис. 3 показано расположение сепарирующих блоков в промышленном отстойнике, внедренном на одном из предприятий нефтехимического профиля.



Рис. 2. Сепарационный блок «Инжехим».

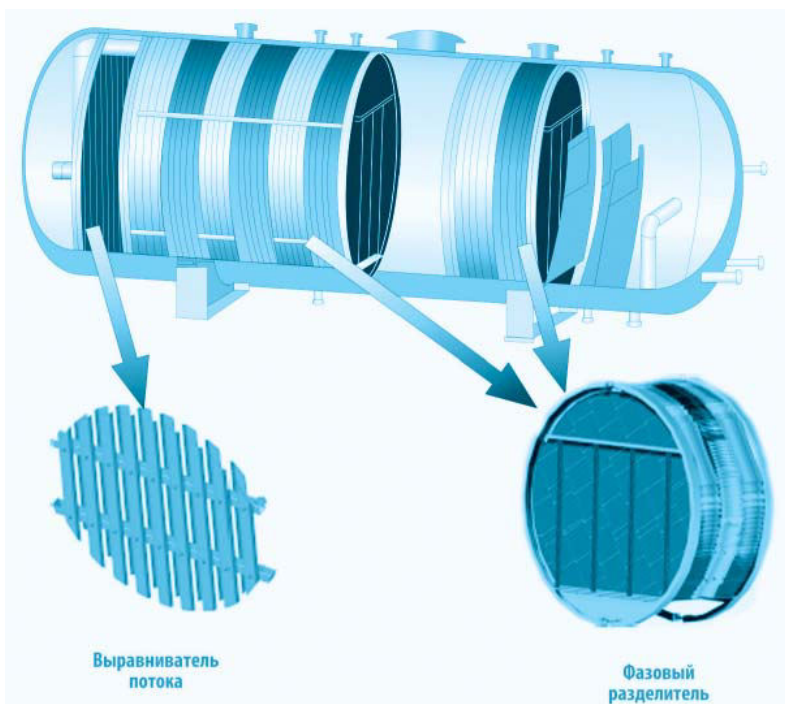


Рис. 3. Общий вид тонкослойного отстойника.

Такие сепарационные блоки внедрены и успешно эксплуатируются в отстойниках на предприятиях химической, нефтехимической и газовой отраслей промышленности [42-45].

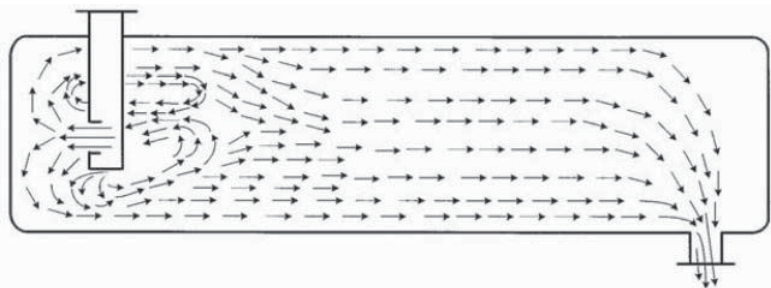
Важное значение имеет способ и место ввода исходной среды в отстойник. В работах [43, 55, 56] численно исследовано и показано влияние подачи очищаемой жидкости в отстойник. Наиболее рациональный способ ввода потока показан на рис. 4.

Для изготовления тонкослойных элементов может использоваться стекло, оцинкованное железо, полиэтиленовая пленка, полиэтиленовые профилированные листы, полипропилен, винипласт, полихлорвиниловый и полистирольный пластик, армированная полихлорвиниловая пленка и др. материалы [39, 43].

Если концентрация нефтепродуктов незначительна и, соответственно, размер частиц нефтепродуктов мал, применять отстаивание, как метод разделения, нецелесообразно, поскольку продолжительность разделения таких суспензий или эмульсий увеличивается до нескольких суток, что экономически не выгодно.

Гораздо более интенсивно этот же процесс разделения происходит при коагуляции или флотации сточных вод.

Коагуляционная и электрокоагуляционная очистка заключается в укрупнении эмульгированных частиц нефтепродуктов химическим или электрохимическим путём. В промышленных масштабах этот вид очистки



**Рис. 4.** Ввод среды через длинный патрубок в направлении, противоположном основному направлению движения среды в аппарате.

применяется редко, хотя и позволяет достигать высокую степень очистки эмульгированных нефтепродуктов. Химическая коагуляция позволяет снизить содержание нефтепродуктов до остаточной концентрации в воде 15–20 мг/л, а электрокоагуляция – до 2,5–3 мг/л.

Наиболее часто для удаления из сточных вод диспергированных, взвешенных и коллоидных нефтепродуктов, которые самопроизвольно плохо отстаиваются, применяют флотацию.

*Флотационная очистка* заключается в образовании комплексов «частица – пузырек воздуха», называемых  $\sigma$ -комплексами, с последующим их выделением из воды [40, 46-48].

При выборе метода удаления нефтепродуктов целесообразно учитывать влажность уловленных нефтепродуктов, т.к. от этого в существенной мере зависят дальнейшие пути утилизации нефтяного шлама. Достоинствами флотации является возможность получения шлама более низкой влажности – 90-95 % (для отстойников эта величина составляет 97-99 %), а также непрерывность процесса, широкий диапазон применения, высокая пропускная способность (150 – 900 м<sup>3</sup>/сут), небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, простая аппаратура, селективность выделения примесей, более высокая по сравнению с отстаиванием скорость процесса. При флотационной очистке воды остаточная концентрация нефтепродуктов достигает 5-9 мг/л. Основным недостатком этого процесса является его малая эффективность. Для повышения эффекта флотации в воду вводят реагенты – коагулянты, флокулянты и ПАВ [49]. Неизбежное образование флотошамов рождает новую, отдельную экологическую проблему их утилизации.

Метод *фильтрации* относится к глубоким методам очистки сточных вод и приобретает все большее значение в связи с повышением требований к качеству очищенной воды. Фильтрация сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, обычно используется

на заключительных стадиях очистки, и на этом основании его часто относят к методам доочистки.

Процесс фильтрации сопровождается образованием осадка на поверхности фильтрующей перегородки или закупоркой пор фильтрующей перегородки, что является существенной эксплуатационной проблемой механических фильтров. Наиболее распространен метод промывки фильтров водой, но в этом случае происходит вторичное загрязнение промывочной воды нефтепродуктами. Лучшие результаты по регенерации насыпных фильтров достигаются не отмывкой водой, а подачей горячего водяного пара давлением 0,03-0,04 МПа через верхнее распределительное устройство, т.к. в этом случае действуют не только давление  $P$  и температура  $T$ , но и сила гравитации. Пар разогревает уловленные нефтепродукты, существенно снижая их вязкость, и под давлением они вытесняются из фильтрующего слоя. Пар при этом конденсируется. Длительность регенерации зависит от вида нефтепродуктов и степени загрязнения фильтра и обычно не превышает 2-3 ч. [39, 50].

К физико-химическим методам очистки сточных вод относятся также методы, связанные с наложением электрического поля – электрофлотация и электронейтрализация. Эти методы в той или иной мере применимы на практике. Они обладают рядом существенных преимуществ перед реагентными методами – не увеличивается солевой состав сточных вод, образуется меньшее количество осадка, упрощается технологическая схема очистки, обеспечивается возможность полной автоматизации производственных установок, требуются незначительные производственные площади [40].

При *электрофлотации* сточные воды при пропускании через них постоянного электрического тока насыщаются пузырьками водорода, образующегося на катоде, и кислорода, образующегося на аноде. Поднимаясь вверх, эти пузырьки флотируют взвешенные частицы.

Очистка стоков от нефтепродуктов методом электронейтрализации представляет собой очистку от взвешенных веществ форсированным отстаиванием. Принцип действия основан на разрушении поверхностного заряда частиц в переменном электрическом поле промышленной частоты с последующей флокуляцией и флотацией частиц.

Обзор существующих методов очистки нефтесодержащих сточных вод ТЭС и промышленных предприятий свидетельствует о том, что, несмотря на широкий выбор методов очистки, позволяющих адаптировать их

выбор в соответствии с составом и характером примесей, конечная цель – охрана природных водоёмов, пока не достигнута.

Наиболее перспективным методом очистки сточных вод от нефтепродуктов может являться метод сорбции, характеризующийся высокой степенью очистки, эксплуатационной надежностью и относительной простотой аппаратного оформления. Это безинерционный равновесный процесс, что позволяет успешно использовать его как в условиях нормальной эксплуатации, так и при аварийных ситуациях. Для реализации данного метода применяется целый ряд сорбентов в порошковой форме или в виде гранул как природного, так и искусственного происхождения минеральной и органической структуры. В сложившихся макроэкономических условиях целесообразно использовать в качестве сорбентов природные материалы и отходы производств промышленных предприятий, т.к. такие сорбенты относительно дешевы и многие обладают достаточно высокими сорбционными свойствами по отношению к углеводородам [51].

Для сорбционной очистки воды, в частности, для доочистки сточных вод от нефтепродуктов, может быть использовано множество материалов природного и искусственного происхождения. Чаще других для этой цели используют гранулированный активированный уголь (ГАУ). Исходным сырьем для его получения служат практически любые углеродсодержащие материалы – уголь, торф, древесина и др. Процесс получения высокоактивных активированных углей весьма сложен и длителен, требует затрат большого количества сырья, энергии, использования специального оборудования и высококвалифицированного труда. Поэтому стоимость таких углей достаточно высока как в нашей стране, так и за рубежом. Для снижения

**Ключевые слова:**

жесткость воды,  
умягчение,  
нефтепродукты,  
отстаивание,  
сорбционная очистка

эксплуатационных затрат его подвергают регенерации, приводящей к вторичному загрязнению воды, что в сложившихся макроэкологических условиях нельзя назвать целесообразным. Кроме того, эффективность их использования для очистки нефтесодержащих сточных вод снижается за счет образования на внешней поверхности частиц масляной пленки, изолирующей пористую структуру ГАУ и препятствующую процессу сорбции [52]. В настоящее время актуальной стала проблема поиска сорбентов, лишенных этого недостатка. Проблему сорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов можно решить практически с минимальными экономическими затратами, используя взамен активированного угля торф.

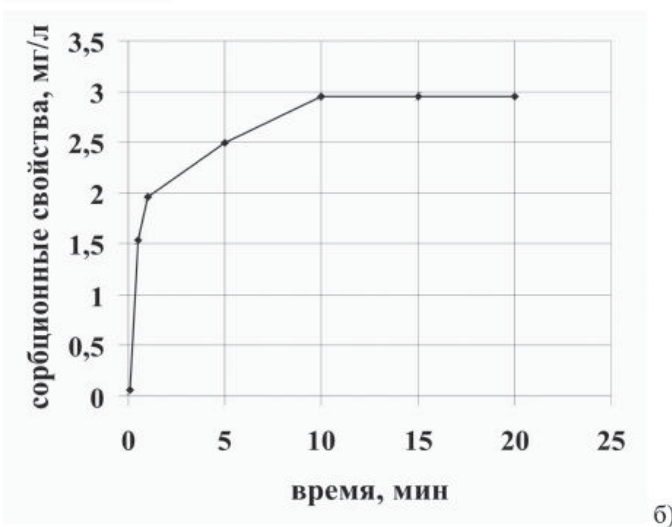
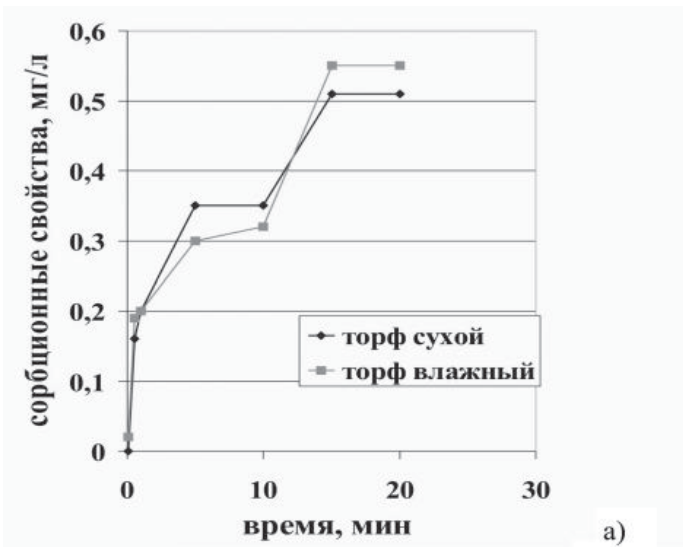
К достоинствам торфяных сорбентов относится и возможность утилизации отработанного материала путем сжигания, что позволяет ликвидировать вторичное загрязнение воды, неизбежное при регенерации сорбционного материала, и решить проблему поиска доступного и недорогого вида топлива [53].

## Результаты и их обсуждение

**В** лабораторных условиях были проведены исследования по сравнительной оценке очистки низкоконцентрированных сточных вод от нефтепродуктов. Исследовались высушенные образцы торфа и образцы торфа водной влажности. Для сравнения сорбционных свойств торфа с известными сорбентами все эксперименты проводились в одинаковых условиях с активированным углем марки АГ-2 (ГОСТ 23998-80).

Для исследования сорбционной очистки использовались сточные воды с исходным содержанием нефтепродуктов 5,56 мг/л.





**Рис. 5.** Сорбционные свойства торфа и активированного угля по отношению к нефтепродуктам:  
 а) сорбционные свойства торфа из месторождения Сосновое РТ,  
 б) сорбционные свойства активированного угля.

Полученные результаты исследования представлены на рис. 5 [53, 54].

Как видно из экспериментальных данных, сорбционные свойства торфа как водной влажности, так и сухого проявляются при времени его контакта с водонефтяной эмульсией, начиная с 30 сек. Максимальное снижение содержания нефтепродуктов в сточной воде наблюдается при времени контакта торфа в течение 15-20 мин., что соответствует состоянию адсорбционного равновесия. Причем, у образцов торфа водной влажности нефтепоглощительная способность несколько ниже в начале эксперимента, чем у сухих образцов, однако к наступлению равновесия данные образцы показывают лучшие сорбционные свойства, чем сухие. Для сухих образцов торфа они составили 0,51 мг/л, а для влажных – 0,55 мг/л. Активированный уголь в проведенной серии экспериментов обнаружил лучшие результаты по сравнению с тор-

фом, содержание нефтепродуктов в этом варианте составило 2,95 мг/л, время равновесия наступило к 10 мин контакта с водонефтяной эмульсией. Однако этот факт не является препятствием для практического применения торфа, так как его доступность и низкая стоимость по сравнению с активированным углем позволяет отказаться от регенерации, являющейся фактически вторичным загрязнением водной среды, и утилизировать отработанный сорбент экологически чистым термическим методом [54]. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что для снижения содержания нефтепродуктов в сточных водах может успешно применяться метод адсорбции, используя торф в качестве сорбента и устраняя возможность вторичного загрязнения водохранилищ. Кроме того, использование местных сырьевых ресурсов позволяет сформировать научно-техническую политику, позволяющую принципиально по-новому оценить роль и место таких ресурсов в устойчивом развитии регионов и разработать наукоемкие технологии получения широкого спектра комбинированных сорбентов.

## Заключение

**В** результате проведенного обзора работ можно сделать вывод о том, что в настоящее время проблемы водоподготовки и водоочистки на ТЭС и промышленных предприятиях остаются по-прежнему актуальными.

Наряду с традиционными методами подготовки воды на объектах энергетики для умягчения могут быть перспективными и электрохимические. Электролизная технология позволяет достигнуть требуемых показателей качества воды с минимальными затратами и значительным ресурсосбережением.

Для очистки воды от нефтепродуктов, появление которых в сточных водах ТЭС является неизбежным, применяется множество методов. В качестве наиболее простого может быть предложен метод тонкослойного отстаивания. Применение тонкослойных блоков позволяет выделить грубодиспергированные нефтепродукты. Для очистки сточных вод от нефтепродуктов с невысокой концентрацией может быть применен метод сорбции. Таким образом, использование таких методов как отстаивание и адсорбция позволяет очистить сточные воды ТЭС от нефтепродуктов до требуемых норм с невысокими затратами.

## Литература

40. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике /Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф // Учебное пособие для вузов. М.: Издательство МЭИ, 2003. 309 с.
41. Берне Ф. Водочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки./ Берне Ф., Кардонье Ж., пер. с фр.// Под ред. Роздина М.А., Хабаровой Е.Н. М.: Химия, 1997. 152 с.
42. Фарахов М.И. Энергосберегающие модернизации установок на предприятиях нефтегазохимического комплекса /Фарахов М.И., Лаптев А.Г., Минеев Н.Г. // Химическая техника, 2008. № 12. С. 4-7.
43. Лаптев А.Г. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике/ Лаптев А.Г., Фарахов М.И. //Пособие к расчету аппаратов Казань: Изд-во Казанского Университета, 2008. 720 с.
44. Лаптев А.Г. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах/ Лаптев А.Г., Фарахов М.И //Казань: КГЭУ, 2006. 344 с.
45. Фарахов М.И. Сепарация дисперсной фазы из жидких углеводородных смесей в нефтепереработке и энергосбережение / Фарахов М.И., Лаптев А.Г., Афанасьев И.П. // Казань: КГЭУ, 2005. 134 с.
46. Надеин А.Ф. Очистка воды и почвы от нефтезагрязнений. // Экология и промышленность России. 2001. Ноябрь. С. 35-39.
47. Гришин Б.М. Очистка нефтесодержащих сточных вод ТЭЦ методом безнапорной флотации /Гришин Б.М., Андреев С.Ю., Алексеева Т.В., Бикунова М.В., Саранцев В.А. // Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, 2005. 122 с. Деп. В ВИНТИ 01.11.2005 №1410-В2005.
48. Алексеев Д.В. Комплексная очистка стоков промышленных предприятий методом струйной флотации /Алексеев Д.В., Николаев Н.А., Лаптев А.Г.// Казань: КГТУ, 2005. 156 с.
49. Яковлев С.В. Механическая очистка сточных вод /Яковлев С.В., Килицун В.И.// М.: Стройиздат, 1972. 102 с.
50. Гляденов С.Н. Фильтрующие материалы: практика применения /Гляденов С.Н., Прокуева С.С. // Экология и промышленность России. 2002. № 11. С. 24-30.
51. Балтрейнас П. Исследование поглощения нефтепродуктов биосорбентами/ Балтрейнас П., Вайшис В. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2004. № 1. С. 37–39.
52. Косов В.И. Использование торфа для очистки вод, загрязнённых нефтемаслопродуктами / Косов В.И., Испирян С.Р. // Вода и экология. Проблемы и решения, 2001. № 4. С. 41–47.
53. Лаптев А.Г. Комплексное использование торфа в энергетике /Лаптев А.Г., Лаптедутьче Н.К., Сергеева Е.С. // Труды Академэнерго, 2007. № 4. С.28-31.
54. Лаптедутьче Н.К. Пути модернизации системы очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов /Лаптедутьче Н.К., Сергеева Е.С. //Известия вузов. Проблемы энергетики, 2007. № 11-12. С. 99-104.
55. Фарахов М.И. Численное исследование структуры потока и модернизация гравитационных отстойников /Фарахов М.И., Лаптев А.Г. // Вода: химия и экология, 2008. № 2. С. 26-29.
56. Лаптев А.Г. Некоторые аспекты и модернизации промышленных отстойников /Лаптев А.Г., Фарахов М.И. // ВОДАmagazine, 2008. № 3. С. 36-40.



A.G. Laptev, E.S. Sergeeva

## WATER TREATMENT AND WASTEWATER PURIFICATION IN POWER SYSTEMS. Part 2. (Part 1 in №3/2011)

A critical review of water treatment and wastewater purification on thermal electric power stations and industrial plants has been made.

**Key words:** water hardness, softening, oil products, sedimentation, sorption purification

# Об использовании ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ флуоресценции хлорофилла от освещенности для изучения фотосинтетической активности **ФИТОПЛАНКТОНА**

**Изучены быстрые световые кривые параметров флуоресценции хлорофилла природного фитопланктона водоемов Звенигородской станции МГУ. Наибольшая скорость фотосинтетического транспорта электронов и обилие фитопланктона были зарегистрированы в пробах из р. Москвы и Косинового пруда. Низкая фотосинтетическая активность фитопланктона, связанная с антропогенным воздействием, обнаружена в Ольгином пруду. Предложено использование быстрых световых кривых параметров флуоресценции хлорофилла для определения экологического благополучия фитопланктона пресных водоемов.**



## Введение

**П**ланктонные микроводоросли (фитопланктон) являются основным продукционным звеном, на котором базируются все остальные компоненты водных экосистем. При действии различных экологических факторов и антропогенных загрязнений изменяется фотосинтетическая активность клеток фитопланктона [1-3]. Количество водорослей обычно оценивают по содержанию в них хлорофилла спектрофотометрическим методом [2, 3]. Более оперативными и чувствительными для решения этой задачи являются измерения интенсивности флуоресценции водорослей в природной воде.

Интенсивность флуоресценции хлорофилла при ее возбуждении светом низкой интенсивности соответствует суммарному содержанию всех пигментов. Показано, что в конкретных акваториях и условиях, характеризующихся небольшими изменениями таксономического состава водорослей, наблюдается прямая корреляция между

**Д.Н. Маторин\***,  
доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, кафедра биофизики, биологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

**В.А. Осипов**,  
кандидат биологических наук, научный сотрудник, кафедра биофизики, биологический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова

измеренной в пробе воды интенсивностью флуоресценции хлорофилла и его содержанием, измеренным спектрофотометрическим или другими аналитическими методами [2, 4].

Эффективность функционирования фотосинтетического аппарата представляется наиболее важным признаком для биоиндикации экологического благополучия и прогнозирования развития популяций фитопланктона. Этот признак имеет особенно большое значение для контроля загрязнения водной среды [1]. Для регистрации фотосинтетической активности микроводорослей в последнее время все шире применяются флуоресцентные методы. Методы регистрации флуоресценции позволяют получать информацию о количестве и активности фотосинтезирующих организмов, а также по характеристикам состояния фотосинтетического аппарата оценивать физиологичес-

\* Адрес для корреспонденции: [matorin@biophys.msu.ru](mailto:matorin@biophys.msu.ru)

кое состояние клеток при действии антропогенных факторов и судить о качестве водной среды [1, 3]. Важным преимуществом флуоресцентных методов является их экспрессность и высокая чувствительность, что позволяет быстро диагностировать состояние объекта непосредственно в среде его обитания *in situ*.

В последнее время при работе с листьями и культурами водорослей активно развиваются методы быстрого измерения световых зависимостей (световых кривых) параметров флуоресценции, отражающих развитие фотохимического и нефотохимического тушения на свету, что позволяет регистрировать ранние изменения в работе фотосинтетического аппарата [5, 6]. Однако на природном фитопланктоне таких работ почти нет.

В настоящей работе метод измерения зависимостей параметров флуоресценции хлорофилла от освещенности был адаптирован к пресноводному фитопланктону на примере водоемов Звенигородской биологической станции МГУ (ЗБС МГУ). Показано, что использование этих зависимостей позволяет быстро регистрировать изменения в энергозапасующих фотосинтетических процессах природного фитопланктона и оценивать его состояние.

## Материалы и методы исследования

Пробы фитопланктона отбирали из четырех водоемов ЗБС МГУ (р. Москвы, Костиного и Стерляжьего прудов и Ольгиного (Пожарного) пруда, находящегося рядом с общежитиями), помещали в темные пластмассовые бутылки объемом 2 л, инкубировали в темноте 1 ч и измеряли параметры флуоресценции. Исследования проводили в начале августа 2007-2010 гг.

Измерения показателей флуоресценции фитопланктона проводили на импульсном флуориметре WaterPAM (Walz, Германия). Флуориметр регистрирует постоянную ( $F_0$ ) и максимальную флуоресценцию ( $F_m$ ), а также рассчитывает выход переменной флуоресценции ( $F_v/F_m$ ) у водорослей, адаптированных к темноте.

Измерения быстрых световых зависимостей различных параметров флуоресценции проводили при последовательном увеличении интенсивности света от 0 до 900 мкЕм<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Время освещения составляло 50 с. В конце каждого сеанса освещения при определенной интенсивности с использованием насыщающей вспышки (0,8 с, 3000 мкЕм<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) регистрировались параметры  $F_m'$ , а также выход флуоресценции на свету  $F_t$  [7]. На

**О.В. Яковлева**,  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник, кафедра биофизики,  
биологический факультет МГУ  
им. М.В.Ломоносова

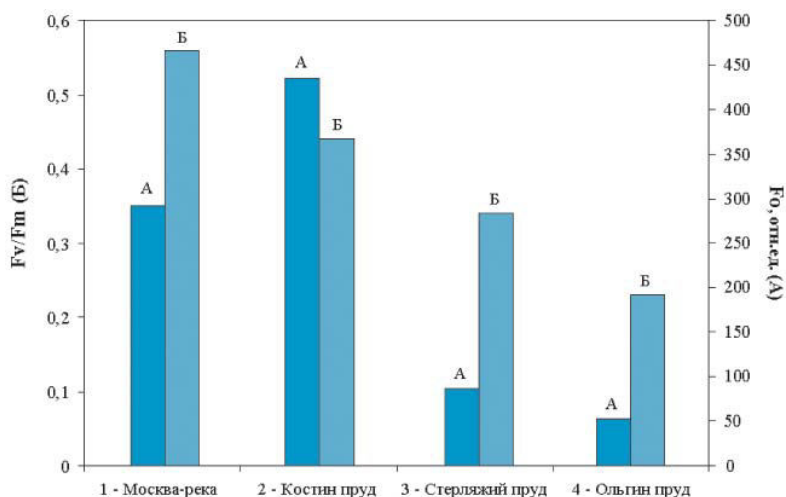
**С.Н. Горячев**,  
кандидат биологических наук,  
старший научный сотрудник, кафедра биофизики,  
биологический факультет МГУ  
им.М.В.Ломоносова

**А.Б. Рубин**,  
доктор биологических наук,  
профессор, заведующий кафедрой биофизики,  
биологический факультет МГУ  
им. М.В.Ломоносова

основании всех данных рассчитывали нефотохимическое тушение флуоресценции  $NPQ = (F_m - F_m') / F_m'$ , эффективный квантовый выход в фотосистеме 2  $Y = (F_m' - F_t) / F_m'$  и относительную скорость нециклического электронного транспорта при данной интенсивности света ( $rETR$ ). Скорость транспорта электронов рассчитывали по формуле  $rETR = E_i (F_m' - F_t) / F_m'$ , где  $E_i$  – освещенность. На основании полученных световых кривых  $rETR$  оценивали следующие фотосинтетические параметры: коэффициент максимальной утилизации световой энергии (угол наклона световой кривой  $\alpha$ ), максимальную относительную скорость электронов по электронно-транспортной цепи ( $rETR_{max}$ ) и насыщающую интенсивность света ( $E_n$ ).  $\alpha$  рассчитывали как коэффициент линейной регрессии, построенной по точкам, лежащим на светолимитированном участке световой кривой,  $rETR_{max}$  – как среднее по значениям  $rETR$ , находящимся на светонасыщающем участке,  $E_n$  рассчитывали по формуле  $E_n = rETR_{max} / \alpha$ . Обозначения и определения фотосинтетических параметров приведены в соответствии с общепринятой номенклатурой [7].

## Результаты и их обсуждение

Хлорофилл, находящийся в фотосинтетических мембранах, служит своего рода природным датчиком состояния клеток водорослей [1]. Измерение соотношения интенсивности флуоресценции хлорофилла при насыщающем фотосинтез возбуждающем свете ( $F_m$ ) и условиях, не



**Рис. 1.** Значения обилия фитопланктона ( $F_0$ ) и состояния его фотосинтетической активности ( $F_v/F_m$ ) в исследованных водоемах ЗБС МГУ. Водоемы перечислены в порядке убывания  $F_v/F_m$ : 1 – р. Москва; 2 – Костин пруд (световой участок); 3 – Стерляжий пруд (затененный участок); 4 – Ольгин пруд.

вызывающих изменений состояния фотосинтетического аппарата ( $F_0$ ), позволяет определить  $F_v/F_m = (F_m - F_0) / F_m$ . Параметр  $F_v/F_m$  характеризует максимальную эффективность первичного фотохимического преобразования световой энергии в реакционных центрах фотосистемы 2 (ФС2). Уровень постоянной флуоресценции  $F_0$  с высоким коэффициентом корреляции соответствует суммарному содержанию пигментов фотосинтетического аппарата фитопланктона и, соответственно, также коррелирует с обилием фитопланктона [4]. На *рис. 1* представлены результаты измерения обилия фитопланктона по  $F_m$  и состояния его фотосинтетического аппарата по  $F_v/F_m$ .

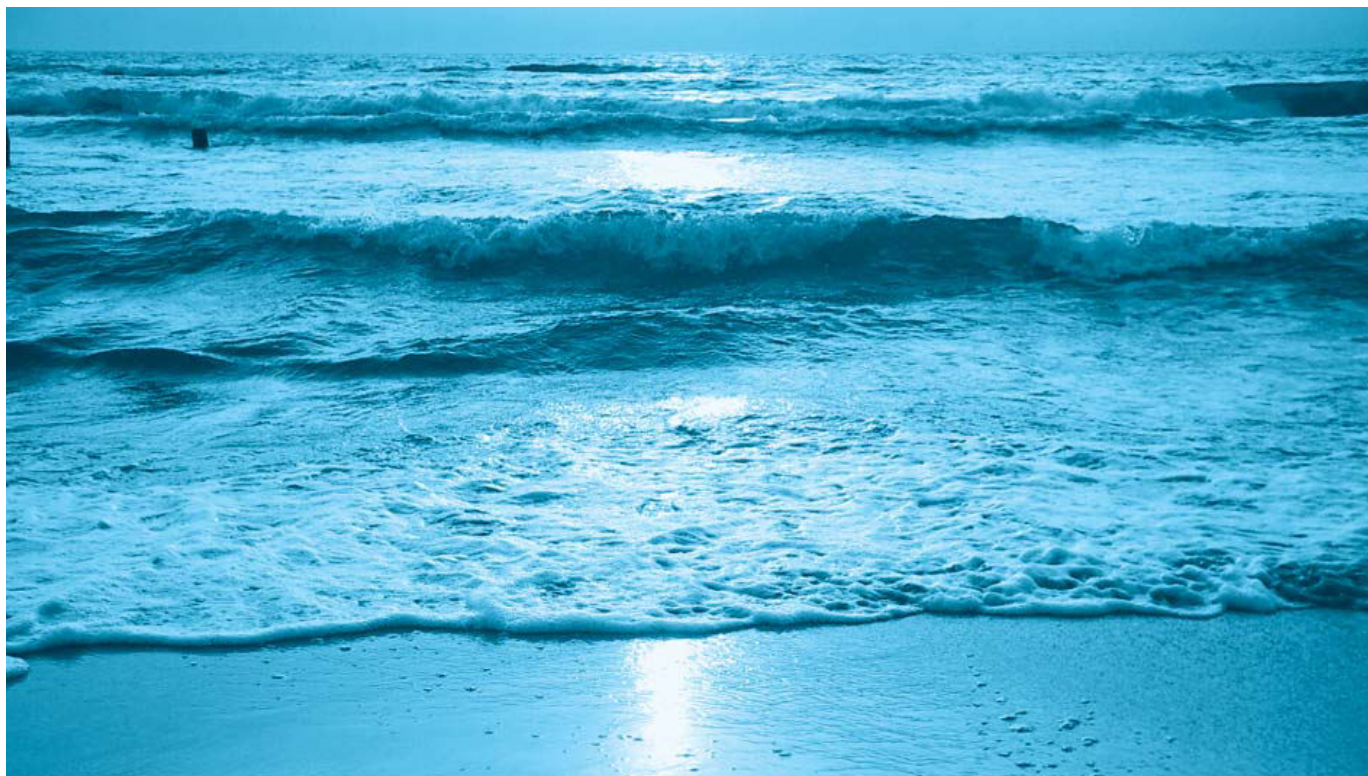
Наибольшая фотосинтетическая активность  $F_v/F_m$  была зарегистрирована в пробах из р. Москвы и Костиного пруда (световой участок). Это свидетельствует о благоприятной обстановке для жизнедеятельности фитопланктона в этих водоемах. В них наблюдались также высокие значения  $F_0$ , свидетельствующие о значительном обилии фитопланктона, что коррелирует с оценкой концентрации хлорофилла «а», определенной прямым спектрофотометрическим методом в ацетоновых экстрактах. Концентрации хлорофилла «а» составляла 24 и 13 мкгл<sup>-1</sup> для Костиного пруда и р. Москвы, соответственно (данные представлены И.В. Конюховым). Напротив, в пробе, взятой из Ольгиного пруда, находящегося в районе общежитий на Нижних дачах, отмечено более низкое содер-

**Ключевые слова:**

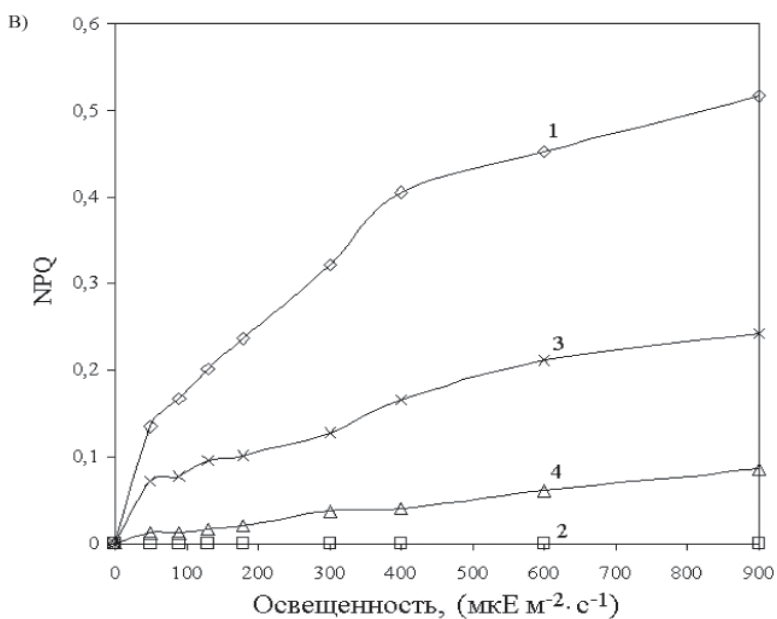
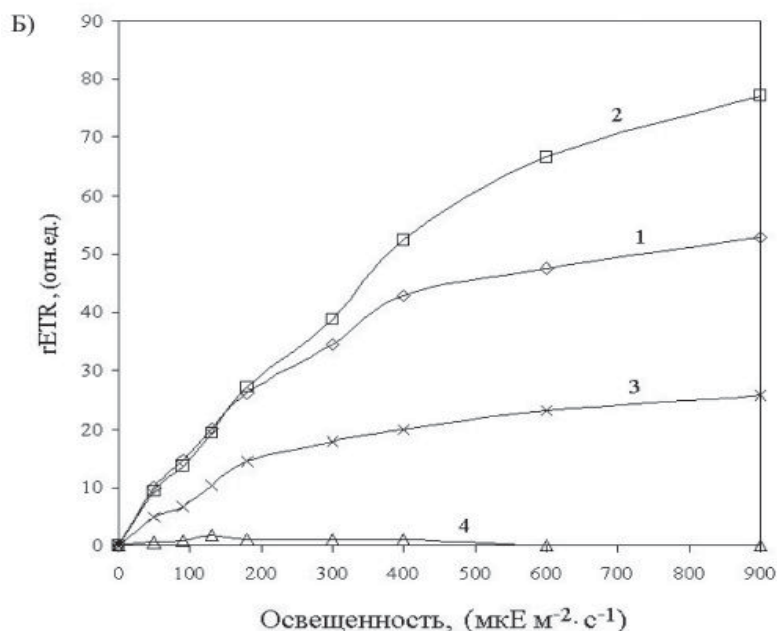
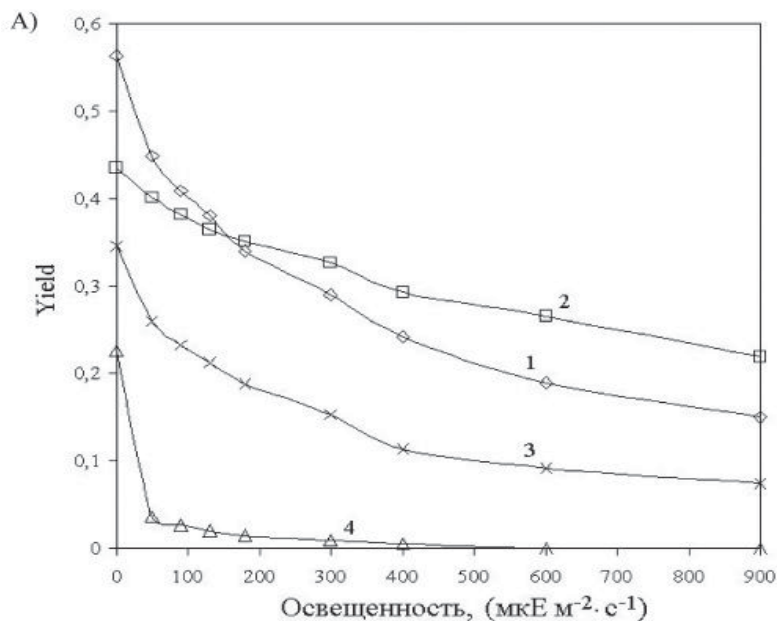
фитопланктон,  
флуоресценция  
хлорофилла,  
фотосинтез,  
экология

жание фитопланктона по  $F_0$ , и наименьшая фотосинтетическая активность  $F_v/F_m$ . Концентрация хлорофилла «а» находилась в диапазоне 5-7 мкгл<sup>-1</sup>. Низкая фотосинтетическая активность и количество фитопланктона в Ольгином пруду, по-видимому, связаны с неблагоприятными условиями для водорослей (сильным затенением и наличием загрязняющего стока в пруд из расположенного рядом санузла ЗБС МГУ). В Стерляжем пруду (затененный участок) обилие и фотосинтетическая активность фитопланктона были средними по сравнению с другими водоемами.

Наиболее контрастные различия у фитопланктона водоемов ЗБС были выявлены при измерении и анализе параметров флуоресценции на свету при разной интенсивности, т.е. в условиях увеличивающейся световой нагрузки (см. методику). Эффективный квантовый выход в фотосистеме 2 на свету определяется как отношение  $Y = (F_m' - F_t) / F_m'$  [7]. Ранее было показано, что при возрастании освещенности растений или водорослей происходит снижение фотохимического тушения и квантового выхода в ФС2 ( $Y$ ) из-за общего торможения электронного транспорта вследствие лимитирования последнего скоростью функционирования темновых процессов фотосинтеза и возрастанием нефотохимического тушения [7]. Последнее отражает увеличение процессов тепловой диссипации энергии в условиях невозможности переработки избыточной







световой энергии в фотосинтезе. В наших экспериментах увеличение интенсивности освещения фитопланктона также приводило к снижению квантового выхода ФС2 –  $Y$  (рис. 2).

Однако уменьшение этого параметра в зависимости от интенсивности света было разным у фитопланктона разных водоемов. Минимальное снижение  $Y$  наблюдалось у светолюбивого фитопланктона Костина пруда, находящегося в незатененном месте. Интенсивность света, при которой значение  $Y$  фитопланктона Костина пруда уменьшалось наполовину, была достаточно высокой ( $857 \text{ мкЕм}^{-2}\text{с}^{-1}$ ). Для фитопланктона р. Москвы и Стерляжьего пруда это значение составляло 309 и  $384 \text{ мкЕм}^{-2}\text{с}^{-1}$ , соответственно. Наиболее значительным спадом  $Y$  с увеличением интенсивности освещения характеризовался фитопланктон Ольгиного пруда. Уже при освещенностях выше  $40 \text{ мкЕм}^{-2}\text{с}^{-1}$  значение  $Y$  было крайне низким.

$Y$  может служить для оценки величины скорости электронного транспорта  $rETR$  на свету. На листьях показана линейная корреляция между  $Y$  и квантовым выходом фиксации углекислого газа [8]. На рис. 2 представлены световые зависимости относительной скорости  $rETR$  фитопланктона водоемов ЗБС. В табл. 1 приведены параметры, описывающие световые зависимости  $rETR$ .

Максимальная относительная скорость электронного транспорта  $rETR_{max}$  была наибольшей для фитопланктона Костинского пруда. Более низкое значение  $rETR_{max}$  наблюдалось для фитопланктона р. Москвы и Стерляжьего пруда. Крайне низкая скорость  $rETR_{max}$  отмечалась у Ольгиного пруда, что согласуется с низкими значениями темнового  $F_v/F_m$ . Тот факт, что значение  $F_v/F_m$  у клеток Ольгиного пруда составляет 0,23 при очень низком нециклическом транспорте, указывает на то, что сохраняется некоторое количество фотосинтетических центров, но они не способны обеспечить электронный транспорт. Коэффициент максимальной утилизации световой энер-

**Рис. 2.** Изменения параметров флуоресценции природного фитопланктона из разных водоемов Звенигородской биологической станции МГУ (р. Москва (1), Костин (2), Стерляжий (3) и Ольгин (4) пруды) в зависимости от интенсивности действующего света. А – эффективный квантовый выход в ФС2 ( $Y$ ) на свету, Б – относительная скорость нециклического электронного транспорта  $rETR$ , В – нефотохимическое тушение  $NPQ$ .

**Таблица 1**

Параметры, описывающие зависимость относительной скорости фотосинтетического транспорта электронов ( $rETR$ ) от освещенности: коэффициент максимальной утилизации световой энергии  $\alpha$ , максимальная относительная скорость электронов  $rETR_{max}$  и насыщающая интенсивность света  $E_n$

Параметры	р. Москва	Костин пруд	Стерляжий пруд	Ольгин пруд
$rETR_{max}$	53±6,9	77,1±9,3	25,8±3,6	0
$\alpha$	0,15	0,13	0,08	Не определяется
$E_n$ , мкЕм <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	345±27	572±49	321±23	Не определяется

гии  $\alpha$  был наибольший у фитопланктона р. Москвы и Костинского пруда. В Стерляжем пруду он был меньше. Насыщающая интенсивность света  $E_n$  была максимальна для светлюбивого фитопланктона Костина пруда и составила 572 мкЕм<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Для фитопланктона р. Москвы и Стерляжьего пруда эти значения равнялись 345 и 321 мкЕм<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>, соответственно. У планктона Ольгинского пруда невозможно было определить параметры световой кривой  $rETR$ .

Снижение эффективного квантового выхода ФС2  $Y$  при увеличении освещенности у водорослей связано с увеличением тепловой диссипации избыточной световой энергии, когда она не способна утилизироваться в реакциях фотосинтеза [2, 7]. Наибольшее значение нефотохимического тушения NPQ

отмечалось у фитопланктона р. Москвы, который вследствие перемешивания должен обладать активной системой адаптации к быстроменяющимся световым условиям (рис. 2B). Фитопланктон Стерляжьего пруда также показал высокое значение NPQ при высокой освещенности. Водоросли Ольгинского пруда, с низкой активностью электронного транспорта, по-видимому, не могут накачать значительный электрохимический градиент протонов и, соответственно, имеют невысокий уровень NPQ.

В отличие от других водоемов фитопланктон Костина пруда показывал очень низкое значение NPQ. Это связано с тем, что скорость электронного транспорта этих водорослей, как видно из световой кривой, не достигает полного насыщения даже при 900 мкЕм<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> и поэтому клетки не испытывают необходимости в сбросе избытка неиспользуемой энергии.

## Заключение

Таким образом, исследования показали, что применение высокочувствительных флуоресцентных методов в сочетании с использованием дополнительной световой нагрузки на объект позволяют выявить особенности функционирования фитопланктона в разных водоемах и условиях его существования. Естественно, выяснение конкретных факторов, угнетающих развитие



фитопланктона (фитопланктон Ольгиного пруда) требует дополнительных анализов. Анализ ответных реакций первичных процессов фотосинтеза фитопланктона на разный режим освещения позволяет выявлять, к каким световым условиям адаптированы клетки фитопланктона, и оценивать адаптивные возможности этих организмов в районе исследований. При этом метод регистрации световых зависимостей параметров флуоресценции, примененный в настоящей работе, позволяет оценить скорость нециклического электронного транспорта, диапазон насыщающих интенсивностей и следить за процессами нефотохимического сброса неиспользуемой при фотосинтезе световой энергии. Следует отметить, что световой стресс может быть легко реализован во флуоресцентной аппаратуре для биоиндикации и включен в систему автоматизированного оперативного контроля состояния природных вод водоемов.

*Работа выполнена при поддержке гранта П2219; НШ-7885.2010.4, 211/4667 на базе Звенигородской биологической станции МГУ им. С.Н. Скадовского*

#### **Литература**

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

2. Маторин Д.Н., Осипов В.А., Яковлева О.В., Погосян С.И. Определение состояния растений и водорослей по флуоресценции хлорофилла // Учебно-методическое пособие. М.: – МГУ. Макс Пресс. 2010. 117 с.

3. Falkowski P.G., Raven J.A. Aquatic photosynthesis // Malden: Blackwell Science, 1997. 375 p.

4. Matorin D.N., Antal T.K., Ostrowska M., Rubin A.B., Ficek D. Chlorophyll fluorometry as a method for studying light absorption by photosynthetic pigments in marine algae // Oceanologia. 2004. V. 46. N 4. P.519-531.

5. Herlory O., Richard P., Blanchard G. F. Methodology of light response curves: application of chlorophyll fluorescence to microphytobenthic biofilms // Mar Biol. 2007. 153: P.91–101.

6. Ralph P.J., Gademann R. Rapid light curves: a powerful tool to assess photosynthetic activity // Aquat Bot. 2005. 82: P.222–237.

7. Schreiber U. Pulse-Amplitude (PAM) fluorometry and saturation pulse method // In: Papageorgiou G and Govindjee (eds) Chlorophyll fluorescence: A signature of Photosynthesis, 2004. P.279-319. Springer, Dordrecht, The Netherlands.

8. Genty B., Briantais J.M., Baker N.R. The relationship between quantum yield of photosynthetic electron transport and quenching of chlorophyll fluorescence // Biochim. Biophys. Acta. 1989. 990: P.87–92.



D.N. Matorin, V.A. Osipov, O.V. Yakovleva, S.N. Goryachev, A.B. Rubin

## INVESTIGATION OF PHYTOPLANKTON PHOTOSYNTHETIC ACTIVITY BY CHLOROPHYLL FLUORESCENCE PARAMETERS

Rapid light-response curves of chlorophyll fluorescence parameters of a natural phytoplankton of water bodies of Zvenigorodsky station of the Moscow State University were investigated. The greatest speeds of photosynthetic electron transfer and phytoplankton abundance have been

registered in tests from the river Moscow and Kostin pond. The low photosynthetic activity of a phytoplankton connected with anthropogenic influence in Olgin pond has been found out. Rapid light-response curves of chlorophyll fluorescence

parameters for definition of ecological well-being of a phytoplankton of fresh water bodies have been offered.

**Key words:** phytoplankton, chlorophyll fluorescence, photosynthesis, ecology

# ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДОЕМОВ на процесс генетико-биохимической **АДАПТАЦИИ КОСТИСТЫХ РЫБ**

**Работа посвящена изучению изменчивости частот аллелей лактатдегидрогеназы (LDH, К.Ф. 1.1.1.27) черноморско-каспийской тюльки (кильки) *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) (Clupeiformes, Clupeidae) различных популяций нативного и новоприобретенного частей ареала.**

**Выдвинуто предположение о связи частоты встречаемости аллеля *Ldh-A'120* с минерализацией среды обитания конкретной популяции. На основании особенностей распределения частот аллелей мышечной лактатдегидрогеназы-А вариант *Ldh-A'120* предложено определить как «волжский» аллель, а наблюдаемую высокую частоту аллеля *Ldh-A'120* в популяциях Верхней Волги можно объяснить как следствие их происхождения от жилой пресноводной формы.**



## Введение

**Т**ип стратегии физиолого-биохимической адаптации, возможный при освоении иных местообитаний, существенно зависит от времени, которым располагает организм для адаптивной реакции, а скорость адаптации к какому-либо изменению среды будет зависеть от места осуществления этой адаптации в иерархии механизмов метаболической регуляции. Модуляция активности ферментов, уже функционирующих в клетке, иногда создает возможность почти мгновенной адаптации. В отличие от этого для активации и репрессии генов требуется длительное время; а для накопления в геноме новых последовательностей оснований ДНК, кодирующих адаптивные генные продукты, могут потребоваться десятки поколений [1]. В любом случае биохимическая адаптация направлена на компенсацию внешнего воздействия путем координированного изменения концентраций и типов синтезируемых продуктов, преимущественно макромолекул,

**Д.П. Карабанов\***,  
научный сотрудник,  
Институт биологии  
внутренних вод  
им. И.Д. Папанина  
Российской  
академии наук  
(ИБВВ РАН)

главным образом белков [2]. В настоящее время объектом для изучения механизмов генетико-биохимических адаптаций в природных условиях могут служить активно саморасселяющиеся виды. Особый интерес среди вселенцев представляют рыбы, так как расширение их ареала часто связано со значительным изменением многих химических (соленость, pH) и физических (освещенность, температура) факторов. Среди рыб значительную скорость расширения ареала демонстрирует черноморско-каспийская тюлька *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840), которая за короткий промежуток времени (около 60 лет) освоила волжские водохранилища и адаптировалась к условиям северных пресных вод. Исходя из этого, задачей исследования является изучение изменчивости частот аллелей лактатдегидрогеназы (ЛДГ, К.Ф. 1.1.1.27) белых скелетных мышц черноморско-каспийской тюльки

\* Адрес для корреспонденции: [dk@ibiwi.yaroslavl.ru](mailto:dk@ibiwi.yaroslavl.ru)

*Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) (Clupeiformes, Clupeidae).

За период 2002–2007 гг. было обработано 1146 проб тюльки возрастом от одного до трех лет из 16 точек ареала (табл. 1).

Изучение изменчивости частот аллелей ЛДГ проводилось с применением диск-электрофореза в полиакриламидном геле (ПААГ) с использованием концентрирующего 4 % ПААГ, разделяющего 7 % ПААГ на ТРИС-ЭДТА-боратном буфере с pH 7,2 при направлении электрофореза от катода к аноду (disc-PAGE, 4/7, ТЕВ, pH 7,2) по стандартным методикам [3, 4]. Подсчет и выделение полиморфных локусов проводился согласно методике [5]. Минерализация воды опреде-

**Таблица 1**

Частоты аллеля *Ldh-A'120* локуса мышечной лактатдегидрогеназы тюльки исследованных популяций

№	Водоем	Размер выборки	Частота аллеля <i>Ldh-A'120</i>	Общая минерализация, мг/л
1	р. Волга, Шекснинское в/х	27	0,789	400
2	р. Волга, Рыбинское в/х	360	0,724	380
3	р. Волга, Ивановское в/х	60	0,713	325
4	р. Волга, Горьковское в/х	65	0,755	320
5	р. Волга, Чебоксарское в/х	60	0,794	425
6	р. Волга, Куйбышевское в/х	39	0,766	425
7	р. Волга, Саратовское в/х	60	0,18	430
8	р. Волга, Волгоградское в/х	50	0,823	480
9	Сев. Каспий, устье р. Сулак	120	0,190	1280
10	Дельта р. Дон	40	0,273	870
11	Азовское море, Таганрогский залив	80	0,251	1200
12	р. Маныч, Пролетарское в/х	40	0,526	650
13	Канал Азовской водораспределительной системы	25	0,425	480
14	р. Днепр, Днепропетровское в/х	40	0,690	590
15	р. Днепр, Карачуновское в/х	40	0,460	680
16	Днестровский лиман	40	0,272	1100

лялась портативным кондуктометром с автоматической термокомпенсацией Hanna HI-9835, фактор пересчета проводимости в TDS равен 0,5. Анализ активности изоферментов проводили по электрофоретическим трекам с использованием пакета RFLPscan Plus v.3.12 (CSP Inc.), популяционно-генетические характеристики – при помощи программы BioSys r.2 (University of Illinois). В каждой серии экспериментов проводился индивидуальный анализ с последующей статистической обработкой результатов. Коэффициенты корреляции по Спирмену и Кендаллю получены с использованием пакета STATISTICA for Windows v.6 (StatSoft, Inc.).

Изоферменты мышечной лактатдегидрогеназы – одни из наиболее изученных ферментов у животных. Эти изоферменты контролируют метаболизм лактата и пирувата в гликолизе. У высших позвоночных лактатдегидрогеназа имеет четвертичную структуру и является тетрамером, состоящим из двух типов субъединиц А и В (ранее обозначавшиеся как М и Н). У большинства костистых рыб имеются три локуса – А и В (гомологичные соответствующим локусам млекопитающих), а также тканеспецифичный ген С, характерный только для рыб [2]. Тетрамер лактатдегидрогеназы белых скелетных мышц тюльки кодируется двумя генетическими локусами LDH-A и LDH-B. Локус LDH-A полиморфен, представлен двумя аллельными вариантами *Ldh-A100* (медленный вариант) и *Ldh-A'120* (быстрый вариант). Локус LDH-B у черноморско-каспийской тюльки мономорфен. Для популяционно-генетического анализа использовались аллели LDH-A. Частоты распределения аллелей *Ldh-A'120* в водоемах с различной минерализацией представлены в табл.1. Наибольшая частота этого аллеля имеется в водохранилищах Верхней Волги, наименьшая – в морских популяциях.

Известно, что для географически и исторически связанных популяций должны обнаруживаться эффекты изоляции расстоянием [6]. Такой анализ был проведен в работе [7], где было показано как наличие связи между генетическим и географическим расстоянием, так и её отсутствие. Аналогичная работа была проведена для популяций тюльки Волжских водохранилищ. Генетические дистанции были получены из попарного сравнения межпопуляционных величин  $F_{ST}$  инбридинговых коэффициентов Райта ( $G = f F_{ST}$ ). Данное сравнение для популяций тюльки более корректно, чем использование параметров межпопуляционных эффективных численностей популяций,

выраженных с учётом процента миграции ( $N_{em}$ ) в связи со сложностью прямого определения этого показателя. Результаты, рассчитанные для 8 популяций черноморско-каспийской тюльки Волжского каскада водохранилищ на основании 12 полиморфных локусов, показывают отсутствие достоверной связи между географическим и генетическим расстояниями – коэффициент Кэндалля  $r^2=0,023$ ;  $p>0,13$ . Эти данные могут свидетельствовать о существенной селективной составляющей в пространственной изменчивости ряда аллозимных локусов в популяциях исследованного вида [5].

Гетерогенность частот аллелей по локусу LDH-A среди изученных популяций крайне высока и не может быть объяснена воздействием случайных факторов. Регрессионный анализ показал сильную зависимость частоты аллеля *Ldh-A100* от общей минерализации водоема (рис. 1).

Коэффициент регрессии по Спирмену  $r=0,87$  в доверительном интервале при  $p<0,05$ . Относительно других факторов окружающей среды (растворенный кислород, pH, средняя температура водоема) достоверной зависимости их влияния на распределение частот аллелей этого генетического локуса не установлено.

Вероятно, наблюдаемая особенность распределения частоты *Ldh-A100* связана с историческим «морским» происхождением этого аллеля. На популяционном уровне такая гипотеза подтверждается особенностями географического распределения аллелей

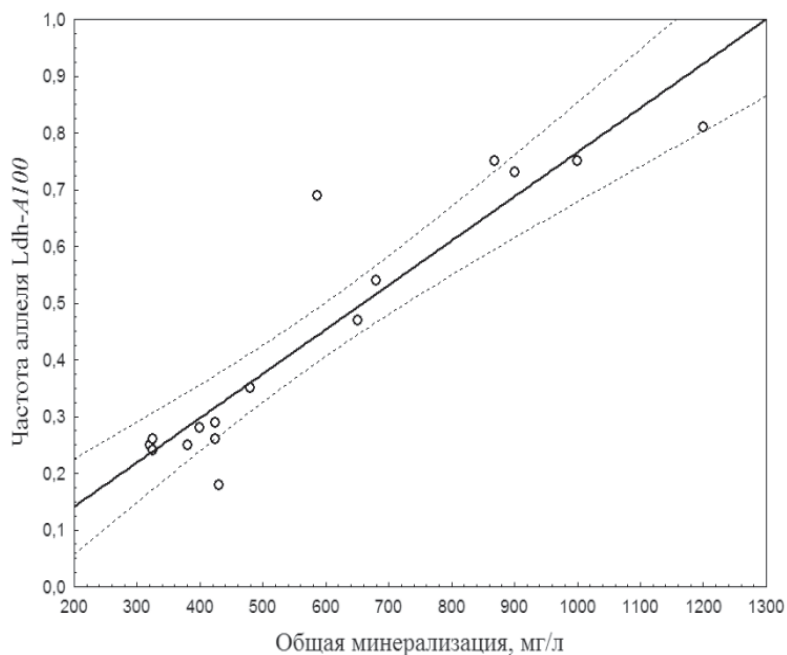
**Ключевые слова:**

*Clupeonella*  
*cultriventris*,  
лактатдегидрогеназа,  
аллель,  
минерализация  
водоема

локуса LDH-A. В популяциях, обитающих при высокой минерализации воды, частота аллозима *Ldh-A100* максимальна, а у родственного, облигатно морского вида *C. engrauliformes* изофермент представлен только продуктом аналогичного аллеля [8]. В популяциях атлантической и тихоокеанской сельдей *Clupea harengus* и *C. pallasii* также преобладает аналогичный аллозим лактатдегидрогеназы [9]. Приняв это предположение, можно объяснить довольно высокие частоты аллельного варианта *Ldh-A100* в днепровских популяциях как следствие их филогенетической молодости, когда частоты «морского» аллеля ещё не приведены к «пресноводному» значению. Также не исключено, что на генный баланс популяций водохранилищ Нижнего Днепра существенное влияние оказывает регулярный обмен мигрантами с черноморскими лиманами.

Наблюдаемую высокую частоту аллеля *Ldh-A'120* в популяциях Средней и Верхней Волги можно объяснить как следствие их происхождения от популяций, длительное время обитавших в пресных водах волжских затонов. Реликтовые популяции тюльки в затомах в районе современного г. Саратов, вероятно, сохранились со времён Хвалынской трансгрессии и последующего отступления Каспия 20-40 тыс. лет назад. За этот период произошли значительные адаптационные изменения к обитанию в условиях пресных вод речных экосистем, что отразилось в существенном перераспределении аллельных частот LDH-A, а сам аллельный вариант *Ldh-A'120* можно определить как «волжский» маркер. В Днестре таких процессов не было, а продвижение тюльки по реке затрудняли Днепровские пороги. После начала гидростроительства на Днестре в XX веке гидрологический режим реки сильно изменился – пороги исчезли и возникли водохранилища. В результате этого произошло расселение тюльки из солоноватоводных лиманов в Днестр. Так как эволюционный возраст этих популяций мал и такого срока, вероятно, недостаточно для существенного изменения генетических показателей, то и наблюдаемая дивергенция между популяциями тюльки лиманов и Днестра невелика и не достигает таких значений, как для Волги и Каспийского моря.

Примером аналогичной пространственной генетической дифференциации, связанной с расселением из рефугиумов, служит послеледниковое распространение лососей. Следы этого процесса маркируются генетическими особенностями популяций как на уровне аллозимов [10, 11], так и на уровне ДНК-маркеров [12].



**Рис. 1.** Зависимость частоты аллеля *Ldh-A100* от общей минерализации исследованных водоёмов. Пунктиром отмечена зона доверительного интервала при уровне значимости  $p<0,05$ .

## Заключение

Таким образом, наблюдаемое распределение аллелей ряда генетических локусов тюльки, не соответствующее теоретически ожидаемому, можно объяснить непосредственным влиянием окружающей среды, а именно минерализацией водоёма.

*Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаб. Эволюционной экологии ИБВВ РАН, в особенности зав.лаб. к.б.н. Ю.В. Слынько и к.б.н. В.И. Кияшко, а также д.б.н. Ю.Ю. Дгебуадзе и к.б.н. А.А. Махрову (ИПЭЭ РАН) за постоянную поддержку и консультации на всех этапах работы.*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-04-00753-а и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1793.2011.4.*

## Литература.

1. Хочачка П. Стратегия биохимической адаптации: Пер. с англ. / П. Хочачка, Дж. Сомеро // М.: Мир, 1977. 398 с.
2. Кирпичников В.С. Генетика и селекция рыб. Л.: Наука, 1987. 520 с.
3. Walker J.M. Nondenaturing polyacrylamide gel electrophoresis of proteins / The Protein Protocols Handbook. 2nd ed. // Walker J.M., ed. Totowa, NJ: Humana Press Inc. 2002. P. 57-60.
4. Manchenko G.P. Handbook of detection of enzymes on electrophoretic gels. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. 2003. P. 1-553.
5. Алтухов Ю.П. Генетические процессы в популяциях. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 431 с.
6. Slatkin M. Isolation by distance in equilibrium and non-equilibrium populations // Evolution. 1993. V.47. P. 264-279.
7. Алтухов Ю.П. Популяционная генетика лососевых рыб / Ю.П. Алтухов, Е.А. Салменкова, В.Т. Омельченко // М.: Наука, 1997. 288 с.
8. Карабанов Д.П. Генетико-биохимические адаптации черноморско-каспийской тюльки *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) при расширении ареала. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М, 2009. 24 с.
9. Jorstad K.E. Evidence for two highly differentiated herring groups at Goose Bank in the Barents Sea and the genetic relationship to Pacific herring, *Clupea pallasii* // Envir. Biol. of Fishes. 2004. V. 69. P. 211-221.
10. Hamilton K.A. Post-glacial colonization of brown trout, *Salmo trutta* L.: LDH-5 as a phylogeographic marker locus / K.A.Hamilton, A.Ferguson, J.B.Taggart, T.Tomasson, A.Walker, E.Fahy // J. Fish Biol. 1989. V. 35. P. 651-664.
11. Makhrov A.A. Alleles of sAAT-1,2\* isoloci in brown trout: potential diagnostic marker for tracking routes of post-glacial colonization in northern Europe / A.A.Makhrov, O.Skaala, Yu.P.Altukhov // J. Fish Biol. 2002. V. 61. P. 842-846.
12. Makhrov A.A. Atlantic salmon colonization of the Russian Arctic coast: pioneers from North America / A.A.Makhrov, E.Verspoor, V.S.Artamonova, M.O'Sullivan // J. Fish Biol. 2005. V. 67. P. 68-79.



D.P. Karabanov

## WATER SALINITY IMPACT ON BIOCHEMICAL ADAPTATION OF BONY FISH

The research of alleles' frequencies variability of the lactate dehydrogenase (LDH, E.C. 1.1.1.27) of sardelle *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) (*Clupeiformes*, *Clupeidae*) populations in the native and in native parts of area has been provided. The correlation between the allele's Ldh-A'120 frequency

and mineralization level in the local population's habitat has been offered. On the base of allele's frequencies distribution peculiarities of muscular lactate dehydrogenase-A has been proposed to define the variant Ldh-A'120 as a "Volga"-allele. The observed allele's Ldh-A'120 high frequency in the sardelle's

populations of the Upper Volga has been explained as a result of its origin from the freshwater-living form.

**Key words:** *Clupeonella cultriventris*, lactate dehydrogenase, allele, water salinity.

# СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ алюминиевого производства **ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД** от соединений ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Описана технология получения сложных высокопористых сорбентов на основе отхода производства электролизного алюминия, обладающих высокой адсорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов, таких как медь, кадмий и свинец. Получены технологические характеристики, позволяющие рекомендовать данный сорбент для очистки сточных вод предприятий металлургической и металлообрабатывающей промышленности.**

## Введение

**А**ктуальной проблемой современности является очистка сточных вод гальванических производств, предприятий металлургической и металлообрабатывающей промышленности от соединений тяжелых металлов, являющихся высокотоксичными веществами. В настоящее время существует большое количество способов очистки сточных вод, в том числе сорбционных [1, 2]. Наибольшее распространение среди сорбентов получили дисперсные кремнеземы, слоистые и слоисто-ленточные силикаты [3].

Также особого внимания заслуживает проблема промышленных отходов, накопление которых связано с бурным развитием производства. Поэтому переработка отходов некоторых производств рассматривается сегодня как важнейшая комплексная и экологическая проблема, стоящая перед человеком. В связи с этим нами предлагается использовать отходы производства для получения композиционного адсорбента.

В качестве исходного сырья для получения композиционного сорбента используются отходы, которые образуются при производстве алюминия, а именно отходы анодного графитового материала (АГМ) и минеральный глинистый шлам (МШ).

**Е.В. Москвичева\***,

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Водоснабжение и водоотведение», Волгоградский государственный архитектурно-строительного университет

**О.Н. Кузнецова**

кандидат технических наук, доцент, Ростовский государственный университет путей сообщения



Основные характеристики исходного сырья и готового сорбента представлены в *табл. 1*.

Из данных таблицы видно, что в состав шламов входит углерод (68,5 %), который попадает в них с частицами разрушенного при электролизе АГМ. Кроме того, отходы содержат микрогетерогенные частицы алюминия (9,5 %).

Опыт получения и применения угольно-минеральных сорбентов указывает на возможность их использования при водоподготовке, поэтому целью данной работы является разработка способа получения сорбента на основе предлагаемых отходов, определение его сорбционных характеристик.

Основные сорбционные свойства получаемых материалов могут находиться в широких пределах, определяемых свойствами исходного сырья и теплофизическими параметрами процесса карбонизации (спекания).

\* Адрес для корреспонденции: [belyavceva\\_oksan@mail.ru](mailto:belyavceva_oksan@mail.ru)



**Таблица 1**

Состав исходного сырья

Отход анодного графитового материала (АГМ)		Минеральный шлам (МШ)		Готовый сорбент ЕО-С-С	
Химический элемент или соединение	Состав, %	Химический элемент или соединение	Состав, %	Химический элемент или соединение	Состав, %
C	68,5	SiO <sub>2</sub>	77,1	C	1-5
Al	9,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2	SiO <sub>2</sub>	54,5-56,5
Ca	0,32	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5-13,8
Mg	0,38	CaO	2,19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4-6,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	MgO	2,19	CaO	1,6-1,7
Si	0,85	K <sub>2</sub> O	2,12	MgO	1,6-1,7
H <sub>2</sub> O	20,0	Na <sub>2</sub> O	0,89	K <sub>2</sub> O	1,8-2,0
		S	0,06	Na <sub>2</sub> O	0,6-0,7
				S	0,025-0,026
				Al	13,1-13,5
				Mg	5,04-0,52
				Si	0,35-0,38

К последним относятся, например, температура процесса и время пребывания активируемого материала в печи.

### Результаты и их обсуждение

**Н**а первом этапе исследований изучались временные и температурные режимы подготовки композиционного сорбента ЕО-С-С.

С целью повышения прочности минеральной матрицы отходы электролизного производства, а именно отходы АГМ, минеральный глинистый шлам (МШ) того же производства смешивали с водой в соотношении компонентов – АГМ : МШ : вода, равном 1,5–2 : 1,5–2 : 0,2. Полученную смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы с равномерным распреде-

лением частиц МШ и отходов графитового материала. После чего из полученного нового композиционного материала формуют кирпичики размером 10×6×1 см.

Получение активных адсорбентов заключается в карбонизации (температурной обработке) исходного углеродсодержащего сырья, приводящее к созданию материала с графитоподобной структурой, с сильно развитой пористостью. Для получения такого минерального материала исходное сырье помещали в муфельную печь и проводили температурную обработку, которая состояла из двух этапов.

Получение активных адсорбентов заключается в карбонизации (температурной обработке) исходного углеродсодержащего сырья, приводящее к созданию материала с графитоподобной структурой, с сильно развитой пористостью и определенной поверх-





ностью. Для получения такого материала исходное углеродсодержащее сырье помещали в муфельную печь и проводили температурную обработку, которая состояла из двух этапов.

На первом этапе исходную массу нагревали до температуры 100 °С и выдерживали в течение 1 ч. При этом из исходной массы выделяется значительная часть гигроскопичной влаги (60-80 %). На втором этапе температуру увеличивали с 400 °С до 900 °С и выдерживали образцы в течение 3,5 ч. Содержание углерода в исследуемых образцах после карбонизации уменьшилось с 68,5% до 1-5 %.

После окончания процесса карбонизации полученный сорбент охлаждали и дробили до получения фракции с размером зерен 1,5 мм по ГОСТ 16190-70 [4], адсорбционную активность по отношению к тяжелым металлам определяли экспериментально, путем контактирования сорбента с водными растворами солей металлов.

На следующем этапе исследований определяли влияние температурного режима спека-

ния на характеристику сорбционной емкости адсорбента при постоянном времени пребывания образцов в печи.

Результаты термического анализа позволили выбрать температурный интервал, который находится в пределах 800-900 °С. При этой температуре за счет выгорания углерода образуется максимальное число микропор. Если процесс карбонизации проводить ниже 400 °С, то наблюдается лишь частичное выгорание углерода, а при температуре выше 1000 °С начинается процесс разрушения пористой структуры сорбента, в результате чего он теряет свою прочность и адсорбционную активность. Продолжительность пребывания образцов сорбента в печи после достижения необходимой температуры во всех опытах составляла 3,5 ч.

На следующем этапе проводилось исследование пористой структуры полученных образцов.

Характерной особенностью промышленных адсорбентов является то, что они обладают большим объемом микропор ( $r < 1$  нм), на стенках которых сорбируется основное количество поглощаемого вещества, поэтому именно микропоры играют важную роль в адсорбции растворенных веществ, в том числе ионов тяжелых металлов, на поверхности твердых тел [5]. В данной работе объем пористого пространства, приходящегося на микропоры, был определен методом «молекулярного шупа».

Данные о структуре пористого пространства исследуемых сорбентов представлены в *табл. 2*.

Как видно из таблицы, полученные сорбенты обладают достаточно развитой структурой микропор и могут быть использованы в качестве сорбентов.

Наибольший объем пористого пространства приходится на образец, полученный при соотношении исходных компонентов 1,5:1,5:0,2 при температуре спекания 900 °С

**Таблица 2**

Данные о распределении объема микропор по их размерам

Примеры		1	2	3	4
Соотношение исходных компонентов		АГМ:МШ:вода			
		1,5:1,5:0,2	1,5:1,5:0,2	2,5:1,5:0,2	2,5:1,5:0,2
Длительность термообработки, ч		3,5	12	3,5	12
Пикнометрическая жидкость	Диаметр молекул адсорбента, нм	Объем пористого пространства адсорбента $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г			
Вода	0,35	0,1597	0,203	0,149	0,149
Этанол	0,52	0,00113	0,0979	0,0019	0,0019
Бензол	0,59	0,0110	0,00048	0,005	0,005

в течение 3,5 и 12 часов, что эффективно сказывается на адсорбции из водных растворов соединений катионов тяжелых металлов.

На основании экспериментальных данных были выбраны следующие параметры технологического процесса приготовления композиционного сорбента ЕО-СС с соотношением исходных компонентов отходы АГМ : МШ : вода, равным 1,5-2:1,5-2:0,2: карбонизация исходного сырья при температуре 100 °С в течение 1 ч и спекание при 900 °С в течение 1 ч и спекание при 900 °С в течение 3,5 или 12 ч. В результате эксперимента в зависимости от времени спекания были получены образцы сорбентов ЕО-СС-3,5 и ЕО-СС-12.

## Заключение

Таким образом, проведенное исследование позволило разработать способ получения сложных высокопористых сорбентов на основе отхода производства электролизного алюминия, обладающих высокой адсорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов, таких как медь, кадмий и свинец. Такие сорбенты относятся к материалам многократного использования, они

## Ключевые слова:

очистка стоков,  
сорбент,  
отходы алюминия

недороги, экологичны и отличаются выраженной селективностью к ионам свинца. Экологический эффект данной технологии заключается в полной или частичной ликвидации отходов производства электролизного алюминия, что позволит снизить их негативное воздействие на окружающую среду.

## Литература

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. // Киев: Наук. думка, 1981. 235 с.
  2. Вайда М.Г. Комплексная переработка циолитового сырья // Хим. промышленность. 1997. № 5. С. 281.
  3. А.с. 1613129 СССР. Способ получения сорбента для извлечения металлов из сточных вод / В.Н. Зайцев, С.В. Гуцалюк. Заявлено 19. 03.2002. Опубликовано 15.12.90, бюл. № 46.
  4. ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1971. 6 с.
- Кроик А.А. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов // Химия и технология воды. 1999. Т. 21, № 3. С. 310.



E.V. Moskvicheva, O.N. Kuznetsova

# ALUMINIUM WASTE PRODUCT SORBENT FOR HEAVY METAL WATER PURIFICATION

Complex high-porous sorbents have been synthesized from electrolytic aluminium waste products. These sorbents have high heavy metal adsorption capacity (for copper,

cadmium and lead). Processing characteristics make these sorbents possible for waste water purification applied in metal-based manufacturing industry.

**Key words:** water treatment, sorbent, aluminium waste products

# Методические и эколого-гигиенические АСПЕКТЫ АНАЛИЗА безопасности воды при использовании НЕКОТОРЫХ РЕАГЕНТОВ для ее **ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ**

**Представлены результаты изучения таких свойств, как индуцирование мутагенеза и формирование резистентности микрофлоры воды к некоторым дезинфектантам у реагента комплексного действия (действующее вещество — полигексаметиленгуанидин-гидрохлорид; производство ЗАО «НТЦ «Укрводбезпека», г. Киев). Установлены особенности проведения анализа природных вод, в которые могут попадать остаточные количества исследуемого реагента, что позволяет говорить об экологической безопасности его применения в водоподготовке для получения воды питьевого качества и обработки сточных вод на предприятиях.**



## Введение

**П**роблемы химической безопасности в настоящее время приобретают особое значение для человечества. Это обусловлено высокими темпами развития производства, которые значительно опережают темпы эволюции человека, ибо многообразие химических веществ и сложности управления рисками воздействия их на человека превратили химические соединения в реальную угрозу выживания всего живого [1]. При оценке качества питьевой воды по критерию химической безвредности в последние десятилетия особого внимания стали требовать такие ксенобиотики, как побочные продукты дезинфекции воды и реагенты, используемые в процессе водоподготовки, а также фармакологические и иные средства личной гигиены, которым присущи разнообразные формы воздействия на живые организмы [2-4]. Токсическое действие ксенобиотиков на живые организмы определяется их способностью вмешиваться в течение биохимических процессов (биоэнергетики, био-

**В.Ф. Мариевский\***,  
доктор медицинских наук, профессор,  
директор, Институт эпидемиологии и инфекционных болезней им. Л.В. Громышевского АМН Украины

**А.И. Баранова**,  
кандидат химических наук, директор, Научно-технологический центр «Укрводбезпека»

синтеза, катаболизма и собственно метаболизма), а токсический эффект поступившего в организм ксенобиотика возникает только тогда, когда он достигнет своей точки приложения.

Вместе с тем, выявление ксенобиотиков в воде водоемов с использованием классических методик химического анализа воды представляет определенные трудности, как и установление ранее не встречавшихся эффектов ксенобиотиков на микрофлору воды. В частности, при мутагенезе, как естественном, так и искусственно инициированном, появляются новые формы неизвестных патогенных штаммов микроорганизмов, действие которых на растения, организм человека и животных предвидеть практически невозможно. Ранее установлены наличие определенного круга соединений, угнетающих естественные и искусственно индуцированные мутации (антибиотики, ингибиторы синтеза нуклеиновых кислот, полифеноль-

\* Адрес для корреспонденции: [epidemics@ukr.net](mailto:epidemics@ukr.net)

ные соединения и др.), а также возможность образования стойких мутантов под влиянием хлорсодержащих дезинфектантов, используемых в водообработке [5]. Таким образом, задача защиты организмов различного уровня организации от действия повреждающих факторов химической природы является одной из наиболее актуальных, а разработка адекватных аналитических методов, средств и подходов для защиты живых организмов крайне необходимой [6, 7].

В задачи работы входило, во-первых, изучение влияния остаточных количеств одного из новых дезинфектантов, обладающего широким спектром биоцидной активности и пролонгированным действием в окружающей среде (далее – «исследуемый реагент», действующее вещество – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, ПГМГ-ГХ, производство ЗАО «НТЦ «Укрводбезпека», г. Киев [8-10]), на процессы аналитического определения основных параметров качества воды стандартным бихроматным методом анализа химического потребления кислорода (ХПК). Во-вторых, проведение сравнительных исследований способности ряда реагентов, используемых в водоподготовке, к индуцированию резистентности у некоторых патогенных и условно-патогенных «водных» микроорганизмов; в третьих, изучение мутагенных/антимутагенных свойств у исследуемого реагента для оценки его потенциального влияния на микрофлору воды.

## Материалы и методы исследования

При разработке первой задачи исследования использованы стандартные методы анализа воды [11]; определение исследуемого реагента проводили с использованием индикаторного набора «Акватон-ТЕСТ» [8].

Микроорганизмы, использованные в качестве тест-систем при исследованиях по второй и третьей группе задач, получены из музея Института эпидемиологии и инфекционных болезней им. Л.В. Громашевского АМН Украины; стафилококки и стрептококки выделены от больных при выполнении исследований внутрибольничных инфекций. При проведении сравнительных исследований способности дезинфектантов, используемых в водоподготовке, к индуцированию резистентности у некоторых патогенных и условно-патогенных «водных» микроорганизмов, микробная нагрузка составляла  $10^8$  кл./мл; минимальную бактерицидную концентрацию изученных реагентов определяли стандартными методами [12, 13]. Исполь-

**Ю.В. Нижник,**  
кандидат технических наук,  
зав. лабораторией экотехнологий, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» МОН Украины

**Т.В. Стрикаленко,**  
доктор медицинских наук, профессор, научный консультант, Научно-технологический центр «Укрводбезпека»

**Т.Ю. Нижник,**  
кандидат технических наук, научный сотрудник, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» МОН Украины

**Т.В. Маглеванная,**  
кандидат химических наук, доцент, Академия пожарной безопасности им. Героев Чернобыля МЧС Украины

зуемые конечные концентрации реагентов на 2-3 пассажа превышали концентрацию реагента, при которой не регистрировали рост микроорганизмов. Количество пересевов определяли по отсутствию роста каждого конкретного типа микроорганизмов на соответствующих питательных средах, содержащих дезинфицирующие реагенты в возрастающих концентрациях. О формировании резистентности судили в тех опытах, где конечная концентрация реагента превышала в 1,2–1,5 раза минимальную бактерицидную для данного типа микроорганизмов.

При разработке третьей задачи микробиологические исследования проводили с использованием следующих мутагенов: N-метил-N1-нитро-N-нитрозогуанидин (НГ); N-нитрозо-NN-диметилмочевина (НДМ) и этилен-бис-С-N-нитрозо-N-метилкарбамат (ЭБК). Суспензию микроорганизмов получали путем культивирования на питательной среде в течение 18 ч, затем дважды отмывали фосфатным буфером (рН 6,0, центрифугирование), ресуспендировали в фосфатном буфере до микробной нагрузки  $10^8$ , а затем вносили в нее один из мутагенов и исследуемый реагент. После обработки клеток суспензию отмывали от мутагена и реагента. Посевы на питательную среду позволили определить выживание микроорганизмов и количество образующихся ауксотрофных мутантов. Контроль – клетки, обработанные только НГ, НДМ и ЭБК. При выполнении работы исследуемый реагент вносили:

- ◆ при изучении влияния НГ – в культуры сальмонелл, шигелл и кишечной палочки в концентрации 0,015-0,02 мг/мл, стафилококков и стрептококков – 0,035-0,04 мг/мл; коринебактерий – 0,05 мг/мл, бацилл – 0,2-0,23 мг/мл; кандид – 1,5-2,0 мг/мл;
- ◆ при изучении влияния НДМ – в культуры





### Ключевые слова:

полигексаметилен-  
гуанидин  
гидрохлорид,  
водообработка,  
дезинфекция,  
мутагены,  
резистентность

от концентрации ПГМГ-ГХ указывает на участие исследуемого реагента в окислительных процессах, имеющих место при проведении исследований воды бихроматным методом анализа ХПК.

Таким образом, судить об изменениях качества воды, содержащей некоторое (остаточное) количество исследуемого реагента, путем определения только ХПК стандартным бихроматным методом, представляется некорректным. Для получения достоверных данных об изменениях ХПК в пробах воды, содержащих исследуемый реагент, необходимо вводить поправочные коэффициенты, рассчитать которые позволяет линейность зависимости показателя ХПК от концентрации ПГМГ-ГХ. Следует отметить также, что полиалкиленгуанидины являются биоразлагаемыми веществами и, будучи катионными полиэлектролитами, эффективно сорбируются загрязняющими воду компонентами, имеющими, как правило, анионную природу. После перехода в донную фазу процессы их биодеструкции существенно ускоряются, что выражается в снижении на 80 % концентрации гуанидиновых веществ уже после 1 прохода через слой «активного ила» [16]. В силу названных причин использование для обработки различных вод ПГМГ-ГХ в концентрациях, не превышающих допустимые, не представляет опасности для гидробионтов (экологически безопасно).

Результаты исследований способности ряда реагентов, используемых в водообработке (хлорная известь и хлорамины, глутаровый альдегид, четвертичные аммониевые соединения и исследуемый реагент на основе ПГМГ-ГХ), к индуцированию устойчивости микроорганизмов к этим дезинфектантам, представлены в *табл. 1*.

сальмонелл, шигелл и кишечной палочки в концентрации 0,013-0,015 мкг/мл, стафилококков и стрептококков – 0,032-0,035 мкг/мл; коринебактерий – 0,4 мкг/мл, бацилл – 0,15-0,2 мкг/мл; кандид – 1,5-2,0 мкг/мл;

♦ при изучении влияния ЭБК – в концентрациях, соответственно, 0,012-0,015 мкг/мл, стафилококков и стрептококков – 0,031-0,034 мкг/мл; коринебактерий – 0,4-0,42 мкг/мл, бацилл – 0,15-0,2 мкг/мл; кандид – 1,5-2,2 мкг/мл.

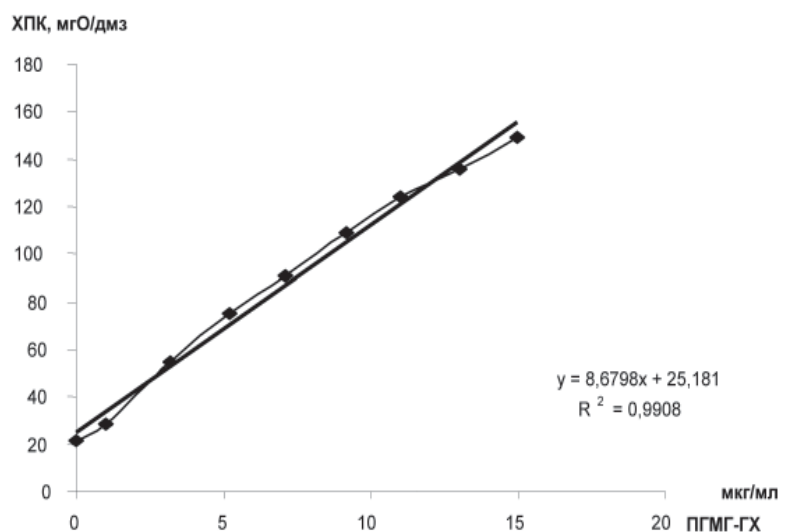
При выполнении работы руководствовались соответствующими методами химических, микробиологических и генетических исследований, статистического анализа [11-15].

### Результаты и их обсуждение

При проведении сравнительных исследований флокулирующих и обеззараживающих свойств исследуемого реагента и реагентов окислительного действия нами и другими исследователями было установлено повышение на 10-15 % значений ХПК в воде водоемов, куда сбрасывали воды, обработанные исследуемым реагентом. Иные показатели качества воды водоема при этом не претерпевали существенных изменений.

Проверка рабочей гипотезы о возможном влиянии действующего вещества – ПГМГ-ГХ на ход аналитического определения ХПК бихроматным методом выполнена путем определения значений ХПК в водных растворах ПГМГ-ГХ с возрастающими концентрациями этого полимера. Исследования показали, что с возрастанием концентрации ПГМГ-ГХ в пробах воды отмечается и увеличение значений ХПК (*рис. 1*).

Установленная зависимость показателя ХПК



**Рис. 1.** Зависимость ХПК исследуемой воды от содержания ПГМГ-ГХ (действующего вещества исследуемого реагента).

**Таблица 1**

Результаты экспериментальных исследований вероятности развития резистентности микроорганизмов к изученным дезинфектантам

Штаммы микроорганизмов	ПГМГ-ГХ		Хлорамин		Хлор. известь		Глутаровый альдегид		Бензалконииум хлорид (ЧАС)	
	Коэф. повышения резистентности	Развитие резистентности*	Коэф. повышения резистентности	Развитие резистентности.*	Коэф. повышения резистентности	Развитие резистентности *	Коэф. повышения резистентности	Развитие резистентности *	Коэф. повышения резистентности	Развитие резистентности *
<i>Escherichia coli</i>	1,1	-	38,1	+	23,8	+	3,3	+	9,3	+
<i>Salmonella typhimurium</i>	1,1	-	27,5	+	21,7	+	6,0	+	8,3	+
<i>Shigella sonne</i>	1,0	-	25,8	+	18,6	+	3,3	+	7,2	+
<i>Staphylococcus aureus 209</i>	1,0	-	12,2	+	11,3	+	14,2	+	3,6	+
<i>Staphylococcus albus</i>	1,1	-	17,2	+	9,5	+	13,6	+	3,7	+
<i>Streptococcus pyogenes mun 1</i>	1,0	-	5,0	+	9,2	+	16,6	+	7,4	+
<i>Streptococcus pyogenes mun 2</i>	1,0	-	5,9	+	10,0	+	13,3	+	7,8	+
<i>Streptococcus pyogenes mun 3</i>	1,0	-	6,8	+	8,1	+	14,0	+	6,8	+
<i>Actinomyces olivaceus</i>	1,0	-	3,1	+	4,4	+	2,0	+	1,0	-
<i>Aspergillus niger</i>	1,0	-	2,8	+	4,9	+	1,4	+	1,0	-
<i>Bacillus cereus</i>	1,1	-	4,3	+	3,6	+	2,5	+	2,6	+
<i>Bacillus mesenterium</i>	1,1	-	3,1	+	3,5	+	2,4	+	2,2	+
<i>Bacillus mycoides</i>	0,95	-	3,3	+	3,5	+	3,1	+	3,4	+
<i>Bacillus anthracis</i>	1,0	-	3,6	+	4,4	+	4,3	+	3,4	+
<i>Bacillus subtilis</i>	0,97	-	4,0	+	4,6	+	3,8	+	3,3	+
<i>Corinebacterium diptheriae PV-8</i>	1,0	-	4,6	+	6,3	+	4,8	+	4,1	+
<i>Corinebacterium diptheriae (мокс)</i>	1,0	-	4,4	+	8,3	+	6,8	+	4,2	+
<i>Candida tropicalis</i>	1,0	-	2,3	+	3,9	+	2,8	+	1,0	-
<i>Candida krusei</i>	1,0	-	2,5	+	5,3	+	2,9	+	1,1	-
<i>Candida albicans</i>	1,0	-	2,6	+	5,6	+	3,3	+	1,0	-

Примечание: \* – условные обозначения развития резистентности «+» либо ее отсутствия «-»

Полученные данные позволяют говорить о том, что практически для всех исследованных групп микроорганизмов установлена и подтверждена возможность формирования устойчивости (резистентности) к дезинфектантам почти всех химических реагентов, практически используемых на объектах водоподготовки. Как видно из материалов, представленных в *табл. 1*, повышение устойчивости исследованных микроорганизмов составляет: (1) к хлорамину – в 2,3÷38,1 раза; (2) к хлорной извести – в 3,5÷23,8 раз; (3) к глутаровому альдегиду – в 1,4÷16,6 раз, а (4) к бензалконию хлориду (кроме штаммов кандиды, аспергилла и актиномицета) – в 2,2÷9,3 раза. При этом практически не установлено развитие резистентности у достаточно широкого спектра микроорганизмов к исследуемому реагенту.

Результаты выполненных исследований, показавшие отсутствие формирования устойчивости микроорганизмов к исследуемому реагенту, инициировали изучение возможного наличия у этого полимерного реагента комплексного действия антимуtagenных свойств, а также некоторых механизмов их развития. Это было третьей задачей

настоящего исследования, результаты изучения которой представлены в *табл. 2-4*.

Во всех сериях опытов по изучению совместного воздействия мутагенов и исследуемого препарата констатировано исчезновение возможности индукции ауксотрофных мутантов при действии мутагенов (а также во всех опытах индукции мутантов кандиды, стойких к нистатину) и практически полная выживаемость клеток (от 90±3,4 % до 99±8,4 %) (*табл. 2*).

При проведении теста Эймса также установлено высокое защитное влияние исследуемого реагента относительно НГ на модели индукции обратных мутаций (*табл. 3*).

Таким образом, в испытанных концентрациях исследуемый реагент препятствует образованию ауксотрофных мутантов при действии на клетки микроорганизмов достаточно сильных мутагенов (НГ, НДМ и ЭБК).

В дополнительной серии опытов изучено действие исследуемого реагента на активность двух ферментов антиокислительного действия (каталазы и супероксиддисмутазы) у некоторых микроорганизмов. Полученные результаты (*табл. 4*) свидетельствуют о существенном снижении активности этих

### Таблица 2

Результаты изучения антимуtagenного (защитного) действия исследуемого реагента при действии НГ (N-метил-N1-нитро-N-нитрозогуанидина)

Штаммы микроорганизмов	Без реагента		В присутствии реагента	
	выживание, %	ауксотрофы, %	выживание, %	ауксотрофы, %
<i>Salmonella typhimurium</i>	10 ±	3,75 ±	90 ±	0,01
<i>Shigella sonne</i>	13 ±	6,1 ±	96 ±	0
<i>Escherichia coli</i>	11 ±	6,5 ±	90 ±	0
<i>Staphylococcus aureus</i>	12 ±	1,7 ±	98 ±	0
<i>Streptococcus pyogenes</i>	10 ±	5,1 ±	99 ±	0
<i>Corynebacterium dipht.PV8</i>	14 ±	4,2 ±	98 ±	0
<i>Bacillus subtilis</i>	14 ±	2,6	96 ±	0
<i>Bacillus cereus</i>	13 ±	2,8	95 ±	0
<i>Candida tropicalis</i>	22 ±	2,3	100 ±	0,01*
<i>Candida albicans</i>	21 ±	2,6	100 ±	0,01*

Примечание: \* – мутанты, стойкие к нистатину

### Таблица 3

Результаты изучения влияния исследуемого реагента на действие НГ (N-метил-N1-нитро-N-нитрозогуанидина, 0,75мкг/мл; тест Эймса)

Штаммы микроорганизмов	Без реагента		В присутствии реагента (0,015-0,02мкг/мл)	
	выживание, %	индукция ревертантов 10 <sup>7</sup>	выживание, %	индукция ревертантов 10 <sup>7</sup>
<i>Salmonella typhimurium</i> TA 1950	10	98	95	1
<i>Salmonella typhimurium</i> TA 1538	9	96	96	1





**Таблица 4**

Изменения активности каталазы и супероксиддисмутазы в клетках при действии исследуемого реагента

Период действия	Выживание, %	Активность супероксиддисмутазы, усл.ед.	Активность каталазы, усл.ед./мг белка
Растущие клетки <i>Candida tropicalis</i> (концентрация реагента – 10,5мкг/мл)			
4 ч	80	230,6	140
6 ч	40	60,05	60
8 ч	28	15,01	40
10 ч	20	5,01	21
12 ч	10	0,15	0,12
14 ч	0	0	0
Контроль	100	260,6	155
<i>Salmonella typhimurium</i> (концентрация реагента – 0.12мкг/мл)			
10 мин	80,5	160,6	80,5
20 мин	60,5	80,6	45,5
30 мин	40,5	41,6	31,5
40 мин	20,6	23,6	13,0
50 мин	10,6	0,5	0,5
60 мин	0	0	0
Контроль	100	185,6	95,6

ферментов (в зависимости от эффективной дозы), что может быть одним из механизмов антимуtagenного действия исследуемого реагента.

Другими механизмами антимуtagenного действия исследуемого реагента могут быть инактивирование/разрушение мутагена, а также влияние реагента на клеточную мембрану, предупреждающее возможность взаимодействия мутагена с внутриклеточными структурами и ДНК (то есть исключение мутагенной активности), о чем свидетельствуют известные данные о механизме действия полигуанидинов. Так, показано, [10, 16-18], что действие полигуанидинов определяется, наряду с дозой и экспозицией, их химическим строением – в каждом повторяющемся звене макромолекул полигуанидинов содержатся гуанидиновая группировка, гексаметиленовый радикал и анион. То есть макромолекула ПГМГ представляет собой хорошо сбалансированную систему, в которой:

- гуанидиновая группировка несет положительный заряд и обеспечивает бактерицидные свойства, электростатически взаимодействуя с отрицательно заряженной бактериальной клеткой и адсорбируясь на ее поверхности (при этом блокируются дыхание, транспорт питательных веществ и метаболитов; адсорбционный эффект зависит от молекулярной массы макромолекул, величи-

ны их ионного заряда и поверхностной активности всей молекулы полигуанидина);

- гексаметиленовая цепочка способствует перераспределению электронной плотности в макромолекуле и регулирует гидрофильно-гидрофобный баланс молекулы, тогда как анион оказывает влияние на степень делокализации положительного заряда и тем самым контролирует токсичность ПГМГ. Иницированное анионом перераспределение электронной плотности в гуанидиновой группировке распространяется вдоль полимерной цепи и усиливает внутримолекулярное взаимодействие удаленных по цепи функциональных групп. В результате макромолекула принимает конформацию спирали, которая стабилизируется водородными связями и Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием гексаметиленовых фрагментов (анион определяет шаг внутримолекулярной спирали).

Именно многофакторность воздействия полигуанидинов является одним из решающих факторов, который не позволяет микроорганизмам выработать резистентность к воздействию полимерных гуанидинов, а также проявляет отчетливое антимуtagenное действие относительно достаточно сильных индукторов мутагенеза.

## Заключение

**З**адачи обеспечения химической безопасности и экологической безвредности реагентов, используемых для обеспечения нормальной жизнедеятельности человека, в том числе для обработки воды, приобретают особую актуальность. Выполненные исследования свидетельствуют о перспективности использования в процессах водо-



подготовки одного из полимерных реагентов комплексного действия на основе гуанидина (действующее вещество – полигексаметиленгуанидин-гидрохлорид, разрешенный для применения в водообработке Директивой ЕС [19]). Исследуемый реагент (производство ЗАО «НТЦ «Укрводбезпека») не инициирует, в отличие от применяемых сегодня дезинфектантов, развитие резистентности у широкого спектра микроорганизмов и обладает выраженным антимуtagenным действием относительно достаточно сильных индукторов мутагенеза, которые могут присутствовать в воде.

Выявленные особенности проведения анализа природных вод, в которые могут попадать остаточные количества исследуемого реагента, также позволяют говорить об экологической безопасности его применения в водоподготовке для получения воды питьевого качества, обработки сточных вод на предприятиях.

### **Литература**

1. Витер В.Ф. Национальная система химической безопасности и новое законодательство Европейского Союза // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2010. № 3(12). С. 92-98.
2. Guidelines for Drinking-Water Quality. // Third Edition Incorporating the 1-st and 2-nd Addenda. 2008. V. 1. Recommendations. WHO: Geneva, Switzerland, 668 p.

3. Kümmerer K. Drugs, diagnostic agents and disinfectants in wastewater and water: a review. // Schriftenr Ver Wasser Boden Lufthyg. 2000. V. 105. P. 59-71.
4. Климентьев И.Н. Управление безопасностью питьевой воды как составляющая концепции управления рисками в водоснабжении. /Климентьев И.Н., Стрикаленко Т.В., Войтенко А.М. // «Белые ночи-2008»: Матлы междун. Научных чтений. СПб: Изд-во МАНЭБ, 2008. В 2-х частях. Часть 1. С. 231-237.
5. Мариевский В.Ф. Повышение эпидемической и химической безопасности воды как задача выбора новых реагентов для дезинфекции. / В.Ф.Мариевский, И.И.Даниленко, А.И.Баранова и др. // Профілактична медицина. 2009. № 3(7). С. 53-62.
6. Water in a Changing World. The United Nations World Water Development. Report 3 (WWDR 3). Paris: UNESCO, 2009. 432 p.
7. Мариевский В. Ф. Новые технологии водоподготовки с позиций концепции Всемирной организации здравоохранения «управления рисками / Мариевский В. Ф., Сердюк А. М.// Вода и водоочистные технологии. 2006. № 3 (19). С. 23-29.
8. ТУ У 24.1.25274537.005-2003// Реагент комплексної дії «АКВАТОН-10» із Зміною № 1 від 25.10.2007 р.
9. Marievsky V. Hygienic Approbation of the Preparete „Aquatone-10” for Treating Machinery for Transport and Stowage of Potable Water/ Marievsky V., Strikalenko T., Strunni-



kova O. // IV Intern.Conf. "Water Supply and Water Quality": Conf. Proceed. Krakow, Poland, 2000. P. 859-863.

10. Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров. Под ред. А.И.Барановой/ 2006. Выпуск 3. К., 80 с.

11. Новиков Ю.В. Методы исследований качества воды водоемов. / Ю.В. Новиков., К.О. Ласточкина, Э.Н. Болдина // Под ред. А.П. Шицковой. М.: Медицина, 1990. 400 с.

12. Медицинская микробиология. Под ред. В.И. Покровского и О.К. Поздеева. М.: ГЭОТАР Медицина, 1998. 1183 с.

13. Санітарно-мікробіологічний контроль якості питної води. Методичні вказівки МВ 10.2.1–113. 2005. К.: МОЗ України., 76 с.

14. Методические указания по экспериментальной оценке суммарной мутагенной активности загрязнений воздуха и воды. М.: МЗ СССР, 1990. 25 с.

15. Методические рекомендации по применению теста Эймса Salmonella/микросомы. М.: МЗ СССР, 1983. 25 с.

16. Воинцева И.И. Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы // М.: ЛКМ-Пресс, 2009. 304 с.

17. Гембицкий П. А., Воинцева И. И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. // Запорожье, 1998. 44 с.

18. Баркова Н. П. Закономерности биологического действия и квантово-механические характеристики перспективных антисептических препаратов как основа новых принципов их отбора. // Автореф. дисс. д.м.н. . Иркутск: Сиб. отд. РАМН. 1997. 41 с.

19. Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of the 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. //Official J. of the European Communities. 24.4.1998. L 123/1-L 123/63.



V.F. Marievskiy, A.I. Baranova, Yu.V. Nizhnik, T.V. Strikalenko, T.Yu. Nizhnik, T.V. Maglevannaya

## SYSTEMATIC AND ECOLOGO-HYGIENIC PROBLEMS OF WATER SAFETY ANALYSIS, WITH SOME DISINFECTANTS APPLICATION

**M**utagenesis induction and water microflora resistance towards some disinfectants of reagents with combined effect (reactant - polyhexamethylene guanidine hydrochloride) have been investigated.

Peculiarities of analysis of water with some reactant traces have been determined. This allows to regard such reactants as ecologically safe in water treatment, both for drinking and waste water purification.

**Key words:** polyhexamethylene guanidine hydrochloride, water treatment, disinfection, mutagen, resistance

# ОБ АСПЕКТАХ

## СПИНОВОЙ ПРИРОДЫ ВОДНЫХ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ

**Методом электронного спинового резонанса исследовали детали природы осадков и накипей, образующихся при хранении и нагревании воды в бытовых и лабораторных приборах, и осадков, полученных в результате очистки воды методом замораживания. Показано, что накипи и осадки имеют спиновую природу, а сама вода, обладая зарядовыми свойствами, спиновыми свойствами не обладает.**

### Введение

При использовании воды в питьевых целях, а также для производства различных видов продукции существенное значение имеет жесткость, которая определяется содержанием в воде солей кальция и магния. Употребление жесткой воды оказывает влияние на здоровье людей, вызывая ряд заболеваний, таких как повышение давления, ломкость кровеносных сосудов, образование камней. Кроме того, повышенная жесткость делает воду непригодной для хозяйственно-бытовых нужд. Применение жестких вод оказывается также весьма неэкономичным во многих технологических процессах. В системах нагрева и охлаждения в водных средах происходит образование осадка «солей жесткости» – накипи, которая, являясь слабым проводником тепла, сильно снижает теплопроводность котлов и вызывает непроизводительный расход топлива, а также способствует интенсивному протеканию коррозионных процессов [1-4].

Образование накипи – это сложный физико-химический процесс, в изучении которого заключается возможность решения проблемы жесткой воды. Химический состав накипи зависит от того, какие преимущественно соли содержатся в воде. Обычно при длительном нагревании в осадок выпадают малорастворимые соли кальция и магния – «соли жесткости»; физическая структура образующихся при этом твердых осадков может быть различной – от аморфного порошка до твердого кристаллического образования [1, 5, 6].

**Л.В. Цыро\***,

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

**Л.Н. Андреева,**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН

**С.Я. Александрова,**

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет



В последнее время появляются публикации [7, 8], в которых констатируется аномально высокая концентрация неспаренных электронов в осадках водных систем. Это вызывает много дискуссионных вопросов и требует глубокого исследования, т.к. соединения с неспаренными электронами (свободные радикалы) трудно отнести к электролитическим солям, которые идеально вписываются в физико-химические закономерности растворения.

### Материалы и методы исследования

С помощью метода электронного спинового резонанса (ЭСР) [9, 10] нами было предпринято исследование спиновой природы накипей, полученных при длительном нагревании водопроводной воды из разных районов г. Томска и Томской области, а также г. Владивостока (для демонстрации общности данного явления на примере воды

\* Адрес для корреспонденции: [tsyro@xf.tsu.ru](mailto:tsyro@xf.tsu.ru)

из разных регионов). Для анализа была взята накипь, образующаяся непосредственно в системе нагрева, а именно в дистилляторе. Для сравнительного анализа были также изучены образцы накипей, полученные из водопроводной воды, очищенной через фильтр, и осадки, полученные из водных систем при очистке методом замораживания. Так как замерзшая вода представляет собой структуру, в которой существуют области с чистым льдом и области с коагулировавшими исходными частицами дисперсной фазы, то при размораживании образуются частицы более крупные, чем в исходной воде, которые способны выпадать в осадки (седименты) [11, 12].

Эксперимент проводили на спектрометре ЭПА-2М со встроенными в резонатор эталонными рубиновыми стержнями, условные обозначения которых в тексте и на рисунках  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$ , тестированными по интенсивности ванадилацетилацетонатом [13].

Сухой образец, предварительно растертый в порошок, насыпали в протестированную по интенсивности ампулу, которую помещали в резонатор ЭСР-спектрометра (СВЧ-поле  $\lambda = 3,2$  см). Условия съемки спектра: поле электромагнита изменяли в пределах 60–520 мТл; время развертки магнитного поля – 42 с; амплитуда ВЧ-модуляции – 0,25 мТл; проводили подбор чувствительности. Резонансное поглощение образцом СВЧ-энергии регистрировали амплитудно-цифровым преобразователем на ЭВМ. Полученные спектры обрабатывали с помощью программы, которая

**Ф.Г. Унгер,**  
доктор химических  
наук, профессор,  
зав. каф. физической  
и коллоидной химии  
химического  
факультета,  
Томский  
государственный  
университет

включает интегрирование и расчет площади под интегральной кривой. Площадь измеряли в абстрактных единицах, которые затем пересчитывались на концентрацию спиновых центров.

Под спиновым центром (СЦ) мы понимаем любую частицу – атомную или молекулярную систему, среди спин-орбиталей (описываемых квадратом волновой функции) имеется такая (или такие), которые заселены единственным электроном.

На *рис. 1* приведены типичные ЭСР-спектры накипей и осадков, выпавших из воды в процессе замораживания.

Положение пиков рубиновых стержней  $R_2$  и  $R_3$  на спектрах характеризуется следующими  $g$ -факторами:  $g_{R_2} = 2,6416$ ,  $g_{R_3} = 1,4844$ , которые были получены при тестировании прибора с помощью образца  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  с известным  $g$ -фактором. Образцы, полученные без удаления растворимых солей, показывали меньшую интенсивность сигналов. Интегрирование полученных дифференциальных кривых (*рис. 2*) указывает на наличие во всех исследованных образцах широкой линии (*рис. 2 (б)*), площадь под которой является достаточно большой, что и обуславливает высокое содержание СЦ. Заметим, что для всех полученных спектров была произведена процедура вычитания фона, который обусловлен СЦ примесей в материалах, из которых изготовлены резонатор прибора и ампула.

Сопоставление интегральных кривых, приведенных на *рис. 2 (а, б)*, свидетельствует



о том, что площади кривых исследованных образцов сопоставимы по площади с эталонной интегральной кривой ванадилацетилациетоната (рис. 2 (в)), концентрация СЦ которого  $5,30 \cdot 10^{19}$  спин/см<sup>3</sup>.

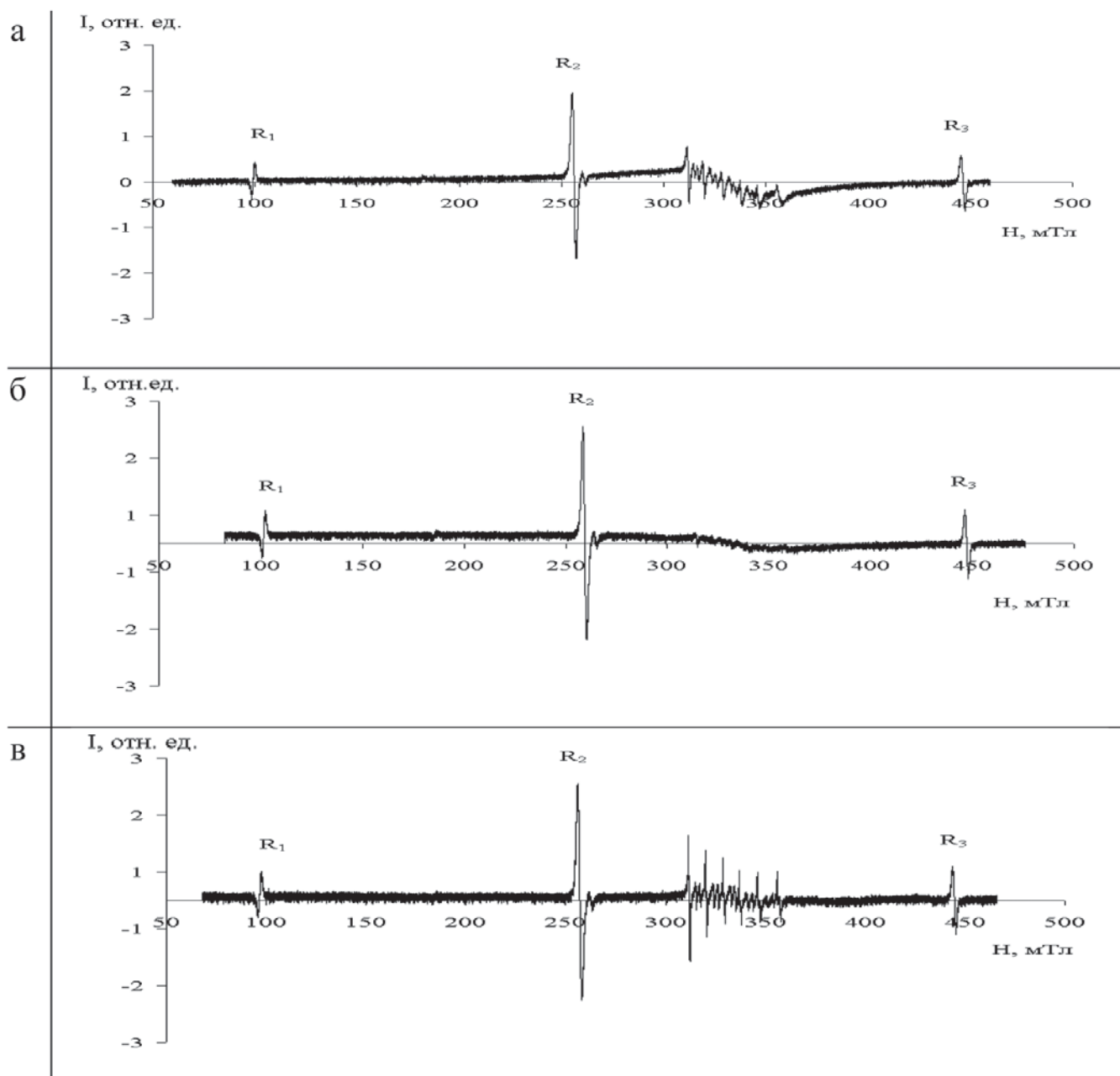
По данным таблицы видно, что концентрация спиновых центров варьирует в пределах от  $0,09 \times 10^{20}$  до  $6,68 \times 10^{20}$  спин/см<sup>3</sup> для накипей и от  $0,31 \times 10^{20}$  до  $2,41 \times 10^{20}$  для осадков.

Сравнительный анализ показал, что и в накипях, и в осадках, полученных из фильтрованной воды, концентрация СЦ значи-

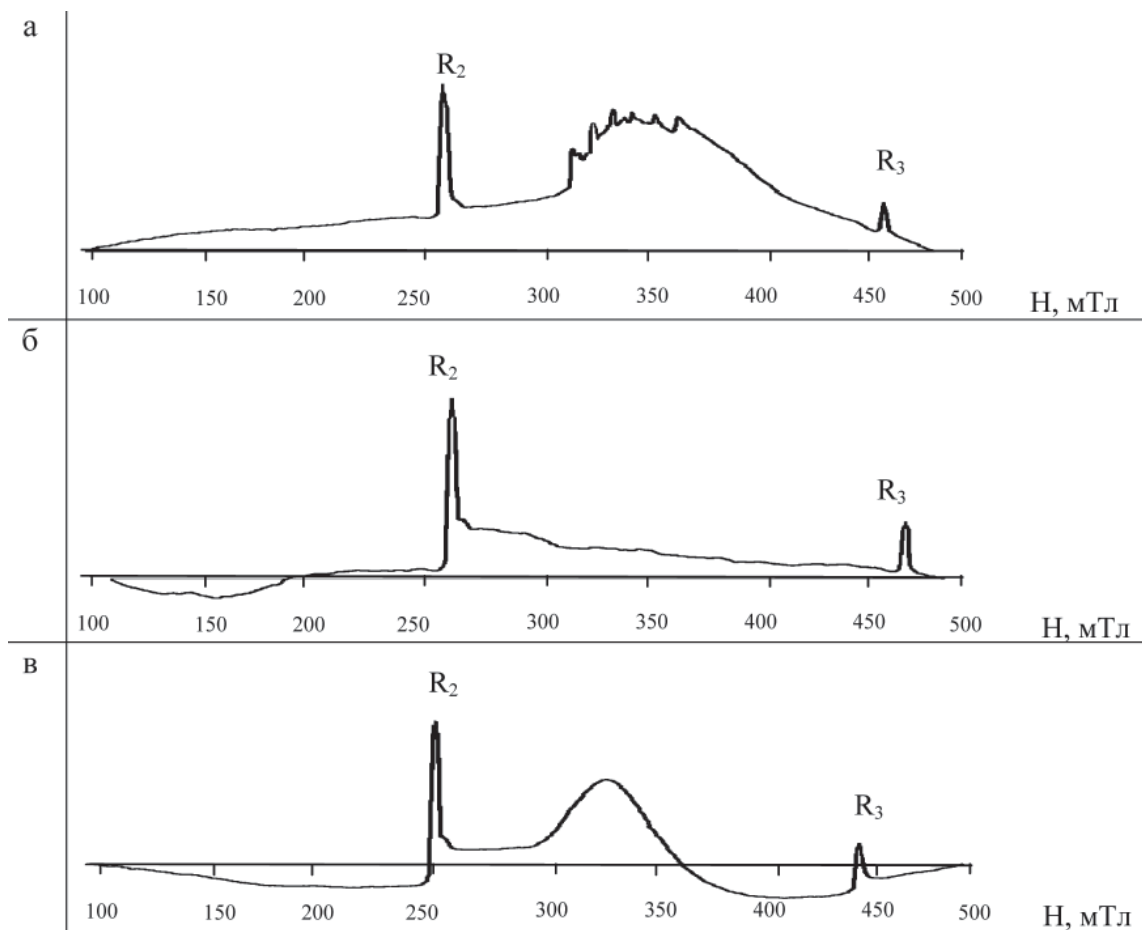
тельно ниже, чем в пробах, полученных из нефильтрованной воды. Концентрация СЦ оказалась высокой для накипей, образующихся непосредственно в системах нагрева (дистиллятор).

ЭСР-спектры накипей и осадков аналогичны, что свидетельствует о наличии в исследуемых образцах СЦ одной природы. Все полученные спектры имеют сложную структуру, во всех случаях наблюдается наложение линий.

В некоторых спектрах на участке между пиками рубиновых стержней R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub> наблюдаются



**Рис. 1.** Типичные ЭСР-спектры накипей из воды: а – район Черемошники (г. Томск); б – ул. А. Иванова (г. Томск); в – осадка, полученного в результате очистки воды из Кировского района г. Томска методом замораживания.



**Рис. 2.** Интегральные кривые: осадков, полученных в результате очистки воды Кировского района г. Томска, методом замораживания (а) и фильтрованием (б); ванадилацетилоната (в).

**Таблица 1**

Концентрация спиновых центров в образцах накипи и осадков, полученных в процессе замораживания воды

Накипь из проб воды	$C_{CC} \times 10^{-20}$ , спин/см <sup>3</sup>		
	1 область*	2 область*	сумма
ул. А. Иванова (г. Томск)	0,30	3,15	3,45
ул. А. Иванова, дистиллятор	0,87	1,61	2,48
г. Владивосток	0,33	1,07	1,40
г. Владивосток, фильтр	0,34	0,92	1,26
г. Северск	0,48	2,41	2,89
пл. Южная (г. Томск)	0,42	2,36	2,78
с. Подгорное, фильтр	0,07	1,61	1,68
ул. Учебная (г. Томск)	0,60	0,30	0,90
район Черемошники (г. Томск)	0,78	5,90	6,68
Осадок из проб воды	$C_{CC} \times 10^{-20}$ , спин/см <sup>3</sup>		
	1 область*	2 область*	сумма
Кировский район	0,33	2,08	2,41
Кировский район, фильтр	0,15	0,16	0,31
Академгородок г. Томска	0,54	1,08	1,62

\* 1 область – участок между  $R_1$  и  $R_2$ ; 2 область – участок между  $R_2$  и  $R_3$

ся 6 разрешенных линий, т.е. секстет сверхтонкой структуры атомов с ядерным спином 5/2. Однозначное отнесение полученных линий к двухвалентному марганцу не представляется возможным, т.к. по результатам масс-спектрального анализа 55Mn в накипях встречается очень редко [14-16].

Для подтверждения спиновой природы получаемых из воды осадков и накипей были исследованы реактивы некоторых карбонатов. Для всех исследованных реактивов характерно наличие широкой линии на протяжении от 60–520 мТл, содержание спиновых центров приведено в табл. 2.

Однако для  $CaCO_3$  марки ос.ч. наблюдается наличие секстетной линии, которую в литературе относят к Mn<sup>2+</sup>. Был сделан элементный анализ данного образца (табл. 3) на последовательном рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Shimadzu XRF 1800 (на базе Томского материаловедческого центра коллективного пользования).

**Таблица 2**

Концентрация спиновых центров в карбонатных реактивах разной квалификации

Реактив	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
Квалификация реактива	ч.	ос.ч.	ч.д.а.	ч.
C <sub>CC</sub> ·10 <sup>-20</sup> , спин/см <sup>3</sup>	24,12	3,56	0,86	4,52

ч. – чистый (содержание основного вещества в большинстве случаев > 98 %)

ч.д.а. – чистый для анализа (содержание основного вещества в большинстве случаев > 99 %)

ос.ч. – особой чистоты (содержание примесей 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-10</sup> %)

**Таблица 3**

Данные рентгенофлуоресцентного анализа для CaCO<sub>3</sub> квалификации ос.ч

элемент	O	C	Ca	Cr	Fe	Mg	Ni	P	S	Si	Sr
мас. %	40,5075	15,3141	43,8297	0,0077	0,0093	0,2983	0,0026	0,0023	0,0049	0,0013	0,0222

Как видно из приведенных данных, Mn в данном образце отсутствует, поэтому отнесение секстета к линиям сверхтонкой структуры Mn является дискуссионным вопросом.

В данной публикации мы не ставим перед собой цели расшифровать полученный ЭСР-спектр, т.е. провести соотнесение линий каким-либо конкретным частицам. Это является предметом предстоящих исследований.

Образование накипи трудно объяснить с позиций современной физической химии, т.к. предполагается, что при нагреве скорость всех частиц системы растет, усиливаются диффузионные процессы и, следовательно, воздействие частиц друг на друга [6, 16]. С повышением температуры растворимость солей должна возрастать, однако случай с образованием накипи является исключением. Кроме того, данные по электропроводности [17] показывают, что для растворов солей, обуславливающих жесткость воды, с ростом температуры рост электрической проводимости весьма незначительный, что говорит о малой степени диссоциации по гетеролитическому типу. Принимая во внимание тот экспериментальный факт, что выпадающие из водных систем осадки «солей жесткости» имеют спиновое (а не зарядовое) происхождение [7, 8], можно констатировать, что образование СЦ происходит в водных средах (среда бозонов) при повышении температуры за счет образования дублетных состояний (фермионов) термически разрушаемых димеров радикалов (являющихся бозонами). Измерение СЦ в воде возможно только при очень высокой чувствительности спектрометра, обычно же их регистрация не осуществляется. Так как



СЦ представляют собой частицы с нескомпенсированным спином, то в водной среде, которая является диамагнетиком с полностью скомпенсированными спиновыми парами, у молекул с неспаренным электроном и молекул воды не возникает обменного взаимодействия, а электронное отталкивание приводит к отталкиванию СЦ, то есть отторжению из водной среды [18]. Другим объяснением является заселяемость ячеек фазового пространства фермионами и бозонами. СЦ не могут длительно пребывать после образования в вязкой водной среде. Образуясь в результате гомолитического термического распада (растворенных исходных содержащихся в воде димеров дублетных пар – в сущности диамагнитных молекул), они должны концентрироваться на дне, стенках сосуда или на поверхности воды (запыление поверхности исключено) в зависимости от их плотности. Это и наблюдается в экспериментах. Иными словами, эти частицы отторгаются из системы с образованием осадка – накипи, чем и объясняется понижение растворимости «солей жесткости» с ростом температуры.

### Заключение

**М**етодом ЭСР показано, что образцы накипей и осадков имеют спиновую природу (концентрация СЦ 10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup> спин/см<sup>3</sup>). Образование частиц с неспаренным электроном происходит при нагревании водных систем или при их длительном отстаивании.

Заметим, что игнорирование в спектре ЭСР широких линий, локальная интенсивность



которых невелика, а иногда едва заметна, на самом деле отражает значительную интенсивность неспаренных электронов в исследуемом веществе, и поэтому приводит к ошибкам в интерпретации спектра. Только полное интегрирование дифференциального сигнала приводит к картине наглядного количественного образа суммарных спиновых свойств изучаемого образца.

Отторжение СЦ из водной среды в виде нерастворимого осадка – накипи согласуется с квантово-механическим обоснованием отсутствия обменного взаимодействия молекулы с неспаренным электроном с молекулами с хорошей спиновой компенсацией и наличия только зарядового отталкивания, как у взаимодействующих атома водорода и молекулы водорода [18].

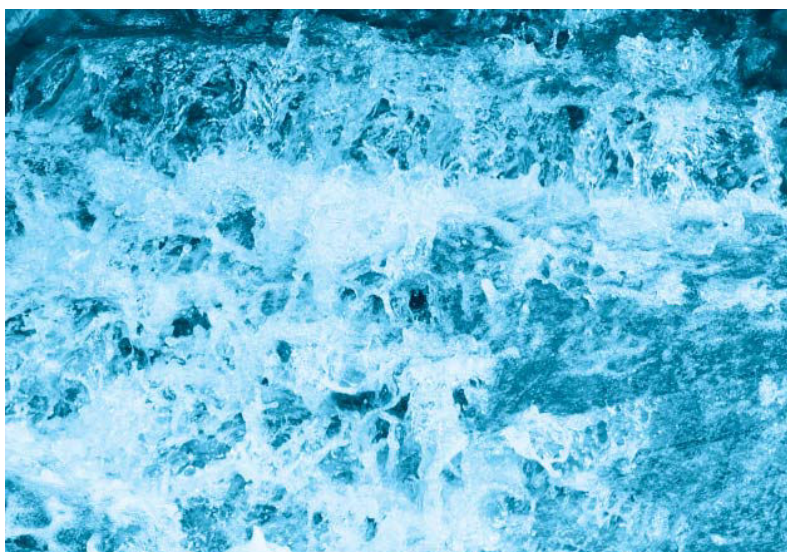
Некоторыми авторами [19] поведение партнеров дублетной пары в рамках «клеточного эффекта» описывается следующим образом. «Со спиновой эволюцией конкурируют процессы диффузионного разделения партнеров пары и их химического превращения. Эти процессы описываются молекулярной и химической динамикой и определяют время жизни пары  $\tau_{\text{хим}}$ . Радикальная пара в жидкости является динамической системой, партнеры которой после первого контакта могут расходиться, совершая диффузионные путешествия, возвращаться, встречаться повторно, снова расходиться и т.д. За время этих путешествий происходит триплет-синглетная эволюция пары. Вероятность повторных контактов партнеров в радикальной паре падает во времени приблизительно как  $t^{-3/2}$ , однако среднее время существования пары  $\tau_{\text{диф}}$  составляет величину порядка  $10^{-10} - 10^{-7}$  с в зависимости от вязкости жидкости и ее молекулярной организации. Характеристическое время химической динамики  $\tau_{\text{хим}}$ , т.е. динамики химического превращения хотя бы одного из партнеров пары, лежит в широком интервале – от  $10^{-10}$  с до практически бесконечных времен для химически стабильных радикалов. Таким образом, характеристические времена спиновой, молекулярной и химической динамики имеют сравнимые масштабы, а все эти три процесса являются конкурирующими. Это приводит к принципиально важному следствию – спиновая динамика управляет химической реакцией, она влияет на химическое превращение пары, определяет ее химическую судьбу – пара либо реагирует, если спиновая динамика успеет за время жизни пары перевести ее в синглетное состояние, либо партнеры пары расходятся, если спиновая динамика не успела изменить спин пары».

Однако имеются результаты исследований в

рамках аппарата статистической физики, сделанные в 20 годы прошлого столетия, заключающиеся очень коротко, в следующем.

Частицы, спин-орбитали которых полностью заселены, имеют полный спин, равный нулю. Такие частицы по имени авторов Бозе-Эйнштейна, впервые показавших аналитическую форму распределения этих частиц в ячейках фазового пространства, названы бозонами (не путать с частицами четных спинов вторичного квантования, также называемых бозонами). Эти частицы могут в бесчисленно большом количестве размещаться в одной ячейке фазового пространства, если у частиц одинаковый набор квантовых чисел. Если у бозонов различные наборы квантовых чисел, они, по определению Эренфеста, размещаются в одних и тех же ячейках фазового пространства, разделенных так называемой «перегородкой». Это ничего не меняет в «бозонной» ячейке кроме того, что бозоны с разными наборами квантовых чисел могут иметь различные свойства гравитационного характера (например, плотность), что делит ячейку, но не приводит к отталкиванию, отчуждению, отторжению, и т.д. То есть, это по сути две бозонные ячейки фазового пространства, «слипшиеся» между собой.

Частицы, одна, или несколько спин-орбиталей которых полузаселены, имеют полный спин, соответствующий дробному числу различного знака (например,  $+1/2$ ,  $-1/2$ ,  $+4/2$ ,  $-4/2$ , и т.д.; можно заметить, что последние две цифры являются дробными, и не могут восприниматься, как  $+2$  и  $-2$ ). Они называются по имени авторов Ферми-Дирака, впервые показавших аналитическую форму распределения этих частиц в ячейках фазового пространства, фермионами (не путать с частицами нечетных спинов вторичного квантования). Эти частицы могут в количестве





одной частицы размещаться в одной ячейке фазового пространства, если в ячейке нет бозонов. В то же время, эта ячейка фазового пространства может пополняться другими фермионами, если набор квантовых чисел их отличается от набора уже имеющейся в ячейке частицы (по Эренфесту, здесь также возможна перегородка, зависящая от плотности). Например, если ячейка заселена атомом водорода, то ее не может дозаселить еще один атом водорода с такой же конфигурацией набора квантовых чисел. Однако дозаселение возможно атомом водорода с антипараллельным направлением спина (т.е. с другим набором квантовых чисел). При этом возможна рекомбинация спинов двух частиц с превращением их в молекулу водорода. Молекула водорода, будучи бозоном, покидает ячейку, в которой она образовалась, если в ней имелись еще фермионы с отличающимися наборами квантовых чисел.

Наоборот, если в ячейке фазового пространства бозонов произошел гомолитический разрыв одного из бозонов (например, димера радикалов), то образовавшиеся фермионы, будучи несовместимы с ячейкой бозонов, немедленно удаляются из нее, образуя одну или две новые ячейки фазового пространства фермионов. Если же в «бозонной ячейке» произошел гетеролитический разрыв (например, разрыв молекулы воды на ионы), «бозонное состояние» результирующих частиц разрыва не изменяет состояние ячейки, потому что образовавшиеся ионы также суть бозоны (их спин является нулевым).

Если в системе имеются ячейки фазового пространства, заселенные бозонами или фермионами с близкими гравитационными и вязкостными свойствами, то образуется коллоидная система, в которой ячейку с фермионами на незначительном удалении окружают ячейки с бозонами, сливающиеся между собой, и образующие окружение центральной ячейки с фермионами. Если же гравита-

ционные свойства различны, то действие закона Архимеда приведет к расслоению системы (осадок, стенки, газовая фаза). Для такой коллоидной системы не нужны кратные зарядовые слои, она прекрасно существует в виде ансамбля незаряженных частиц и с ионами не имеет ничего общего.

Когда учеными была разработана эта кратко описанная идеология поведения частиц в фазовом пространстве, спин микрочастиц уже был обнаружен экспериментально и объяснен теоретически (Гудсмит и Уленбек) [20], но метод ЭСР появился значительно позже (Завойский, в конце войны в 1945 году), а свободные радикалы, описанные в 1900 г. как результат химического эксперимента Гомбергом, были восприняты крайне недоверчиво (по словам Уотерса [21], работа Гомберга прозвучала, «как глас вопиющего в пустыне»). Это привело к забвению идей Эренфеста, которые вплоть до сегодняшнего дня заменяются приведенными выше рассуждениями авторов «клеточного эффекта», использующих экспериментальные данные по временам протекания и релаксации процессов.

Однако идеология «клеточного эффекта» менее убедительна, чем выводы Эренфеста, характеризующие фундаментальный квантовый характер актов растворения и выпадения осадков, а также фазовых свойств объектов через исчерпывающее описание взаимодействия бозонов и фермионов в ячейках фазового пространства (см. учебники по статистической физике, в частности труды П. Эренфеста).

### *Литература*

1. Никаноров А.М. Гидрохимия. Учебное пособие / А.М. Никаноров, Е.В. Посохов. // Ленинград: Гидрометеоздат, 1985. 233 с.
2. Шпагина А.Н. Стоимостная оценка водных ресурсов как национального богатства России / А.Н. Шпагина, Н.В. Куприянов, М.П. Даньков // Водное хозяйство России. 2001. Т. 39, Вып. 3. с. 25-34.
3. Откуда водичка? // Химия в России. 2000. Вып. 4. с. 13.
4. Таубе П.Р. Химия и микробиология воды / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. // М.: Высшая школа, 1985. 324 с.
5. Шахпоронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. Учебное пособие для вузов // М.: Высшая школа, 1980. 352 с.
6. Шахпоронов М.И. Введение в современную теорию растворов // М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
7. Унгер Ф.Г. Особенности природных водных систем и их осадков / Ф.Г. Унгер, Л.Н.

Андреева, С.Я. Александрова, Л.В. Цыро // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Российской научно-практической конференции, 2004, Томск: ТГУ, 2004. С. 119-120.

8. Андреева Л.Н. Альтернативный взгляд на образование нефтяных асфальтенов и водных «солей жесткости» / Л.Н. Андреева, Л.В. Цыро, С.Я. Александрова, Ф.Г. Унгер // Технологии ТЭК. 2005. № 5 (24). С. 98-103.

9. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии // М.: Мир, 1970. 370 с.

10. Блюменфельд А.А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / А.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семенов. //Новосибирск: Изд-во Сиб. отделения АН СССР, 1962. 240 с.

11. Лаврик Н.Л. Исследование эффективности очистки воды от частиц дисперсной фазы методом полного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Вып.9. с. 727-730.

12. Лаврик Н.Л. Возможность очистки воды от растворимых примесей СаСО<sub>3</sub> с помощью метода перекристаллизации // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Вып.11. с. 863-867.

13. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. //Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.

14. Билотас О.П. Исследование кернов методом вторично-ионной масс-спектрометрии / О.П. Билотас, Л.В. Цыро, Ф.Г. Унгер //

**Ключевые слова:**

соли жесткости, метод электронного спинового резонанса

Химия нефти и газа: Материалы IV международной конференции: В 2 т. Томск: «СТТ», 2000. Т. 1, с. 101-103.

15. Сербиненко М.В. Масс-спектрометрическое исследование состава осадков природных водных систем / М.В. Сербиненко, А.С. Медведев, О.П. Билотас, Л.В. Цыро, Ю.В. Ильченко, Л.Н. Андреева, Ф.Ф. Санников, Ф.Г. Унгер // Рос. научно-практическая конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии». 21-22 октября 2004. Томск. с. 128-129.

16. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.// М.: Наука, 1982. 312 с.

17. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Изд-во «Химия», Ленинградское отделение, 1965. Т. 3. 1008 с.

18. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Высш. шк., 1963. 620 с.

19. Зельдович Я.Б. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич // Успехи физических наук. 1988. т. 155, вып. 1. С. 3-45.

20. Унгер Ф.Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в спиновую химию: Курс лекций. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 308 с.

21. Уотерс У. Химия свободных радикалов. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 320 с.



L.V. Zyro, L.N. Andreeva, S.Ya. Aleksandrova, F.G. Unger

## SPIN NATURE OF WATER SALT HARDNESS

Electron paramagnetic resonance method has been applied in investigation of deposits and scales formed while water storage and water boiling in domestic and laboratory

devices. Deposits and scales were shown to have spin nature (the water itself having charge properties doesn't have spin properties).

**Key words:** salt hardness, electron paramagnetic resonance method

# ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ

## ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ

### ПРИМОРСКОГО КОМПЛЕКСА В АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

**Рассмотрено воздействие водных ресурсов Астраханской области на территорию Приморского комплекса, расположенного на юге области, на северо-западном побережье Каспийского моря. Приведён многолетний ход уровня Каспийского моря и анализ современного состояния народного хозяйства Приморского комплекса во взаимосвязи с водными ресурсами области. Рассмотрены водные проблемы Приморского комплекса на примере с. Тишково и района западных подступных ильменей и предложены подходы к их решению.**



#### Введение

**Р**ассматриваемая территория Приморского комплекса расположена на юге Астраханской области на северо-западном побережье Каспийского моря. Общая территория комплекса составляет 1456,81 тыс. га с общей численностью населения 180,53 тыс. человек. Занимая 1/4 территории области, рассматриваемый комплекс концентрирует 9,4 % её населения, 20 % промышленного потенциала и 56 % сельскохозяйственного производства. Для комплекса характерна относительно высокая плотность сельского населения и транспортной сети, значительный размер природоохранных территорий. Он интенсивно освоен в сельскохозяйственном отношении и имеет наибольшее рыбохозяйственное значение в области. Границы комплекса обусловлены зоной распространения преимущественного развития приоритетной отрасли народного хозяйства области – рыбной.

Современное состояние народного хозяйства комплекса и его места в области характеризуется следующими присущими ему чертами [1, 2]:

1. По своим природным условиям территория комплекса уникальна в мировом масшта-

**А.Р. Карасаева\***,  
аспирант кафедры инженерной экологии и природообустройства, Астраханский государственный технический университет, (АГТУ) инженер-эколог, Астраханский филиал ЗАО «ДАР/ВОДГЕО»

**А.П. Стоногина**,  
аспирант, Институт водных проблем Российской академии наук (ИВП РАН)

табе. Более половины территории отнесены к природоохранным зонам, с различной степенью ограничения хозяйственной деятельности.

2. Территория комплекса занимает выгодное географическое положение и располагает относительно развитой сетью автомобильных дорог и водного сообщения.

3. Дельта р. Волга и Северный Каспий – среда с уникальным сочетанием гидрологических, термических и гидробиологических режимов, позволяющих интенсивное развитие рыбного и сельского хозяйства. Дельта Волги и Каспийское взморье по своему экономическому потенциалу и степени хозяйственного освоения не имеют себе равных среди устьевых областей рек России. Устье Волги играет решающую роль в поддержании экологического равновесия на огромных сопредельных пространствах суши и моря, являясь районом нереста и нагула многих ценных пород рыб и местом зимовки птиц [3].

\* Адрес для корреспонденции: [alfinur84@mail.ru](mailto:alfinur84@mail.ru)

4. Занимая 24 % территории области, комплекс даёт 20 % промышленной продукции, и более 50 % сельскохозяйственной

5. Ход экономического развития комплекса привёл к образованию ряда диспропорций и противоречий в развитии отдельных отраслей, осложняющих его дальнейшее развитие. Наиболее существенное противоречие возникло между рисосеянием в центральной Дельте и рыбным хозяйством (применение гербицидов и необходимость промывки рисовых чеков наносит ущерб рыбному хозяйству).

На территории Лиманского района (зона западных подстепных ильменей) основное препятствие для комплексного развития связано с развитием монокультуры – бахчевых и в связи с этим истощение естественного плодородия, засоление и выбытие из оборота значительных по площади пастбищных земель.

#### *Водные проблемы Приморского комплекса и причины их возникновения.*

Рассмотрим отдельно восточную и западную части Приморского комплекса.

*Восточная часть Приморского комплекса* непосредственно связана с колебанием уровня Каспийского моря. Рассматривая многолетний ход уровня Каспийского моря, представленный на рис. 1 (колебание уровня Каспийского моря за период инструментальных наблюдений [3]), можно выделить несколько характерных периодов: 1900-1929, 1942-1969 годы – как периоды относительно стабильного (или умеренного снижения) состояния уровня, 1930-1941 и 1970-1977 годы – как периоды резкого снижения, а 1978-1995 годы – как период резкого повышения. На конец 1994 г. уровень моря поднялся на 227 см. В настоящее время уровень стабилизировался и отметка уровня на побережье РФ достигла минус 26,5 м. По прогнозам специалистов ожидается понижение уровня моря [4, 5].



**Рис. 1.** Средние годовые уровни Каспийского моря по уровенному посту Махачкала в см над "0" графика, равного минус 28,00 м.абс. (Б.С.)

Данный комплекс не может развиваться (экономика, инфраструктура, сельское хозяйство и т.д.) без реагирования на нестабильный уровень Каспийского моря. Для этого необходимо прогнозировать уровень моря (что, как показывает практика, не всегда возможно с достоверной точностью) и быть готовыми к его переменчивости. Рассмотрим «сценарии поведения» территории восточной части Приморского комплекса на примере с. Тишково Володарского района Астраханской области, расположенного в дельте р. Волга в 50 км юго-восточнее г. Астрахань на обоих берегах протока Тишкова Яма. Территория левобережного района (с. Тишково) занимает площадь 190 га, правобережного (с. Форпост-Старовотаженский) – 80 га. Количество проживающих в селе жителей составляет 2430 человек. Данный район является наиболее показательным, так как расположен в прибрежной части Каспия.

При подъёме уровня Каспийского моря будет происходить подтопление и затопление с. Тишково в зависимости от уровня моря (табл. 1).



Воздействие уровня Каспийского моря на территорию с. Тишково

Населённый пункт	Отметка уровня Каспия, м	Вид воздействия	Перечень и доля объектов, попадающих под воздействие
с. Тишково	-26,50	постоянное подтопление	Все объекты, кроме дорог
	от -26,0 до -25,0	постоянное подтопление, затопление паводком и морем	Все объекты

Отрицательные воздействия процессов затопления и подтопления в отдельные годы принимают угрожающий характер, нанося значительный экономический и экологический ущерб – затопление подвалов и техподполий жилых домов, коммуникаций, инженерной инфраструктуры, многократное увеличение стоимости прокладки, ремонта и устранения аварий на сетях водопровода и канализации, разрушение фундаментов и стен зданий и сооружений.

В настоящее время уровень моря стабилизировался и при отметке уровня около минус 26,5 м, (табл. 1) с. Тишково находится под постоянным подтоплением. В связи с этим необходимо провести комплекс мероприятий по защите территории с. Тишково.

Мероприятия по ликвидации подтопления и поддержания благоприятного гидрогеологического режима территории сводятся, в основном, к строительству систем дренажа различного типа. Данные системы дренажа выбираются на основе моделирования – разработана трёхмерная постоянно действующая гидродинамическая фильтрационно-миграционная модель подтопления с. Тишково, которая основывается на региональной математической модели фильтрации и ГИС-программах, в которых произведены расчеты и моделирование – Modflow и Map Info.

*Западная часть Приморского комплекса* представлена озерами с замедленным водообменом. По своему положению и преобладающему виду водных образований эта часть устьевой области р. Волга образует район, называемый западными подступными ильменями (ЗПИ). Данная территория входит в состав Астраханской области и Республики Калмыкия. Район ЗПИ характеризуется большим количеством холмистых глинисто-песчаных образований – бугров Бэра. Ильмени занимают пониженные места между буграми, так называемые межбугровые впадины. В большинстве случаев ильмени имеют удлиненную в широтном направлении форму и соединены последовательно небольшими

узкими протоками. Ильмени разнообразны по площади своего зеркала, которые также меняются от половодья к межени. В период межени площадь отдельных ильменей составляет от нескольких сотен квадратных метров до десяти и более квадратных километров [6]. Питание западных ильменей осуществляется волжскими водами, в основном в период половодья, посредством ериков и протоков, отходящих от р. Волга и рукава Бахтемир. По режиму питания ильмени подразделяются на проточные и обособляющиеся. Проточные ильмени расположены в основном вдоль рукава Бахтемир. Остальные ильмени, расположенные на севере и западе района, питаются волжскими водами только в половодье, в межень обособляются группами или порознь вследствие пересыханий питающих их проток – ериков [6].

До создания Волжско-Камского каскада водохранилищ обводнение западных подступных ильменей осуществлялось путем самотечного поступления волжских вод по естественным водотокам, и озера служили надежным источником водоснабжения населенных пунктов, районов сельского хозяйства, а также местом нереста рыб и нагула молоди. В последующие годы зона западных подступных ильменей стала обводняться только в многоводные годы. В связи с этим в 1959 г. принята программа строительства водных трактов, часть из которых была построена и по настоящее время функционирует, находясь в эксплуатации Лиманского и Правобережного филиалов ФГУ «Управление «Астраханмелиоводхоз», а именно:

◆ *Бешкульская оросительная система* Наримановского района общей протяженностью 71 км. Вода забирается на водоснабжение населенных пунктов, на орошение сельскохозяйственных угодий и на нужды скотоводческих и птицеводческих ферм.

◆ *Прикаспийская оросительная система* Наримановского и Икрянинского района, протяженность водного тракта составляет 70 км. В период половодья вода в систему поступает самотеком, с июля по август осуществляется принудительная подача.

◆ *Восточенская водная система* Икрянинского района, протяженность 55 км. Из системы вода забирается для рыбоводческих прудов, на орошение сельскохозяйственных угодий, на подкачку озерных прудов.

◆ *Камышовская водная система* Лиманского района, общая протяженность водного тракта составляет 56 км. Воду используют для орошения сельскохозяйственных культур, для обводнения некоторых сел.

◆ *Зареченская водная система* Лиманского района, протяженность системы 35 км. Вся система проходит в естественных руслах по протокам и ильменям. Вода используется для обводнения сел, а также на нужды крестьянско-фермерских хозяйств.

◆ *Лиманская водная система* Лиманского района, протяженность 59 км. Используется для подпитки водой ильменей, орошения сельскохозяйственных угодий и обводнения населенных пунктов.

Водные тракты представляют собой соединенные протоками ильмени. В настоящее время тракты имеют низкий коэффициент полезного действия, что обусловлено большими потерями воды на испарение, а также длительным сроком эксплуатации, приведшим к ухудшению технического и мелиоративного состояния водохозяйственных объектов. Таким образом, низкий уровень поступления вод в зону западных подstepных ильменей привел к заилению многих участков, зарастанию их водной растительностью, вследствие чего снизилось качество и количество подаваемой воды потребителям, не говоря уже о сложившейся неблагоприятной экологической обстановке на ильменях.

#### *Подходы к решению водных проблем Приморского комплекса Астраханской области*

Изучив современное состояние Приморского комплекса Астраханской области, в качестве решений водных проблем мы предлагаем следующее.

◆ Для решения проблемы подтопления с. Тишково в первую очередь необходимо обеспечить его локальными средствами защиты:

- строительство дренажа с комплексом очистных сооружений;
- строительство дождевой канализации.

◆ Для решения проблемы затопления с. Тишково необходимо предусмотреть следующие мероприятия:

- реконструкция и новое строительство водоградительных дамб и берегоукреплений;

- намывом территории.

Учитывая, что с. Тишково, являясь крупным населенным пунктом, располагается в непосредственной близости к морю, требуется

строительство новых дамб, наращивание отметок и реконструкция существующих, укрепление верхового откоса дамб. Выбор эффективных защитных мероприятий от подтопления грунтовыми водами (например, выбор типа дренажа) производится на откорректированном фрагменте региональной математической модели с. Тишково.

◆ Учитывая, что район западных подstepных ильменей является сложной гидрографической системой, а также наличие ограниченного объема информации, целесообразно использовать гидродинамический метод, с помощью которого можно рассчитать многие гидролого-экологические характеристики. Таким образом, подходом к решению данной проблемы мы предлагаем гидродинамическое моделирование оросительно-обводнительных систем и района западных подstepных ильменей в целом.

#### **Заключение**

**В** качестве подходов к решению водных проблем приморского комплекса в Астраханской области предлагаются следующие. Для защиты с. Тишково от затопления целесообразно устройство замкнутых дамб по периметру села. Вдоль водотоков необходимо наращивание существующих дамб обвалования, а по границе территории села – строительство новых дамб. Необходима разработка гидродинамической модели оросительно-обводнительных систем и района западных подstepных ильменей в целом, которая позволит рассчитать движение речного стока по территории изучаемого района и проследить уровни воды в необходимых пунктах системы западных подstep-



ных ильменей в течение определенного промежутка времени. Таким образом, путем гидродинамического моделирования с использованием существующих оросительно-обводнительных систем с имеющимися на них гидротехническими сооружениями нами предпринята попытка решить проблему водообеспечения района западных подступных ильменей с целью обеспечения подачи воды в объеме необходимом для сохранения природных комплексов.

### *Литература*

1. Неотложные мероприятия на 1993-1995 г.г. по предотвращению затопления и подтопления объектов в Российской прибрежной полосе Каспийского моря. ТЭО. Часть II. Том 1 Астраханская область. Книга 2. Социально-экономическая характеристика и возможные перспективы развития. ПЗ, 1018443-30260-02.00, Астрахань, 1993.
2. Объект №1960 «Полносистемное рыбноводное хозяйство «Малая Чада» Книга 3 «Инженерные изыскания», Гидрорыбпроект, Астрахань, 1982.
3. Катунин, Д.Н. Мелиорация малых водотоков дельты р. Волги / Д.Н. Катунин, Г.В.

### **Ключевые слова:**

Приморский комплекс, Каспийское море, водные проблемы, западные подступные ильмени, с. Тишкovo

Бережнов, С.М. Немошкалов. // Астрахань: Издательство ООО «ЦНТЭП», 2003.

4. Бухарицин П.И. Задачи обеспечения гидрометеорологической безопасности в бассейне Нижней Волги и Северного Каспия. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Водные ресурсы Волги: настоящее и будущее, проблемы управления» (г. Астрахань, 3-5 октября 2007г.). Издательский дом «Астраханский университет», 2007. С. 227-230.

5. Бухарицин П.И. Влияние колебаний уровня Каспийского моря на экономическое развитие приморской части Астраханской области / П.И. Бухарицин, С.А. Политов, Ю.С. Лукьянов // Труды Государственного океанографического Института, выпуск 211. Исследования океанов и морей (под редакцией канд. ф.-м. наук Е.В. Борисова). М., 2008. С. 460-466.

6. Программа социально-экономического развития муниципального образования «Володарский район» Астраханской области на период 2008-2010 г.г., п. Володарский, 2007.



A.R. Karasaeva, A.P. Stonogina

## APPROACHES TO WATER PROBLEM SOLVING IN SEASIDE COMPLEX OF ASTRAKHAN REGION

**W**ater resources impact on seaside complex area of the Astrakhan Region situated on the north-west coast of the Caspian sea has been discussed. The Caspian sea level and national economy state

concerning water resources of Seaside complex have been discussed. Water problems of Seaside complex were discussed in terms of Western under steppe ilmens, the village of Tishkovo.

**Key words:** Seaside complex, the Caspian sea, water problems, Western under steppe ilmens, the village of Tishkovo