

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ			
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"			
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	5
ПРАВОВЫЕ АСПЕКТЫ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ					
	ПРАВОВЫЕ АСПЕКТЫ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ Романова О.А., Фролова Н.Л.			2-10	2
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ					
	ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Шаврак Е.И., Фесенко Л.Н., Генераленко И.А.			11-17	2
	ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДОТОКОВ ВОЛГО-АХТУБИНСКОЙ ПОЙМЫ Леонов А.О., Трифонова Т.А.			18-24	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД					
	ОЗОНИРОВАНИЕ ПРИ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИИ-ДЕМАНГАНАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ Дзюбо В.В., Алферова Л.И.			25-32	1
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТОНКОСЛОЙНЫХ ОТСТОЙНИКОВ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ Лаптев А.Г., Башаров М.М.			33-39	1
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ					
	ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ Нойман Ш.			40-45	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ					
	ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ БИОЦИДОВ НА МЕТАБОЛИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ СООБЩЕСТВА ОБРАСТАНИЯ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ ЧЕРНОГО МОРЯ Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П.			53-60	0
	ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ КАТАБОЛИЗМА НЕЗАМЕЩЕННОГО ПИРИДИНА ШТАММОМ БАКТЕРИЙ RHODOCOCCLUS WRATISLAVIENSIS KM-P Хасаева Ф.М., Василюк Н.В.			61-67	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ					
	СОРБЦИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НАНОРАЗМЕРНЫМ МАГНЕТИТОМ Линников О.Д., Родина И.В., Шевченко В.Г., Ермаков А.А., Медведева И.В., Мысик А.А., Уймин М.А., Щёголева Н.Н., Платонов В.В., Осипов В.В.			68-75	8
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ					
	ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ФРАКЦИЙ ВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ Трубецкой О.А., Дёмин Д.В., Трубецкая О.Е.			76-79	1
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ					
	ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ Дмитриева А.Ю.			80-87	1
SHORT COMMUNICATIONS					
	ПРОБЛЕМА КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ В РЕСПУБЛИКЕ МАРИЙ ЭЛ Носова А.Н., Анисимов Э.А., Бастраков С.И., Смирнова А.В.			88-92	0





**ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА
УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ**
Бутовский М.Э., Папина Т.С.

93-97

0

ПРАВОВЫЕ АСПЕКТЫ

гидрологических ОГРАНИЧЕНИЙ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Рассмотрено понятие гидрологических ограничений природопользования, под которыми понимается предельная величина и вероятность гидрологических характеристик водных объектов, переход через которые сопровождается значительным увеличением риска социальных, экономических и экологических ущербов. Правовое регулирование гидрологических ограничений осуществляется через предоставление водных объектов в пользование, регулирование деятельности по водопользованию, нормативно-правовое управление рисками, а также безопасностью населения и социально-промышленных объектов.

Введение

Задачи охраны окружающей среды и рационального природопользования являются одними из наиболее острых и социально значимых проблем современности. Масштабы природопользования и, в частности, использования водных ресурсов, его отрицательного воздействия на природную среду в последние десятилетия достигли таких пределов, когда возможности использования водных ресурсов и требования сохранения водной среды стали для большинства регионов лимитирующим фактором дальнейшего социально-экономического развития, одним из основных условий развития и размещения производительных сил. Ситуация осложняется несовершенством водного законодательства и экономических механизмов природо- и водопользования. С другой стороны, в последние десятилетия происходит нарастание экстремальности изменений характерных расходов и уровней воды, русловых процессов, ледовых явлений, нередко локальные и бассейновые проблемы изменения качества воды. В силу целого ряда природных и антропогенных факторов возрастает как реальный ущерб от опасных гидрологических явлений, так и вероятность его наступления.

Результаты и их обсуждение

Будем понимать под гидрологическими ограничениями предельную величину и вероятность гидрологических характеристик водных объектов, переход через которые сопровождается значительным увеличением риска социальных, экономических и экологических ущербов. Часть гидрологических ограничений определяется природными условиями, изменение которых можно с той или иной степенью достоверности предвидеть, чтобы избежать возможных негативных последствий. Другая часть ограничений возникает в процессе хозяйственной деятельности и задается самими водопользователями.

Научно обоснованные ограничения водопользования в целях сохранения и восстановления водно-ресурсного потенциала страны и воспроизводства биотических функций водных объектов в интересах современного и последующих поколений страны должны закрепляться в правовых нормах, устанавливающих правила поведения субъектов водопользования и составляющих систему правового регулирования общественных отношений в сфере использования и охраны водных объектов.

Правовое регулирование отношений по использованию и охране водных объектов осуществляется, в основном, водным законодательством, существенно обновленным в последнее время. С 2007 г. в России действует новый Водный кодекс РФ, который установил принципиально новые подходы к регулированию водопользования. В настоящее время приведена в соответствие с ним и подзаконная часть водного законодательства, необходимая для реализации его положений. Помимо водного законодательства правовые нормы, связанные с гидрологическими ограничениями природопользования,

О.А. Романова*

кандидат
юридических наук,
старший
преподаватель
кафедры
экологического
и природоресурсного
права,
Московская
государственная
юридическая
академия
имени О.Е. Кутафина

Н.Л. Фролова,

кандидат
географических наук,
доцент кафедры
гидрологии суши
географического
факультета,
Московский
государственный
университет
им. М.В.Ломоносова

* Адрес для корреспонденции: romanova_85@inbox.ru

содержатся и в других отраслях права – экологическом, устанавливающем общие подходы к ограничению хозяйственной и иной деятельности человека, санитарно-эпидемиологическом, лесном, земельном, градостроительном, в законодательстве о недрах и техническом регулировании и некоторых других. Регулирование одних и тех же отношений несколькими отраслями законодательства является существенной проблемой правовой охраны водных объектов от антропогенного воздействия в связи с неизбежно возникающими при этом коллизиями и конкурированием норм и, соответственно, трудностью применения их на практике.

Принципиальное значение для правового регулирования отношений по использованию водных объектов имеет установление государственной федеральной собственности на все водные объекты (за исключением прудов и обводненных карьеров), что определяет единый федеральный уровень нормативно-правового регулирования и особенности управления водными ресурсами.

Предоставление водных объектов в пользование. Гидрологические ограничения природо- и водопользования в первую очередь представляют собой ограничения, связанные с возможностью предоставления населению, различным отраслям хозяйства водных, энергетических, биологических, сырьевых и других ресурсов водных объектов и их бассейнов. Они обусловлены невозможностью беспредельного изъятия тех или иных ресурсов водных объектов и должны быть закреплены в нормах права.

Самые общие правовые ограничения использования водных объектов выражены в принципах водного законодательства, определяющих общие условия водопользования и закрепленных в Водном кодексе Российской Федерации [1]. К ним, прежде всего, следует отнести приоритет охраны водных объектов перед их использованием; установление целевого использования водных объектов при приоритете их использования для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения; сохранение особо охраняемых водных объектов, использование которых может быть ограничено или запрещено федеральными законами; необходимость регулирования водных отношений в зависимости от особенностей режима водных объектов, их физико-географических, морфометрических и других особенностей; возможность комплексного использования водных объектов.

На основании договора водопользования водные объекты могут предоставляться для

забора (изъятия) водных ресурсов из поверхностных водных объектов, за исключением орошения земель сельскохозяйственного назначения; использования акватории водных объектов, в том числе для рекреационных целей; использования водных объектов без забора (изъятия) водных ресурсов для целей производства электрической энергии. Для осуществления наиболее негативно воздействующих на водные объекты видов деятельности законодательство предусматривает исключительно административный разрешительный порядок предоставления водных объектов. Это, с одной стороны позволяет в случае необходимости жестко контролировать и ограничивать использование водных объектов для этих целей, с другой стороны, увеличивает субъективный фактор при решении вопросов водопользования.

Необходимо заметить, что организационно-правовой механизм предоставления водных объектов в пользование играет весьма существенную, если не определяющую роль в ограничении водопользования, поскольку позволяет регулировать антропогенную нагрузку на водные объекты еще на стадии планирования использования и охраны водных объектов и дифференцированно и обоснованно подходить к возможности их использования.

Регулирование деятельности по водопользованию. После предоставления водных объектов в пользование задачей права является регулирование самой деятельности по водопользованию, направленное на предотвращение негативных изменений состояния водных объектов, качества воды, направленности и интенсивности гидрологических процессов, увеличения стоимости водоох-



ранных мероприятий. Наибольшая часть всех правовых ограничений водопользования содержится именно в этих нормах, которые составляют систему требований, предъявляемых к хозяйственной и иной деятельности, связанной с использованием водных объектов и (или) оказывающую на них влияние. Сюда включаются как общие экологические требования, направленные на рациональное использование и предотвращение загрязнения окружающей среды и содержащиеся в экологическом законодательстве, так и общие и специальные требования водного, санитарно-эпидемиологического, градостроительного, земельного, лесного и др. отраслей законодательства, регулирующих отношения, связанные с использованием и охраной водных объектов. Данные ограничения выражаются в установлении обязательных для исполнения условий использования водных объектов или осуществления деятельности, негативно на них воздействующей. Эти условия могут определяться также целевым назначением водного объекта или его особым правовым статусом.

Особенностью правового регулирования водопользования в России является то, что большое количество конкретных требований и правил содержится в многочисленных подзаконных правительственных и ведомственных нормативных актах, а также нормативно-технических документах государственных и отраслевых стандартах (ГОСТ, ОСТ), строительных нормативах и правилах (СНиП, СП и др.), санитарных нормативах и правилах (СанПиН), методических указаниях (МУ) и пр. Многие из них были приняты еще в 70–80-е годы прошлого столетия, при этом часто дублируют и излишне

детализируют технические требования, а с другой стороны, уже устарели и не всегда соответствуют ныне действующему законодательству.

Основным и наиболее разработанным правовым средством регулирования водопользования в действующем российском законодательстве является экологическое нормирование оказываемых при водопользовании негативных воздействий на водные объекты. Основные положения по нормированию, а также общие требования к разработке нормативов в области охраны окружающей среды содержатся в главе V Федерального закона «Об охране окружающей среды».

Указанный закон устанавливает систему экологических нормативов в Российской Федерации, состоящую из нормативов качества окружающей среды и нормативов допустимого воздействия на окружающую среду при осуществлении хозяйственной и иной деятельности. Нормативы допустимого воздействия на водные объекты устанавливаются действующим водным законодательством как нормативы допустимого совокупного воздействия всех источников, расположенных в пределах речного бассейна или его части, на водный объект или его часть и используются для регламентации видов воздействия на водные объекты исходя из целевого назначения водного объекта, в том числе для установления нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для конкретных водопользователей.

Правовое регулирование разработки и утверждения нормативов допустимого воздействия осуществляется Водным кодексом РФ и принятым в его исполнение Постанов-



лением Правительства РФ от 30 декабря 2006 г. № 881 «О порядке утверждения нормативов допустимого воздействия на водные объекты» [2], которое конкретизируется Методическими указаниями по разработке данных нормативов [3].

В соответствии с указанными документами нормативы допустимого воздействия на водные объекты должны разрабатываться по каждому водному объекту или его участку в соответствии с гидрографическим и (или) водохозяйственным районированием отдельно для следующих видов воздействия: привноса химических и взвешенных веществ; радиоактивных веществ; микроорганизмов; тепла; сброса воды; забора (изъятия) водных ресурсов; использования акватории водных объектов для строительства и размещения причалов, стационарных и (или) плавучих платформ, искусственных островов и других сооружений; изменения водного режима при использовании водных объектов для разведки и добычи полезных ископаемых. Предусматривается, что нормативы допустимого воздействия на водные объекты должны устанавливаться на период не менее 15 лет, исходя из состояния каждого конкретного водного объекта, определенного в ходе разработки данных нормативов. Утвержденные в установленном порядке нормативы допустимого воздействия на водные объекты должны являться основанием при решении всех вопросов, связанных с использованием и охраной водных объектов, в том числе, при разработке схем комплексного использования и охраны водных объектов, водохозяйственных балансов, планировании водохозяйственных и водоохраных мероприятий; установлении и корректировке нормативов допустимых сбросов веществ

и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей; установлении квот забора (изъятия) водных ресурсов (по целям их использования) и квот сброса сточных вод; осуществлении государственного контроля и надзора за использованием и охраной водных объектов; оценки воздействия на окружающую среду (ОВОС) при разработке предпроектной и проектной документации; размещении, проектировании, строительстве и реконструкции хозяйственных и иных объектов, оказывающих влияние на состояние водных объектов.

Основой нормирования допустимых воздействий на водные объекты являются нормативы качества вод, которые являются разновидностью нормативов качества окружающей среды, предусмотренных Федеральным законом «Об охране окружающей среды». Разработка нормируемых показателей качества воды, соответствующих различной степени ущерба водным объектам является наиболее сложным вопросом при оценке воздействия на водные объекты. Ограничения при использовании поверхностных вод могут быть связаны с высокими фоновыми концентрациями химических веществ в природных водах; антропогенным воздействием, результатом которого является неудовлетворительное качество воды и невозможность ее дальнейшего использования в тех или иных водохозяйственных целях; недостаточной способностью водных объектов к самоочищению. Компоненты химического состава речных вод являются факторами, от которых зависят потребительские свойства водных ресурсов. Нормативы качества окружающей среды должны разрабатываться в соответствии с юридическими критериями, определенными экологическим



законодательством. В соответствии с Законом «Об охране окружающей среды» такими критериями являются сохранение естественных экологических систем, генетического фонда растений, животных и других организмов.

Тем не менее, экологических нормативов качества поверхностных вод в действующем российском законодательстве до сих пор не существует. Традиционно нормативы качества воды в водных объектах в России устанавливались исходя из целевого использования водных объектов. Даже само понятие «качество воды» ГОСТ 17.1.1.01-77 определял как «характеристику состава и свойств воды, определяющую ее пригодность для конкретных целей водопользования» [4]. В настоящее время система нормативов качества вод состоит из санитарно-эпидемиологических и рыбохозяйственных нормативов.

Санитарно-гигиенические нормативы качества воды представляют собой совокупность определенных показателей, отражающих общие требования к составу и свойствам воды, а также предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) вредных и загрязняющих химических веществ, утвержденных в установленном порядке. Вслед за санитарно-гигиеническим нормированием качества воды стало развиваться нормирование качества воды применительно к рыбохозяйственным водным объектам. Таким образом, развитие нормирования качества природных вод происходило путем установления специализированных нормативов качества воды в зависимости от цели использования водных объектов. Действующее водное законодательство по существу закрепляет этот принцип.

Ключевые слова:

гидрологические
ограничения,
правовое
регулирование

Сложившаяся и действующая в России система нормирования качества воды в водных объектах отличается значительной сложностью, неоднородностью и громоздкостью. Количество нормируемых веществ в настоящее время достигло порядка двух тысяч. Существенной проблемой нормирования качества вод является степень научной обоснованности величин ПДК вредных веществ, установление которых требует длительных специальных исследований. Большинство ПДК химических веществ в поверхностных водах были установлены еще в советский период в соответствии с существовавшими тогда требованиями и научно-техническими возможностями и уже, несомненно, устарели. Кроме того, существует проблема и аналитического контроля нормируемых веществ.

Для непосредственного регулирования хозяйственной и иной деятельности, оказывающей на водные объекты нормируемые виды негативного воздействия, к которым, прежде всего, относятся забор (изъятие) воды из водных объектов и сброс загрязняющих веществ, микроорганизмов и тепла в водные объекты, законодательство предусматривает индивидуальное нормирование этих воздействий для конкретных водопользователей. Оно осуществляется путем установления нормативов допустимых сбросов (НДС) [5] загрязняющих веществ и микроорганизмов в водные объекты [6] и нормативов водоотведения и водопотребления. Следует заметить, что индивидуальное нормирование указанных воздействий в российском водном законодательстве длительное время является единственным правовым механизмом ограничения сброса сточных и теплообменных вод в водные объекты и видов водопользования, связанных с изъятием воды из водных объектов. При этом наибольшую сложность представляет определение нормативов допустимых сбросов загрязняющих веществ в водные объекты. Правовое регулирование установления данных нормативов в настоящее время осуществляется Порядком утверждения нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей, утвержденным Постановлением Правительства РФ от 23 июля 2007 г. № 469 [7] и Методикой разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей, утвержденной Приказом МПР РФ от 17.12.2007 г. № 333 [8]. Основным недостатком существующего метода нормирования индивидуальных сбросов является полное отсутствие связи устанавливаемых нормативов с возможнос-



тиями современных технологий производства продукции и очистки сточных вод.

Для предприятий-водопользователей, которые по экономическим или технологическим причинам не могут соблюдать установленные нормативы допустимых сбросов, российское экологическое законодательство предусматривает возможность установления им нормативов временно согласованных сбросов, или так называемых лимитов на сбросы, которые по существу легализуют фактические сбросы загрязняющих веществ со сточными водами. Фактически лимиты на сбросы до настоящего времени являются способом сохранения и развития деятельности технологически устаревших предприятий и позволяют им загрязнять окружающую среду в рамках правомерной деятельности. Система индивидуального экологического нормирования в настоящем виде все более утрачивает свою природоохранную и ограничительную функцию, превращаясь в прибыльный бизнес. Такое положение вызывает потребность в совершенствовании правового механизма нормирования на основе научно-технических знаний в этой области с учетом зарубежного опыта и международных обязательств России.

Специфическим механизмом ограничения водопользования в целях охраны водных объектов является установление особых правовых режимов как самих водных объектов (например, путем отнесения водного объекта к особо охраняемому или придание водному объекту статуса рыбохозяйственного значения), так и их прибрежных территорий в виде водоохранных зон и прибрежных защитных полос. Особый правовой режим означает ограничение и (или) запрет отдельных видов водопользования или другой деятельности в границах соответствующей территории или водного объекта. В настоящее время изменение российского законодательства в связи с принятием Градостроительного и Водного кодексов РФ привело к существенному ослаблению экологических требований при установлении таких ограничений.

Обеспечение безопасности населения и хозяйственных объектов. Еще один вид ограничений связан с минимизацией водохозяйственного, социального риска, обеспечением безопасности хозяйственных объектов в условиях опасных гидрологических явлений: затопления освоенной местности, маловодий, размыва или заиления русел рек; заторов, промерзание рек и т.д.. Рассмотренные виды гидрологических ограничений



не гарантируют абсолютной безопасности природопользования. Они основываются на идее приемлемого риска опасных гидрологических явлений. Под приемлемым (допустимым) уровнем риска понимают уровень допустимых потерь для конкретного вида природопользования, соответствующих заданной вероятности наступления опасного гидрологического явления. Выбор уровня приемлемого риска – политическая, экономическая и управленческая задача. Величина принятого уровня приемлемого риска отражает отношение государства к обеспечению безопасности его населения. Если уровень приемлемого риска установлен значительно ниже допустимого, то государство предусматривает дополнительные затраты на обеспечение безопасности населения. При расчете риска в материальной сфере используется понятие «общественно-допустимая опасность». Оно характеризует максимальную по интенсивности природную опасность при допустимой вероятности ее возникновения, зависящую от категории сложности и значимости объекта, запланированной продолжительности его эффективного использования. В Нидерландах, где почти половина территории страны защищена береговыми дамбами, предупреждающими затопление освоенной местности речными и морскими водами, расчет высоты дамб производится с учетом опасных гидрологических явлений повторяемостью 1 раз в 10 000 лет. В России законодательно уровень приемлемого индивидуального риска пока не установлен. Принято считать, что он находится в пределах $n \cdot 10^{-4}$ – 10^{-5} смертей в год [9].

Учет опасности наводнений, ледовых явлений, русловых деформаций осуществляется



путем оценки нагрузок, вызываемых этими явлениями. Например, в качестве показателя опасности используется уровень воды заданной вероятности превышения расчетного половодья или паводка, определяемый строительными нормами в зависимости от класса капитальности (или уровня ответственности) сооружения. Учет опасности затопления территорий осуществляется уже на стадии разработки Генерального плана. Для районов промышленно-гражданской застройки, как правило, выделяется зона затопления паводком (нагоном, затором льда и т.д.), имеющим повторяемость 1 раз в 100 лет.

Нормативно-правовая основа государственного регулирования в области управления рисками и обеспечения безопасности Российской Федерации должна базироваться на Федеральных законах: «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера», «Об охране окружающей природной среды», «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», «О техническом регулировании», «Об основах охраны труда в Российской Федерации», «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения». Указанные законы определяют критерии, требования и механизмы правового регулирования отношений в области управления рисками. В отношении опасных производственных объектов (в данном случае различных гидротехнических сооружений) ими устанавливаются критерии отнесения объектов к категории опасных производственных объектов, требования безопасности. Все эти вопросы недостаточно отрегулированы правовыми нормами.

Например, очень сложный характер носит проблема застройки на прибрежных тер-

риториях. Законодательство (Земельный, Градостроительный и Водный кодексы, строительные нормы и правила) не запрещают в явном виде строительства в зонах периодического затопления, в большинстве случаев требуется лишь зонирование территории с выделением участков, подверженных воздействию опасных процессов. Очевидна необходимость разработки правовых норм, регулирующих экономические аспекты в сфере регламентирования отношений собственности и возмещения ущерба на потенциально опасных территориях.

Оптимизация природопользования с учетом имеющихся гидрологических ограничений. Регламентация гидрологических ограничений определяет порядок деятельности водопользователей в отношении водных объектов, предполагает установление такого способа их использования, при котором определены и ограничены параметры, основные свойства опасного гидрологического явления, приемлемые для организации водохозяйственной деятельности в пределах определенного водного объекта или его водосбора. Такие параметры определяются для каждого вида хозяйственной деятельности в отношении продолжительности (временные ограничения или допущения), последовательности (определение порядка чередования), объемности (ограничение или допущение количественных величин), территориальности (площадные ограничения или допущения). Определение временных ограничений предполагает установление продолжительности периода изменения, характера использования территории речного бассейна или долины (освоения, застройки, адаптации к изменению техногенных нагрузок и др.); установление продолжительности периода расчетной эксплуатации гидротехнического объекта, зависящего от объема имеющихся ресурсов, потребности общества.

Определение порядка чередования действий водопользователей предполагает последовательное применение экологических (при рассмотрении различных вариантов водопользования) и экономических ограничений (при выборе наиболее экономически эффективного (оптимального) варианта организации водопользования). Он предполагает выбор приоритетного вида водопользования, учет интересов других участников водохозяйственного комплекса, обеспечение нормальных условий хозяйственной деятельности на данной и сопряженных территориях. Реализация этого принципа

учитывает принцип приоритета водопользователей, относящихся к социальной сфере (приоритета использования водных объектов для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения) перед иными водопользователями. Пространственные ограничения устанавливаются минимальные размеры водоохранных зон и прибрежных полос.

Решение о конкретных значениях характеристик гидрологических ограничений природопользования (нормы допустимого изъятия, попуска, стока и т.п.), принимаются с учетом особенностей водных объектов, принятой приоритетности водопотребления, сложившейся структуры водохозяйственного комплекса территории. Говоря о правовых ограничениях водопользования, нельзя не сказать о роли планирования использования и охраны водных объектов. Действующее российское водное законодательство предусматривает в этих целях разработку специфических документов планирования в области водных отношений – бассейновых схем комплексного использования и охраны водных объектов. Новым Водным кодексом РФ данным схемам отведена существенно более значительная роль в регулировании водных отношений, чем это предусматривалось предыдущим законодательством. Именно в схемах комплексного использования и охраны водных объектов должны юридически закрепляться необходимые гидрологические ограничения природопользования путем определения количественных и качественных показателей состояния водных ресурсов и параметров водопользования с учетом про-

гнозов социально-экономического развития России на долгосрочную и краткосрочную перспективу в соответствии с установленными нормативами допустимого воздействия.

Заключение

Использование ресурсов водных объектов и их водосборов должно организовываться с учетом гидрологических ограничений, учитывающих природное и техногенное изменение составляющих речного стока, опасных гидрологических процессов, а также техногенных нагрузок, при которых возможны социальные, экономические и экологические ущербы. Использование научно обоснованных величин таких ограничений совместно с совершенствованием правовой базы послужит основой для обеспечения экономически эффективного и экологически безопасного природопользования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-05-00339; 10-05-00252), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (проект № П164).

Литература

1. Водный кодекс Российской Федерации от 3 июня 2006 г. № 74-ФЗ // СЗ РФ. 2006. № 23.
2. СЗ РФ. 2007. № 4. Ст. 514.
3. Приказ МПР РФ от 12.12.2007 г. № 328 «Об утверждении Методических указаний



по разработке допустимого воздействия на водные объекты» (Зарегистрировано в МЮ 23.01.2008 г. № 10974) // Российская газета, № 62, 22.03.2008.

4. ГОСТ 17.0.0.01-77. Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Основные понятия» (утв. Постановлением Госстандарта СССР от 25.03.1976 № 699) (ред. от 01.08.1987) М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.

5. В предыдущем водном и экологическом законодательстве данные нормативы именовались нормативами предельно допустимых сбросов: см., например, Водный кодекс Российской Федерации от 16.11.1995 № 167-ФЗ // СЗ РФ. 1995. № 47. Ст. 4471.; Закон РСФСР от 19.12.1991 № 2060-1 (ред. от 10.07.2001, с изм. от 30.12.2001) «Об охране окружающей природной среды» // Ведомости СНД и ВС РФ. 1992. № 10. Ст. 457; Постановление Правительства РФ от 03.08.1992 № 54 (с изм. от 16.06.2000) «Об утверждении Порядка разработки и утверждения экологических нормативов выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую природную среду, лимитов использования природных ресурсов, размещения отходов» // Собрание актов Президента и Правительства РФ, 1992. № 6. Ст. 330.

6. В соответствии со ст. 1 Федерального закона от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об

охране окружающей среды» нормативы допустимых сбросов веществ, в том числе радиоактивных, иных веществ и микроорганизмов – нормативы, которые установлены для субъектов хозяйственной и иной деятельности в соответствии с показателями массы химических веществ, в том числе радиоактивных, иных веществ и микроорганизмов, допустимых для поступления в окружающую среду от стационарных, передвижных и иных источников в установленном режиме и с учетом технологических нормативов, и при соблюдении которых обеспечиваются нормативы качества окружающей среды // СЗ РФ. 2002. № 2. Ст. 133. 7. СЗ РФ. 2007. № 31. Ст. 4088.

8. Приказ МПР РФ от 17.12.2007 г. № 333 «Об утверждении методики разработки нормативов допустимых сбросов в водные объекты для водопользователей» (зарегистр. в МЮ 21.02.2008. № 11198) // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. № 22. 2008.

9. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Анализ рисков и управление безопасностью. М.: МГОФ «Знание», 2008. 672 с.



O.A. Romanova, N.L. Frolova

CONSERVATION LEGAL ASPECTS

Conservation hydrological limits are treated as limiting values of water subject hydrological characteristics, exceeding which may lead to social, economic and

ecological losses. Legal regulation of hydrological limits is achieved by water subjects granting, control of water use, compliance of risk, public and industrial management.

Key words: hydrological limits, legal regulation



ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Проведен комплексный анализ степени загрязненности воды в Цимлянском водохранилище (ЦВ) и питающих его основных водотоках в период 2000-2009 гг. Рассмотрены особенности пространственной, межгодовой и сезонной динамики изменения качества водных ресурсов. Идентифицирован вклад отдельных веществ в загрязнение воды ЦВ. Установлены ингредиенты, представляющие наибольшую опасность для экосистемы ЦВ.

Введение

Цимлянское водохранилище (ЦВ) – один из крупнейших искусственных водоемов юга России, созданный в 1952 г. в русле р. Дон. На базе ЦВ существует сложный водохозяйственный комплекс, успешное функционирование которого возможно только при соответствующем качестве водных ресурсов. Информационное обеспечение Федерального агентства водных ресурсов по вопросам состояния и использования ЦВ осуществляет Федеральное государственное учреждение «Управление водными ресурсами Цимлянского водохранилища» (ФГУ «УВРЦВ»). В аккредитованной гидрохимической лаборатории ФГУ «УВРЦВ» в основные фазы водного режима определяется более 40 показателей качества воды. Измерения проводятся в 22 створах, равномерно распределенных по всей территории ЦВ. В настоящей работе в соответствии с [1] проведена комплексная оценка степени загрязненности воды в водохранилище и питающих его водотоках за период 2000-2009 гг. Перечень рассматриваемых ингредиентов включал в себя 15 веществ, наиболее характерных для поверхностных вод всей территории Российской Федерации: растворенный кислород, органическое вещество, характеризующееся величиной БПК₅, фенолы, нефтепродукты, нитриты, нитраты, азот аммонийный, фосфаты, хлориды, сульфаты, железо, медь, цинк, марганец, никель. Рассмотрены пространственно-вре-

Е.И. Шаврак*,

кандидат технических наук, доцент, кафедра Инженерной экологии, Волгодонский инженерно-технический институт, Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)

Л.Н. Фесенко,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водное хозяйство предприятий и населенных мест», Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), Новочеркасск



менные особенности изменения качества воды ЦВ. Установлен вклад отдельных загрязнителей в этот процесс. В качестве исходной информации использованы данные гидрохимической лаборатории ФГУ «УВРЦВ» за 2000-2009 гг.

Результаты и их обсуждение

Характеристика степени загрязненности воды в питающих ЦВ реках.

В водном питании водохранилища главную роль играет сток р. Дон (до 93 %) и незначительную (6,6 %) – малые реки. Их гидрографическая сеть (от Калача-на-Дону до плотины Цимлянского гидроузла) состоит из 24 притоков, наиболее значительные из которых Чир, Аксай Курмоярский, Аксай Есауловский, Цимла [2]. Различные почвенно-климатические условия и антропогенная нагрузка на территории водосборов рек обуславливают особенности качественных показателей их водных ресурсов.

Качество воды в водотоках в рассматриваемый период 2000-2009 гг. отличалось нестабильностью. Это проявляется, в том числе, в количестве присутствующих в воде загрязняющих ингредиентов. В целях оценки дина-

* Адрес для корреспонденции: npi-ecology@rambler.ru

мики комплексности загрязнения были определены коэффициенты комплексности загрязненности воды (ККЗВ). ККЗВ соответствует процентному соотношению между количеством определенных в результате анализа пробы воды нормируемых показателей, превышающих значение ПДК, и общим количеством рассматриваемых показателей качества воды. Этот коэффициент широко используется в сетевых подразделениях Росгидромета при характеристике антропогенного воздействия на водные объекты [1, 3]. Его увеличение свидетельствует о появлении в воде новых загрязняющих веществ. На *рис. 1* показана динамика изменения усредненных значений ККЗВ для основных водотоков ЦВ за 2000-2009 гг.

Согласно *рис. 1*, для всех водотоков характерен высокий уровень загрязненности по ком-

И.А. Генераленко,
начальник отдела
водопользования,
Федеральное
государственное
учреждение
«Управление водными
ресурсами
Цимлянского
водохранилища»

плексу компонентов. Концентрации более половины от общего количества ингредиентов, наиболее характерных для поверхностных вод России, превышают нормативные значения. Относительно в меньшей степени комплексность проявляется в водах рр. Дон и Чир. Динамика показателя ККЗВ свидетельствует о незначительном снижении комплексности загрязнения вод малых рек в последние годы. Не удалось установить существенные взаимосвязи между величинами ККЗВ для отдельных водотоков. Вероятной причиной этого могут являться специфические особенности территорий водосборов Дона и малых рек.

Оценка качества воды с учетом вклада каждого из ингредиентов, входящих в комплекс загрязнителей, проводилась нами с помощью удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ) [1]. При этом для всех ингредиентов были последовательно рассчитаны значения обобщенных оценочных баллов, учитывающие одновременно значения наблюдаемых концентраций и частоту обнаружения случаев превышения ПДК. Установлены критические показатели, вносящие наибольший вклад в загрязненность воды; найдены значения УКИЗВ и определены классы качества воды. Результаты исследований за период 2000-2009 гг. показаны на *рис.2*.

В соответствии со значениями УКИЗВ, представленными на *рис. 2*, качество воды в р. Чир и р. Дон в 2000-2009 гг. соответствует 3 классу Б, очень загрязненная [1]. Маловодные притоки (Акса́й Курмоярский, Акса́й Есауловский, Цимла) характеризуются более напряженной экологической обстановкой, качество воды в них отвечает 4 классу – грязная. Необходимо отметить, что наибольшая стабильность химического состава в рассматриваемый период отмечалась у донской воды.

Так как УКИЗВ является наиболее информативным комплексным показателем качества поверхностных вод, используемым в настоящем исследовании [1], на основании усредненных значений УКИЗВ за 2000-2009 гг. проведено ранжирование впадающих в ЦВ рек в порядке увеличения степени их загрязненности. Они располагаются следующим образом: Дон, Чир, Цимла, Акса́й Есауловский, Акса́й Курмоярский. Наиболее загрязненным водотоком в рассматриваемый период являлся Акса́й Курмоярский.

Пространственные особенности изменения качества воды в водохранилище.

Генетически различные воды основных водотоков ЦВ, попадая в водохранилище, создают в нем сложную гидрологическую структуру.

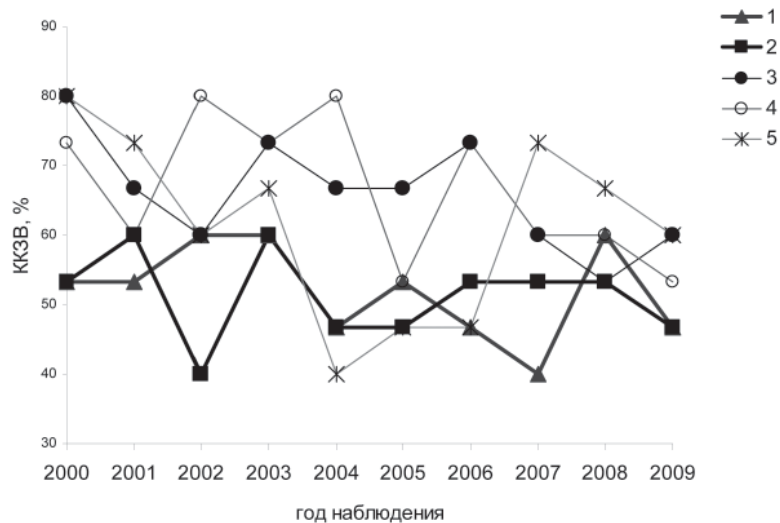


Рис. 1. Динамика изменения комплексности загрязненности основных водотоков ЦВ. 1 – Дон, 2 – Чир, 3 – Акса́й Есауловский, 4 – Акса́й Курмоярский, 5 – Цимла.

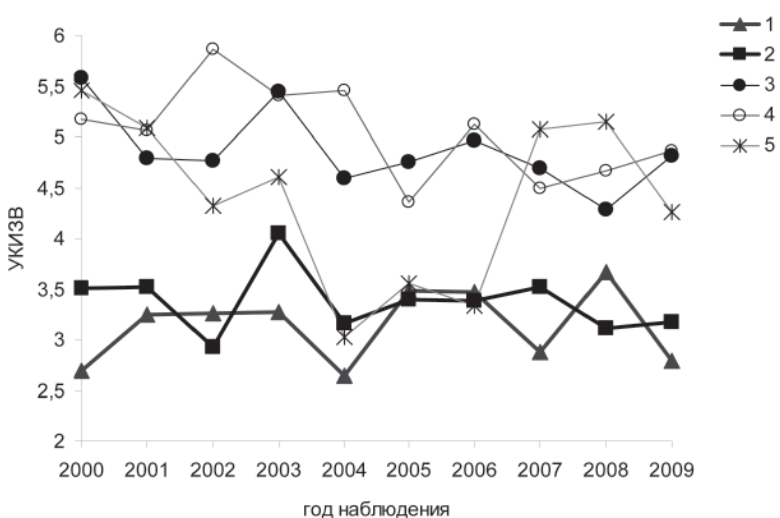
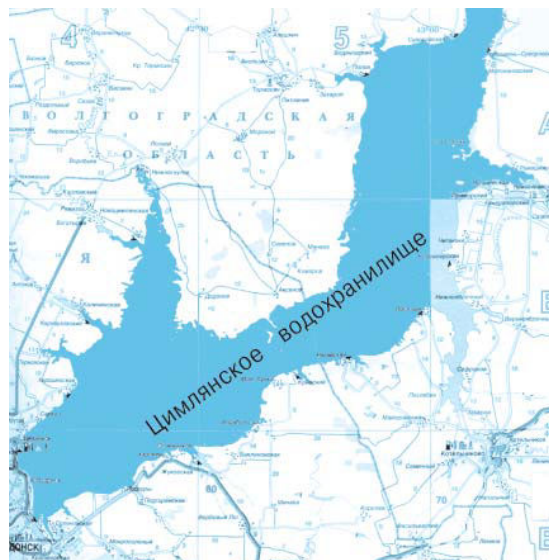


Рис. 2. Динамика изменения УКИЗВ для основных водотоков ЦВ. 1 – Дон, 2 – Чир, 3 – Акса́й Есауловский, 4 – Акса́й Курмоярский, 5 – Цимла.

Это способствует пространственной неоднородности качества воды. Для оценки этой неоднородности нами определялись значения УКИЗВ за период 2000-2009 гг. для всех основных створов ЦВ. На карте-схеме (рис. 3), отражающей изменение степени загрязненности акватории ЦВ, показаны усредненные за последние 10 лет значения УКИЗВ для основных водотоков и участков ЦВ.

Трансформации речных водных масс р. Дон и малых рек в верхних районах и приустьевых заливах ЦВ способствуют уменьшению загрязненности воды вследствие осаждения речных наносов и соосаждения с ними некоторой части железа и марганца. Как следствие, происходит уменьшение степени загрязненности воды ЦВ и, соответственно, показателя УКИЗВ, при движении от верхнего бьефа водохранилища (г. Калач-на-Дону) к нижнему. В наибольшей степени процессы самоочищения воды ЦВ проявляются в приустьевом заливе р. Чир и верхней части приплотинного участка. Здесь наблюдается уменьшение показателя УКИЗВ в среднем на 0,4 по сравнению с предыдущими створами.

Необходимо отметить локальное ухудшение качества воды ЦВ по сравнению с вышерасположенными створами на двух участках – в районе Аксая Курмоярского и вблизи г. Волгодонск. Как было установлено выше,



Аксай Курмоярский являлся наиболее загрязненным притоком ЦВ в рассматриваемый период. Очевидно, с этим связано снижение качественных показателей воды на первом участке.

Одной из причин ухудшения качества воды в районе г. Волгодонск является сброс в ЦВ неочищенных ливневых стоков с территории города в количестве 3-5 млн м³ в год [4]. Поступление загрязнения в непосредственной близости от нижнего бьефа уменьшает эффект самоочищения воды в ЦВ, способствует ухудшению качества водоснабжения в Волгодонске и на Нижнем Дону.

Межгодовые колебания загрязненности воды ЦВ. Выше было установлено, что несмотря на колебания степени загрязненности донской воды на протяжении последних 10 лет она соответствовала 3 классу Б, очень загрязненная. Для оценки межгодовых колебаний качества воды в водохранилище нами рассмотрены показатели УКИЗВ в верхнем и нижнем бьефах ЦВ за 2000-2009 гг., представленные на рис. 4.

Присутствует определенная согласованность в изменении значений УКИЗВ в рассматриваемых створах. Ухудшение или улучшение качества воды в верхнем створе почти всегда находит свое отражение в аналогичных изменениях в нижнем створе. Основным отличием вод ЦВ от вод Верхнего Дона является их лучшее качество. Степень загрязнения воды в нижнем бьефе ЦВ в течение 7 лет из 10 рассматриваемых ниже, чем в верхнем бьефе. Исключение составил 2007 г., когда степень загрязненности воды при прохождении ее по водохранилищу увеличилась. Качество воды в нижнем бьефе ЦВ преимущественно соответствует 3 классу А, загрязненная.



Рис. 3. Карта-схема степени загрязненности воды ЦВ и питающих его водотоков в 2000-2009 гг.

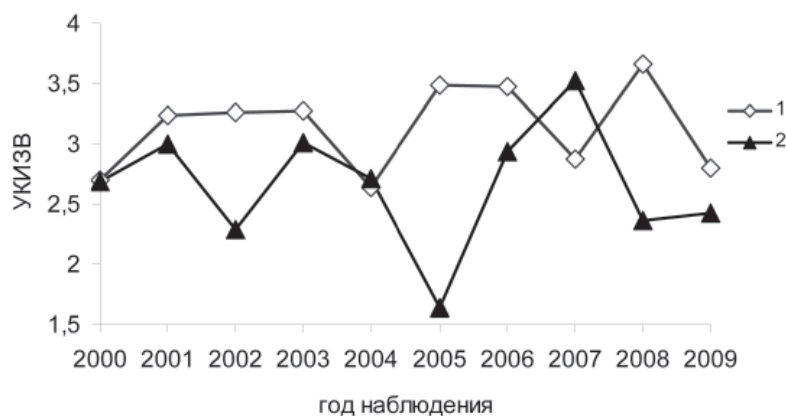


Рис. 4. Межгодовые колебания показателя загрязненности воды ЦВ. 1 – верхний бьеф, 2 – нижний бьеф.

Сезонные особенности изменения качества воды.

Характеристики химического состава воды в водохранилище имеют выраженную синоптически обусловленную изменчивость. В весеннее половодье наблюдается снижение солесодержания воды. В теплое время года интенсификация продукционно-деструкционных процессов приводит к изменению содержания в воде биогенных элементов [5]. Усиленная техногенная нагрузка на водохранилище в период судоходства способствует загрязнению воды нефтепродуктами.

При оценке сезонных особенностей изменения качества воды ЦВ использовали показатель комплексности загрязнения ККЗВ [1]. Анализ его значений для разных вертикалей ЦВ выявил ухудшение качества воды ЦВ преимущественно в осеннее время. На рис. 5 показана сезонная динамика изменения ККЗВ в одной из вертикалей приплотинного участка – вертикаль 19, г. Цимлянск.

До 2004 г. наименьшая комплексность загрязнения воды в районе г. Цимлянск наблю-

далась в весеннее время (апрель). В летне-осенний период происходило увеличение количества загрязняющих веществ в воде за счет нефтепродуктов и биогенных элементов. С 2005 г. сезонные различия между ККЗВ уменьшаются при одновременном ухудшении качества воды в весеннее время. Причиной этого является загрязнение воды в приплотинном участке органическими веществами, поступающими в ЦВ с ливневыми стоками г. Волгодонск.

Идентификация вклада отдельных ингредиентов в ухудшение качества воды ЦВ.

Качество воды ЦВ зависит от множества факторов, в том числе от характеристики выпадающих в ЦВ водотоков, внутриводоемных процессов, антропогенного воздействия. Для управления этими факторами необходимо определение приоритетных направлений водоохранной деятельности, ведущих к максимальному снижению загрязнения воды ЦВ. Установление приоритетов основывается, в том числе, на информации о значимости вклада отдельных веществ в ухудшение качества воды. При проведении комплексной оценки были установлены 9 основных загрязнителей воды ЦВ. Это железо, марганец, медь, азот аммонийный и нитритный, фосфаты, сульфаты, органические вещества. Кроме того, отмечено нарушение нормативов по содержанию в воде растворенного кислорода, проявляющееся в снижении его концентрации.

С целью установления вклада ингредиентов в формирование качества воды были рассмотрены величины их обобщенных оценочных баллов, используемые ранее при расчете УКИЗВ, для основных фаз водного режима периода 2000-2009 гг. для всех вертикалей ЦВ. Чем больше балл, тем с большей частотой и в большей степени наблюдается крат-

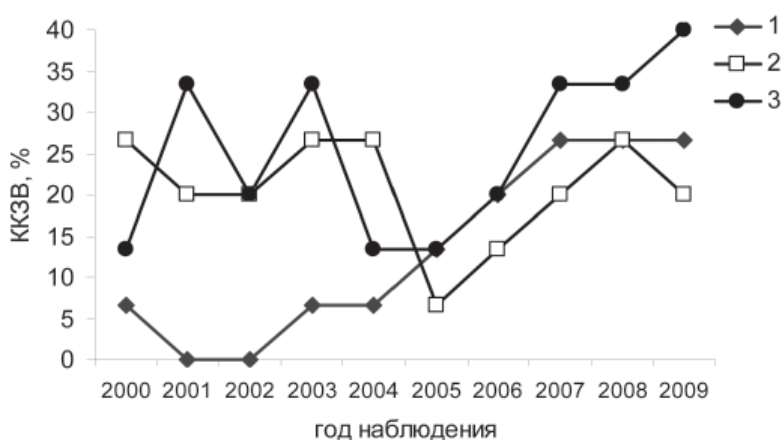
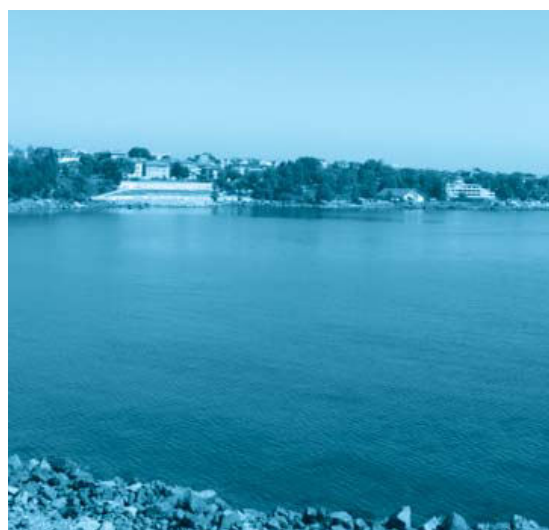


Рис. 5. Сезонная динамика изменения ККЗВ в приплотинном участке ЦВ. 1 – весна, 2 – лето, 3 – осень.

Таблица 1

Обобщенные оценочные баллы для комплекса показателей качества воды ЦВ (В – верхний бьеф, Н – нижний бьеф)

год	Обобщенные оценочные баллы для ингредиентов																							
	железо		марганец (Mn ²⁺)		медь (Cu ²⁺)		сульфаты		нефтепродукты		БПК ₅		фосфаты		NH ₄ ⁺		NO ₂ ⁻		кислород					
	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н		
2000	-	-	-	9,5	9	12	4	-	6,7	12,8	8	6	4,1	-	3,7	-	3,9	-	1,0	-	-	-		
2001	4	-	12,1	11,8	9,6	8,5	-	-	8,6	11,2	3,3	3,3	4,1	-	-	6	3,1	6	3,8	4,1	-			
2002	-	5,9	9,1	-	9,1	9	4,4	4,4	8,1	-	4,6	8	4,1	-	2,8	4,1	3,6	-	3,1	2,9	-	-		
2003	5,2	-	11,8	-	5,8	6,4	4,5	4,8	5,7	8	6,1	8,4	-	-	3,4	5,6	5,8	6,5	1,0	5,5	-	-		
2004	5	5,6	11,8	12,2	-	-	4,6	2,8	6,2	7,8	4,9	8,1	3,3	-	-	-	3,8	4,1	-	-	-	-		
2005	7	-	11,8	6,9	-	-	3,3	-	8	6,8	8,2	7,8	5,2	-	3	3	5,7	-	-	-	-	-		
2006	-	-	11,8	12,2	10,5	7	4,5	2,8	8,5	8,4	8,2	8	-	-	-	-	4,7	5,7	3,8	-	-	-		
2007	-	5,8	12,4	10,1	8,5	7,9	-	3,6	8	5,9	6	6	4,5	-	-	8,4	-	-	3,7	5,1	-	-		
2008	8	3,4	10,5	10	8	5,2	3,9	4,6	8,1	7,2	4,8	5	5,3	-	4,1	-	-	-	2,4	-	-	-		
2009	5,2	3,4	9,5	8,7	8,5	8,1	5	5	5,6	-	5,6	5,4	-	5,8	-	-	-	-	2,5	-	-	-		
Среднее значение	3,4	2,4	10,1	8,1	6,9	6,4	3,4	2,8	7,4	6,8	6,0	6,6	3,1	0,6	1,7	2,7	3,1	2,2	2,1	1,8	-	-		
%	100	70	100	80	100	92	100	82	100	91	100	110	100	19	100	158	100	70	100	85	-	-		
ранг	6	4	10	10	8	7	5	6	9	9	7	8	4	1	1	5	3	3	2	2	-	-		



ность превышения ПДК для данного вещества в воде ЦВ. Для кислорода оценивается частота случаев уменьшения его концентрации ниже нормативной и кратность уменьшения по отношению к ПДК [1]. В *табл. 1* приведены значения соответствующих показателей для верхнего и нижнего бьефов ЦВ. Из усредненных за рассматриваемый период данных, представленных в таблице, следует, что при прохождении по водохранилищу вода частично очищается от железа, марганца, меди, сульфатов, нефтепродуктов, фосфатов, нитритов. Свидетельством этому является уменьшение усредненных значений обобщенных оценочных баллов в нижнем бьефе по сравнению с верхним для железа на 30 %, для марганца на 20 %, для меди на 8 %, для сульфатов на 18 %, для нефтепродуктов на 9 %, для фосфора фосфатов на 81 %, для нитритов на 30 %. Одновременно с процессами очищения наблюдается увеличение загрязнения воды органическими веществами, характеризующимися величиной БПК₅, и аммонийным азотом. Это проявляется в увеличении значений их обобщенных оценочных баллов, соответственно, на 10 и 58 %. По данным *табл. 1* осуществлена идентификация значимости отдельных ингредиентов для ухудшения качества воды ЦВ в рассматриваемый период. На основании полученных результатов проведено ранжирование веществ в соответствии с их вкладом в загрязнение. С увеличением вклада возрастает ранг ингредиента.

Все ингредиенты могут быть разделены на две группы. В первую входят 5 веществ, обуславливающих умеренную загрязненность воды: азот аммонийный, азот нитритный, фосфаты, сульфаты, железо. В эту же группу в соответствии со своим обобщенным оценочным баллом может быть отнесен кислород.

Во второй группе 4 вещества, формирующие более существенную характерную загрязненность. К ним относятся органическое вещество, характеризующееся величиной БПК₅, медь, нефтепродукты, марганец. В связи с высокой повторяемостью (50-100 % всех проб) и кратностью превышения ПДК (в 2-10 раз) вещества второй группы представляют наибольшую опасность для участников водохозяйственного комплекса ЦВ. Необходимо отметить, что марганец и медь чаще других загрязнителей имели значения обобщенных оценочных баллов больше 9, то есть, согласно [1], являлись критическими показателями, требующими приоритетных природоохранных мероприятий.

Все рассмотренные ингредиенты располагаются в порядке увеличения их вклада в ухудшение качества воды ЦВ следующим образом:

- ◆ входной створ ЦВ: азот аммонийный, кислород (нехватка), азот нитритный, фосфаты, сульфаты, железо, БПК₅, медь, нефтепродукты, марганец.
- ◆ выходной створ ЦВ: фосфаты, кислород (нехватка), азот нитритный, железо, азот аммонийный, сульфаты, БПК₅, медь, нефтепродукты, марганец.

Несмотря на то, что между входным и выходным створами имеются различия в рангах загрязнителей первой группы, вклад веществ второй группы в качество воды в верхнем и нижнем бьефе практически одинаков.

Заключение

В результате комплексной оценки установлено, что качество воды в питающих ЦВ водотоках соответствовало в рассматриваемый период 3 классу Б (очень загрязненная) и 4 классу (грязная). К критическим ингредиентам, более всего ухудшающим качество, относятся марганец и сульфаты. Самым загрязненным водотоком являлся Аксай Курмоярский.

Анализ пространственных особенностей гидрохимического режима ЦВ выявил участки загрязнения и самоочищения. Ухудшение качества происходит вблизи устья Аксая Курмоярского, а также в районе г. Волгодонск. Свидетельством этого является увеличение на этих участках, по сравнению с вышерасположенными створами, показателя УКИЗВ в среднем на 10 %. Рост загрязнения наблюдается преимущественно в осенний период. Снижение УКИЗВ и, соответственно, степени загрязненности воды ЦВ отмечено в приустьевом заливе р. Чир и верхней части приплотинного участка.

Качество воды в нижнем бьефе ЦВ в течение 7 лет из 10 рассматриваемых лучше, чем в верхнем бьефе. При прохождении по водохранилищу вода частично очищается от железа, марганца, меди, сульфатов, нефтепродуктов, фосфатов, нитритов. Установлено уменьшение усредненных значений обобщенных оценочных баллов в нижнем бьефе по сравнению с верхним для железа на 30 %, для марганца на 20 %, для меди на 8 %, для сульфатов на 18 %, для нефтепродуктов на 9 %, для фосфора фосфатов на 81 %, для нитритов на 30 %. Тем не менее, вода в ЦВ является загрязненной, соответствующей 3 классу А.

Проведено ранжирование ингредиентов по степени их вклада в ухудшение качества воды. Установлены четыре вещества, формирующие существенную характерную загрязненность ЦВ. К ним относятся органическое вещество, характеризующееся величиной БПК₅, медь, нефтепродукты, марганец. В связи с высокой повторяемостью (50-100 % всех проб) и кратностью превышения ПДК (в 2-10 раз) эти вещества представляют наибольшую опасность для участников водохозяйственного комплекса ЦВ.

Ключевые слова:

Цимлянское водохранилище, экологическая опасность, загрязнение воды

Литература

1. РД 52.24.643-2002 Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. Росгидромет. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. 36 с.
2. Гидрометеорологический режим озер и водохранилищ СССР. Цимлянское, водораздельные и Манычские водохранилища. СПб.: Гидрометеиздат, 1977. 204 с.
3. РД 52.24.309-92 Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Роскомгидромета. СПб.: Гидрометеиздат. 67 с.
4. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2008 году». Ростов-на-Дону.: Изд-во ООО «Синтез технологий», 2009. 300 с.
5. Дмитриев В.В., Фрумин Г.Т. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем. СПб. 2004. 294 с.



E.I. Shavrak, L.N. Fesenko, I.A. Generalenko

PECULIARITIES OF WATER QUALITY VARIATION OF ZYMLIANSK RESERVOIR

Overall study of water quality of Zymliansk reservoir (ZR) and its streams has been carried out in the period of 2000-2009 years. Peculiarities of interannual, three-dimensional

and seasonal dynamics of water quality variation have been analyzed. Some certain substances contribution in water pollution has been determined. Agents being the most dangerous for Zymliansk

reservoir ecosystem have been assigned.

Key words: Zymliansk reservoir, ecological danger, pollution



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДОТОКОВ ВОЛГО-АХТУБИНСКОЙ ПОЙМЫ

Работа посвящена оценке системы мониторинга качества воды в основном русле р. Волга и ее рукавов на отрезке между городами Волгоград и Астрахань.

Введение

Участок реки от Волгограда до морского устья необычен в геоморфологическом и гидрологическом строении – здесь отсутствуют сторонние притоки, а естественный гидрологический режим нарушен. Это завершающая часть огромного водосборного бассейна, и оценка ее состояния с точки зрения антропогенного загрязнения представляет несомненную актуальность. Значительный объем гидроплютантов, обнаруживаемых в водоемах Астраханской области, поступает с предприятий, расположенных выше по течению: с территорий Волгоградской, Саратовской, Самарской областей, Нижнего Новгорода, Казани. Здесь формируется гидрохимический состав водного потока, впадающего в Каспийское море. Выявление оптимальности функционирования существующей системы экологического мониторинга является важным этапом данного исследования.

Материалы и методы исследования

Наблюдения по гидрохимическим показателям проводились на 5 водотоках, 9 пунктах, 11 створах (табл. 1).

Определение качества донных отложений исследовалось по основному руслу Волги в 5 створах один раз в год осенью (г. Волгоград, пристань Булгаково, с. Цаган Аман, пос. ЦКК, с. Ильинка).

Для интегральной характеристики загрязненности определялись классы качества воды по индексу загрязнения воды (ИЗВ).

С целью выявления корреляционных связей между территориально-временными параметрами (год, сезон и пункт отбора проб) и изменением гидрохимических показателей использовался многофакторный дисперсионный анализ. В качестве зависимых переменных были указаны среднесезонные значения показателей качества воды, а в качестве влияющих факторов – год, сезон и пункт отбора проб. Расчеты влияния каждого фактора проводились в программе по алгоритму [1].

А.О. Леонов*,
аспирант факультета
почвоведения,
Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова

Т.А. Трифонова,
доктор
биологических наук,
профессор,
факультет
почвоведения,
Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова

* Адрес для корреспонденции: a.leonov@hotmail.com

Результаты и их обсуждение

Пространственно-временная динамика гидрохимических показателей воды и донных отложений. Результаты по определению качества воды по различным сезонам и годам представлены в табл. 2, 3. При выявлении тенденции изменения загрязнения воды при переходе от принятых еще в СССР норм ведения хозяйственной деятельности к ныне существующим для анализа также были использованы данные 1986 г.

По сезонам отбора проб во все годы исследований наибольшая загрязненность вод отмечается зимой и весной. Наряду с причинами естественно-природного характера разница между сезонами по уровню загрязнения вод объясняется низким уровнем производственной культуры на промышленных и аграрных предприятиях бассейна, что является причиной смыва талыми водами поллютантов в речное русло.

Наиболее неблагоприятным годом по качеству воды в последний период наблюдений был 2002 г. Напротив, в 2003 г. отмечены 6,8 % встречаемости воды класса II «чистая». Начиная с 2004 г. наметилась тенденция улучшения качества воды по показателю

ИЗВ. С 2006 г. преобладал III класс качества «умеренно загрязненная» с соответствующим уменьшением встречаемости класса IV «загрязненная» и нулевыми значениями классов V «грязная» и выше.

В целом, в период с 1986 г. по 2008 г. загрязнение воды по водотокам не претерпевало значительных изменений. Это говорит, с одной стороны, о мощном процессе разбавления, а с другой – о высокой степени интегрированности всех водотоков Волго-Ахтубинской поймы. Однако очевидно, что загрязняющие вещества могут аккумулироваться донными отложениями и представлять опасность для района дельты, где течение замедляется, а процессы седиментации усиливаются.

Анализ загрязнения воды и донных отложений соединениями тяжелых металлов. Установлено, что загрязнение воды подвижными формами соединений цинка и меди частично связано с деятельностью Астраханского промышленного комплекса. Наибольшее значение имеет транзитное поступление данных поллютантов, которые являются одними из наиболее значительных загрязнителей вод Волго-Ахтубинской поймы и показывают самую высокую вариабельность.

Таблица 1

Пункты и створы наблюдений за состоянием загрязнения поверхностных вод

Водный объект	Пункт	Местоположение створа
р. Волга	г. Волгоград	0,5 км ниже Волжской ГЭС
	Пристань Булгаково	3 км ниже пристани Булгаково, на границе с Астраханской областью
	с. Цаган Аман	6,0 км ниже с. Цаган Аман, 133 буй
	с. Верхнее Лебяжье	в черте с. В. Лебяжье, 4,1 км ниже истока рук. Бузан
	г. Астрахань	ЦКК: 0,5 км выше г. Астрахань, 8,8 км выше север. окр. о. Городской, 0,5 км выше п. ЦКК
		ПОС: 1,5 км ниже г. Астрахань, 0,5 км ниже сб. сточн. вод правобережных очистных сооружений (ПОС)
р. Волга, рук. Ахтуба	Ильинка: 5,5 км ниже г. Астрахань, 0,5 км ниже с. Ильинка, 4,5 км ниже сброса сточн. вод ПОС	
	Поселок городского типа Селитренное	0,5 км ниже пгт. Селитренное
	п. Аксарайский	1,0 км выше п. Аксарайский, 0,25 км ниже а/д моста, 0,2 км ниже сброса сточн. вод консервного завода
р. Волга, рук. Бузан	с. Подчалык, приток Кигач	1,0 км ниже с. Подчалык, 0,5 км ниже впадения пр. Берекет
	с. Красный Яр	0,5 км ниже с. Красный Яр, 2,3 км ниже гидропоста
р. Волга, рук. Кривая Болда	рук. Кривая Болда	0,5 км выше истока пр. Рычан
р. Волга, рук. Камызяк	г. Камызяк	0,8 км ниже г. Камызяк, 0,5 км ниже гидропоста

Примечание: курсивом обозначены створы, где производился отбор проб только донных отложений.

Таблица 2

Качество воды по сезонам (1986, 1999-2008 гг.)

Сезон	Классы качества, встречаемость, %					
	II Чистая	III Умеренно загрязненная	IV Загрязненная	V Грязная	VI Очень грязная	VII Чрезвычайно грязная
1986 г.						
Зима	0,0	0,0	25,0	62,5	12,5	0,0
Весна	0,0	0,0	44,4	44,4	11,2	0,0
Лето	0,0	10,0	80,0	10,0	0,0	0,0
Осень	0,0	0,0	90,0	10,0	0,0	0,0
1999-2008 гг.						
Зима	0,9	34,0	54,7	2,8	8,5	0,0
Весна	1,0	26,2	60,2	6,8	5,8	1,0
Лето	0,9	25,9	67,6	5,6	0,0	0,0
Осень	1,9	32,4	58,3	7,4	0,0	0,0

Таблица 3

Качество воды по годам (1986, 1999-2008 гг.)

Год	Классы качества, встречаемость, %					
	II Чистая	III Умеренно загрязненная	IV Загрязненная	V Грязная	VI Очень грязная	VII Чрезвычайно грязная
1986	0,0	2,5	60,0	31,7	5,9	0,0
1999	0,0	4,8	85,7	9,5	0,0	0,0
2000	2,3	4,8	79,1	11,6	2,3	0,0
2001	2,3	37,2	51,2	9,3	0,0	0,0
2002	0,0	11,6	32,6	20,9	32,6	2,3
2003	6,8	22,7	63,6	4,8	0,0	0,0
2004	0,0	25,0	75,0	0,0	0,0	0,0
2005	0,0	11,4	88,6	0,0	0,0	0,0
2006	0,0	63,6	36,4	0,0	0,0	0,0
2007	0,0	48,8	51,2	0,0	0,0	0,0
2008	0,0	69,0	31,0	0,0	0,0	0,0

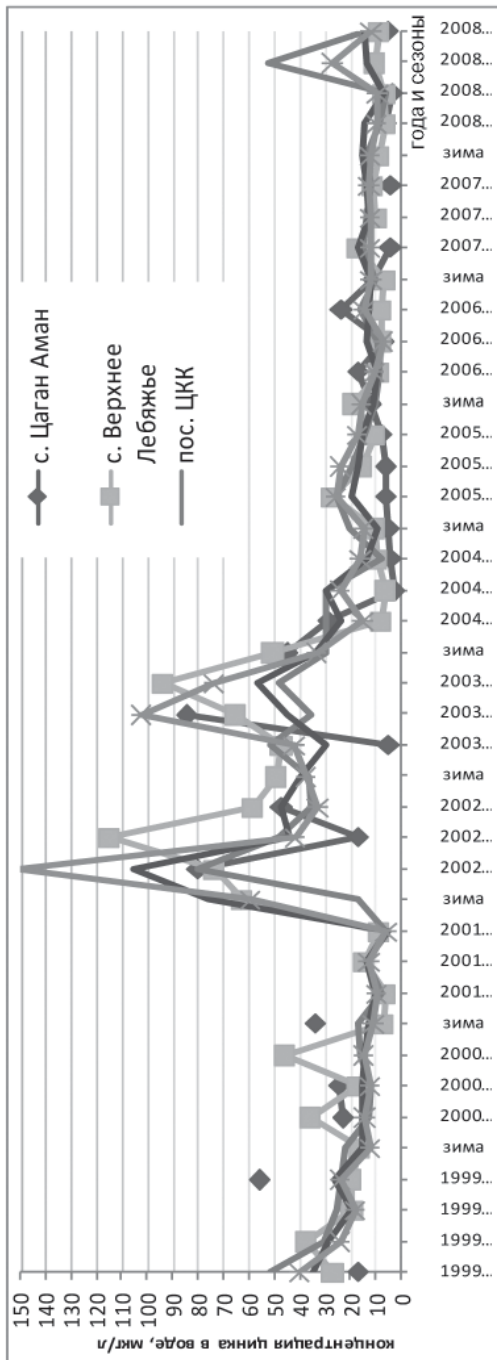


В некоторые периоды значения концентраций в воде достигали экстремально высоких отметок, превышая ПДК в сотни раз. В среднем содержание меди в исследуемые десять лет были стабильно выше ПДК и колебалось от 2,5 мкг/л до 12 мкг/л при ПДК 1 мкг/л. Содержание цинка также выше ПДК и в среднем колебалось в пределах 10-40 мкг/л. Пик загрязнения соединениями цинка за исследуемый период приходился на 2002-2003 гг. (до 22 ПДК), медью – на 2001-2002 гг. (до 41 ПДК) (рис. 1, 2).

Содержание ионных форм меди и цинка в донных отложениях достигло максимума в 2004 г. (26-27 мг/кг для меди и 70 мг/кг для цинка), что не повлияло на увеличение концентраций данных поллютантов в воде. Однако в 2005 г. наблюдалось повышение концентраций цинка и меди в воде несмотря на то, что сбросы с предприятий Астраханской области в этом году были незначительными, а концентрации в вышележащих створах значительно меньше, чем в нижележащих. Вероятнее всего, повышение концентраций цинка и меди повсеместно в воде в 2005 г. связано со вторичным загрязнением из донных отложений с задержкой во времени на один год (рис. 1, 2). Максимальное загрязнение воды солями ртути в течение исследуемого периода наблюдалось в 2001 г. и имело залповый характер во всех створах, затем отмечалась стабилизация концентраций на уровне 1-3 ПДК вплоть до 2008 г. Поступление токсиканта в воду имело залповый характер во всех створах. Прослеживается поступление солей ртути в воду с территории Астраханской области на участке от с. Верхнее Лебяжье до с. Ильинка. Можно предположить, что главный источник загрязнения имеет природное происхождение и связан с поступлением глубинных флюидов из земной коры, содержащих высокие концентрации тяжелых металлов и ртути [2, 3].

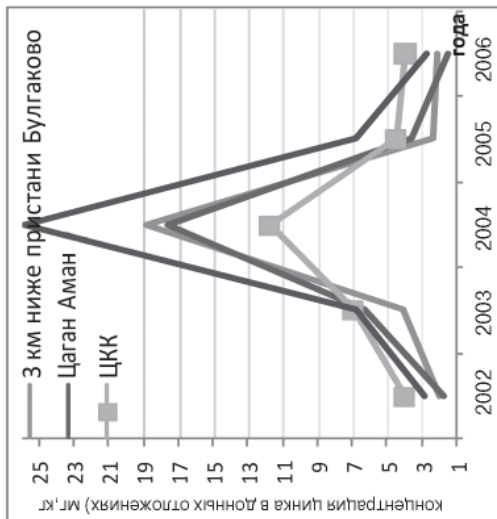
Таким образом, является целесообразным включить в мониторинг качества вод Волго-Ахтубинской поймы ежегодные исследования донных отложений, позволяющие определить источники поступления токсикантов в воду.

Оценка достоверности динамики показателей качества воды проведена с помощью многофакторного дисперсионного анализа. Исследовалась изменчивость показателей качества воды от влияния различных факторов, в качестве которых были обозначены: место отбора проб (фактор «пункт»), год отбора проб (фактор «год») и время отбора проб (фактор «сезон»). В целом данные многофакторного дисперсионного анализа под-

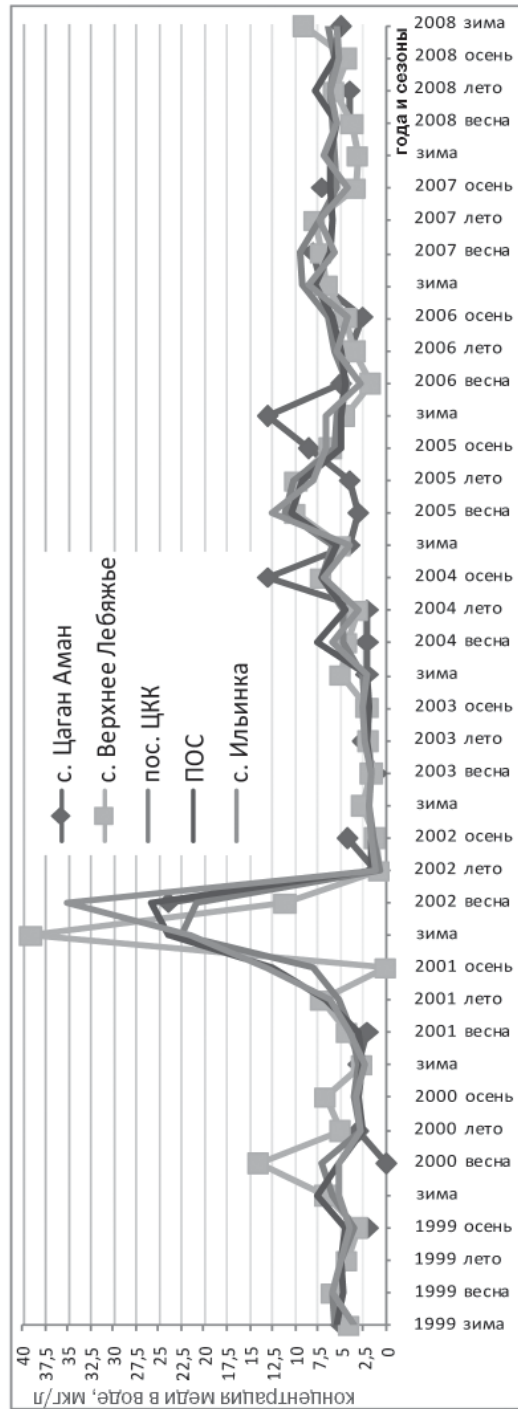


А

Рис. 1. Пространственно-временная динамика концентраций цинка в воде (а) и донных отложениях (б) (мкг/л).

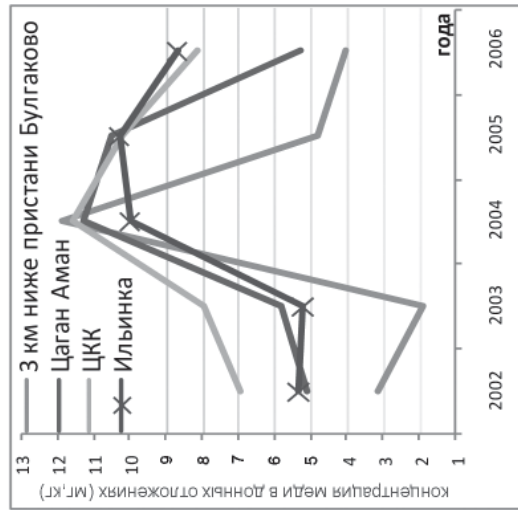


Б



А

Рис. 2. Пространственно-временная динамика концентраций меди в воде (а) и донных отложениях (б) (мкг/л).



Б

крепляют результаты гидрохимических исследований [4].

Исследована зависимость биомассы фитопланктона от содержания цинка и меди в донных отложениях.

Известно, что повышенное содержание ионов цинка и в особенности меди оказывает сильное угнетающее действие на гидробионты. С целью изучения влияния загрязнения из донных отложений подвижными формами соединений меди и цинка был проведен корреляционный анализ данных. Выявлено, что корреляция отсутствует в период, когда наблюдалось максимальное загрязнение донных отложений данными поллютантами (с 2002 по 2006 гг.). Для выявления зависимости использовались значения биомассы годом позже (с 2003 по 2007 гг.).

Результаты анализа зависимости биомассы фитопланктона от содержания меди и цинка в донных отложениях представлены на рис. 3, 4.

Выявлено, что при достижении концентрации меди в донных отложениях около 12 мг/кг и цинка около 23 мг/кг происходит резкое уменьшение биомассы в следующем году.

Проведенное исследование показало, что в основном русле Волги при зарегистрированном содержании концентраций цинка и меди в донных отложениях изменение биомассы зависит от содержания данных поллютантов в донных отложениях. Таким образом, можно констатировать, что вторичное загрязнение воды из донных отложений оказывает влияние на жизнедеятельность

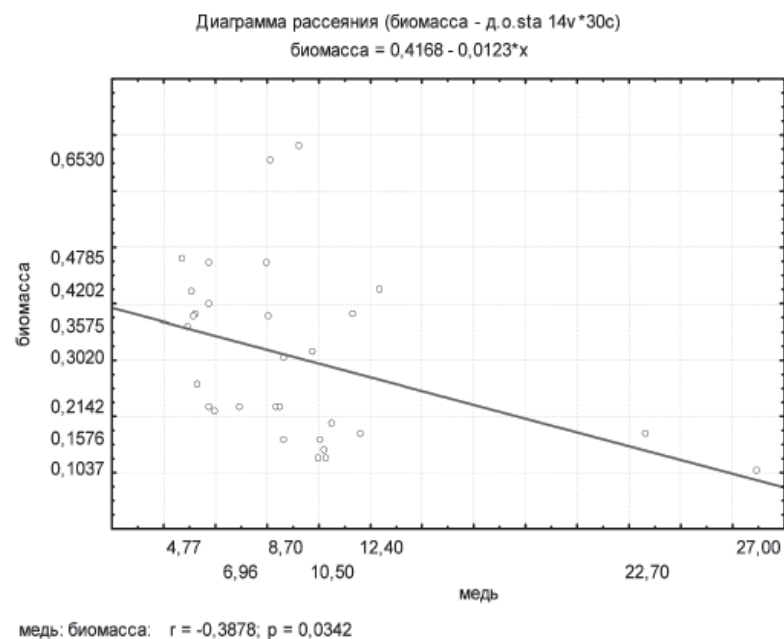


Рис. 3. Зависимость биомассы фитопланктона от содержания меди в донных отложениях р. Волги в пунктах Цаган Аман, ЦКК и Ильинка.

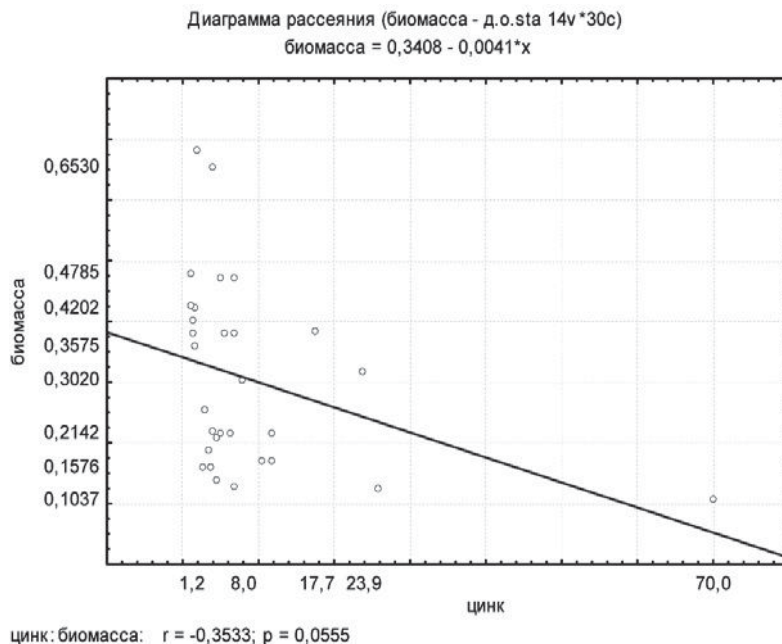


Рис. 4. Зависимость биомассы фитопланктона от содержания цинка в донных отложениях р. Волга в пунктах Цаган Аман, ЦКК и Ильинка.

фитопланктона Волго-Ахтубинской поймы и, следовательно, на качество воды.

Содержание в воде соединений азота и фосфора. Для оценки процессов эвтрофикации используется показатель соотношения содержания в воде азота и фосфора. Для идентификации и сравнительной оценки вклада каждого элемента в общую нагрузку на водоем был проведен расчет данного соотношения в водотоках Волго-Ахтубинской поймы. Соотношение концентраций азота и фосфора по сезонам 1999-2008 гг. приведено в табл. 4.

Соотношение концентраций азота и фосфора изменялось как по сезонам, так и по пунктам отбора проб. Общая тенденция изменений по сезонам характеризовалась максимальными значениями соотношения в весенний и летний периоды и минимальными – зимой и осенью (в среднем от 6:1 до 7:1). Несколько отличались результаты по пунктам ПОС, с. Ильинка и Аксарайский – для них не было выявлено существенного снижения значений соотношения в осенний период по сравнению с летним периодом. Данный факт можно объяснить относительно постоянным поступлением сточных вод с Правобережных очистных сооружений в течение года в пунктах ПОС и с. Ильинка и загрязнением Астраханского газового комплекса в пос. Аксарайский. Для пункта с. Верхнее Лебяжье свойственна также несколько иная картина динамики изменений по сезонам, а именно постепенное повы-

Таблица 4

Соотношение азота и фосфора в воде (1999-2008 гг.)

Пункт отбора проб		N:P				Среднее за год
		зима	весна	лето	осень	
р. Волга	с. Цаган Аман	2	6	12	9	7
	с. В. Лебяжье	4	12	13	15	11
	пос. ЦКК	8	14	16	6	11
	ПОС	7	14	10	10	10
	с. Ильинка	8	13	11	10	11
рук. Ахтуба	Селитренное	7	11	8	5	8
	Аксарайский	6	11	5	5	7
	Подчалык	5	9	8	4	7
рук. Бузан	Красный Яр	9	12	13	5	10
рук. Кривая Болда	Кривая Болда	7	8	10	5	8
рук. Камызяк	Камызяк	4	7	11	7	8
Среднее по сезонам		6	11	11	7	–

шение к осеннему сезону. Причиной может служить смыв стоков с животноводческих предприятий.

Разброс усредненных соотношений содержания азота и фосфора по пунктам отбора проб составлял от 7 до 11. Наивысших значений соотношение достигало в русле р. Волга ниже с. Цаган Аман, увеличиваясь с 7 (с. Цаган Аман) до 10-11 (с. Верхнее Лебяжье, п. ЦКК, ПОС, с. Ильинка). Рукав Бузан также характеризовался более высоким значением соотношения – 10:1. Наименьшие

значения зафиксированы для рукава Ахтуба (от 7 до 8), что связано с деятельностью Астраханского газового комплекса и активным смывом с сельхозугодий сельскохозяйственных препаратов и рукавов Кривая Болда и Камызяк. Таким образом, соотношение N:P в водотоках завершающего участка Волги большую часть времени года является оптимальным и находится в пределах от 7 до 15. Более низкие значения соотношения (меньше 7) зимой и осенью свидетельствуют о том, что в данный период активизируются процессы эвтрофикации.

Несмотря на существующие различия в соотношениях N:P, как по пунктам отбора проб, так и по сезонам, это не оказало существенного влияния на биомассу основных представителей фитопланктона, а именно, не привело к смене рангов отделов. Таким образом, по азотно-фосфорному режиму водотоки можно отнести к мезотрофным.

Заключение

Качество воды в водотоках Волго-Ахтубинской поймы, начиная с середины первого десятилетия XXI в., показывает устойчивую тенденцию к улучшению и оценивается III-IV классом (умеренно-загрязненная – загрязненная). В период с 1986 г. по 2008 г. уровень загрязнения воды по водотокам не претерпевал значительных изменений. Это говорит, с одной стороны, о мощном процессе разбавления, а с другой – о высокой степени интегрированности всех водотоков Волго-Ахтубинской поймы.





Воды Волго-Ахтубинской поймы загрязнены рядом загрязнителей, среди которых в настоящее время доминируют цинк, медь и ртуть. Выявлено, что имеет место вторичное загрязнение воды соединениями цинка и меди из донных отложений с задержкой во времени, равной одному году. Загрязнение цинком и медью в основном транзитное. Наибольшее загрязнение на протяжении всего времени исследования наблюдалось по основному руслу Волги в черте г. Астрахань и по водотокам рукавов Бузан (с. Красный Яр) и Ахтуба (пос. Аксарайский) в районе Астраханского газового комплекса. В русле Волги при зарегистрированных концентрациях цинка и меди в донных отложениях изменение биомассы зависит от прошлогод-

Ключевые слова:
мониторинг
качества воды,
Волго-Ахтубинская
пойма

него содержания данных загрязнителей в донных отложениях. По азотно-фосфорному режиму водотоки поймы можно отнести к мезотрофным. Зимой и осенью активизируются процессы эвтрофикации.

Литература

1. Вуколов Э.А. Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL. Учебное пособие. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2004. 464 с.
2. Богданов Н.А. Экологическое зонирование. Научно-методические приемы. Астраханская область, Астрахань, 1988. 176 с.
3. Леонов А.О., Ильзова Ф.Ш. Загрязнение ртутью р. Волги в нижнем течении // Труды 5-й международной научно-практической конференции «Экология речных бассейнов». Под ред. проф. Т.А. Трифоновой. Владимир: ВГУ, 2009. С. 396-400
4. Леонов А.О. Использование многофакторного дисперсионного анализа для оценки системы экологического мониторинга Волго-Ахтубинской поймы // Аграрная Россия, 2010. № 5, С. 42-46



A.O. Leonov, T.A. Trifonova

ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF VOLGO-AKHTUBINSKAYA WATER MEADOW

The work is concerned with monitoring system assessment of water quality in the major course of the Volga river and

its streams. The investigation has been carried out between Volgograd and Astrakhan cities.

Key words: monitoring of water quality, Volgo-Akhtubinskaya water meadow

ОЗОНИРОВАНИЕ при обезжелезивании-деманганации **ПОДЗЕМНЫХ ВОД** В СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ

В статье приведены результаты экспериментальных исследований эффективности удаления растворенных форм железа и марганца из подземных вод посредством озонирования. Приведены результаты исследований по определению оптимальных доз озона для удаления железа и марганца в процессе водоподготовки для питьевых целей.

Введение

Эффективность процесса озонирования воды как технологического приема зависит не только от эффективности параметров его синтеза (затраты электроэнергии, стоимость и т.п.), но и во многом определяется эффективностью его перемешивания и растворения в обрабатываемой воде.

От того, насколько эффективно используется подаваемый в воду озон, во многом зависит требуемая производительность оборудования для его генерации – чем полнее (эффективнее) он смешивается и растворяется в обрабатываемой воде, тем меньше требуется его вырабатывать для решения поставленной технологической задачи. При этом, наибольшего внимания заслуживает конечная стадия смешивания озоновооздушной смеси с обрабатываемой водой – растворение озона.

Материалы и методы исследования

Поскольку озон встречается лишь в виде раствора в воздухе или кислороде, справедливо будет допустить, что при пропуске озоновооздушной смеси через воду он будет перераспределяться между двумя растворителями – воздухом (или кислородом) и водой. В таком случае эксперимен-

В.В. Дзюбо*,

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой водоснабжения и водоотведения, Томский государственный архитектурно-строительный университет

Л.И. Алферова,

аспирант кафедры водоснабжения и водоотведения, Томский государственный архитектурно-строительный университет



тально можно определить коэффициент распределения озона $K_r(T)$, под которым можно понимать отношение концентрации озона в воде C_w , мг/л, при фиксированной (данной) температуре и концентрации озона в озоновооздушной (газовой) смеси C_g , мг/л, при той же температуре и давлении:

$$K_{r(T)} = \frac{C_w}{C_g}$$

Исследованию процесса растворения озона в воде посвящены работы многих исследователей, которые установили основные параметры растворения озона в зависимости от температуры, давления и качества обрабатываемой воды. Следует заметить, что исследования проводились, как правило, на «чистой воде». Характерно, что озон лучше растворяется при более низких температурах воды, но при этом быстрее распадается при повы-

* Адрес для корреспонденции: dzv1956@mail.ru

шении температуры воды. Увеличение давления насыщения способствует его растворению (рис. 1).

По сравнению с кислородом озон обладает растворимостью примерно в 10 раз большей при данной температуре. Например, при температуре воды 20 °С, коэффициент $K_{r(T)}$ для кислорода равен 0,0333, в то время как для озона он лежит в пределах 0,21–0,38. Следовательно, в технологиях обработки воды, где необходимо озонирование и насыщение ее кислородом атмосферного воздуха, эффективность последнего приема значительно ниже и требует подачи большего количества кислородсодержащего агента, нежели озонсодержащего.

Анализ отечественных и зарубежных исследований в области озонирования воды показал, что степень насыщения воды озоном (теоретически возможные максимальные концентрации) зависит от соотношения количества подаваемой озоновоздушной смеси Q_{oz} , м³, и количества обрабатываемой воды Q_w , м³, концентрации озона в озоновоздушной смеси, коэффициента $K_{r(T)}$, который в свою очередь зависит от качества воды, ее температуры, давления насыщения и продолжительности насыщения.

Учитывая, что качественные характеристики природных подземных вод подвержены сезонным колебаниям [1], а также значи-

Ключевые слова:

озонирование,
доза озона,
удаление железа,
удаление марганца

тельно отличаются от «чистой» воды, фактически достигаемая концентрация озона в обрабатываемой воде всегда будет отличаться от теоретически возможной. Поэтому для реальных условий необходимо проведение детальных исследований с целью определения основных параметров процесса озонирования.

В соответствии с общим уравнением массопередачи газа в жидкость

$$-dG = k_1 f (C - C_0) dt,$$

где: G – количество передаваемого газа (озона);

k_1 – константа скорости процесса;

f – площадь поверхности пузырька газа;

C – объемная концентрация озона в газе;

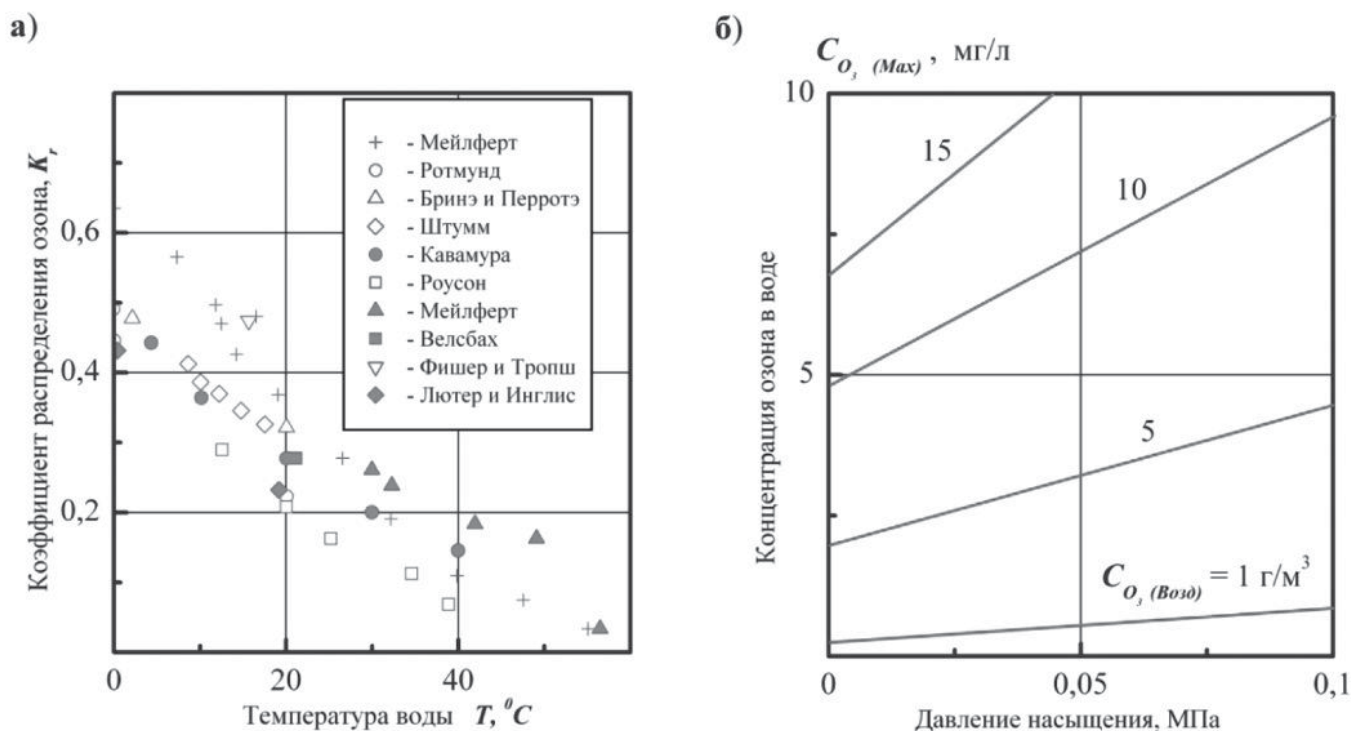
C_0 – концентрация озона в обрабатываемой воде;

t – время перехода озона из газовой смеси в воду.

следует, что количество адсорбированного озона прямо пропорционально поверхности и продолжительности контакта фаз вводимой озоновоздушной смеси и обрабатываемой воды.

Анализ данного уравнения применительно к барботажно-аэрационным камерам, как наиболее распространенным в практике водоподготовки, показывает, что массопередача озона в воду тем выше, чем большее количество газовых пузырьков находится в объеме аэрационной камеры и чем меньше их размер. Снижение степени диспергирования озоновоздушной смеси, подаваемой в контактную камеру, а, следовательно, и уве-

Рис. 1. Растворимость озона в воде в зависимости от температуры воды (а), максимальная степень насыщения (б) в зависимости от давления насыщения и концентрации озоновоздушной смеси при $T = 10$ °С. ↓



личение размеров образующихся газовых пузырьков, приводит к уменьшению поверхности контакта газовой смеси и обрабатываемой воды и к снижению количества передаваемого озона. Например, увеличение размера газовых пузырьков с 2 мм до 5 мм приводит к снижению их удельной поверхности (отношение площади поверхности пузырька к его объему) в 2,5 раза.

С другой стороны, стремление получить газовые пузырьки более мелкого размера неизбежно приводит к повышенным энергозатратам, т.к. требуется установка мелкопористых диффузоров, отличающихся повышенным сопротивлением, либо увеличение числа оборотов механических эмульгаторов. Решение задачи обеспечения максимальной эффективности процесса озонирования сводится к оптимизации процесса диспергирования вводимого озона и передачи его в обрабатываемую воду при заданном качестве воды, ее температуре и требуемой степени насыщения для достижения необходимой степени очистки воды.

Установлено [2], что в контактных камерах эффективность поглощения озона тем выше, чем выше степень диспергирования озоново-воздушной смеси и больше высота слоя воды в контактной камере, при этом наибольшая эффективность достигается при высоте слоя воды 4,3–6 м и диаметре газовых пузырьков 2 мм. Здесь же установлено, что указанная высота слоя воды необходима для того, чтобы при движении пузырьков газа данного размера весь содержащийся в них озон успел перейти в обрабатываемую воду.

Анализ исследований в области озонирования воды показал, что для достижения максимального эффекта озонирования в контактных камерах аэрационно-барботажного типа соблюдение указанных конструктивных размеров является необходимым. По всей видимости, для станций водоподготовки, на которых габаритные размеры сооружений водоподготовки соизмеримы с требуемой высотой контактных камер, соблюдение последней является оправданным. Для станций небольшой производительности, когда требуемая площадь контактной камеры несоизмеримо меньше ее строительной высоты, использование камер такого типа вряд ли является оправданным по конструктивным соображениям.

Для станций очистки подземных вод небольшой производительности разработана конструкция вихревого аэратора-дегазатора, предназначенного для удаления из подземных вод CO_2 , CH_4 , H_2S , а также насыщения обрабатываемой воды атмосферным кислородом или озоном, необходимыми в про-



цессе ее очистки [3]. Экспериментальные исследования работы вихревого аэратора-дегазатора позволили определить граничные условия, в пределах которых наблюдается устойчивая и эффективная его работа по дегазации и аэрации обрабатываемой воды. Для оценки массообменных характеристик вихревого аэратора-дегазатора при насыщении обрабатываемой воды озоном введено допущение, что характер массообмена между потоком обрабатываемой жидкости (сплошная среда) и потоком газовой смеси в виде потока пузырьков газа (диспергируемая среда) аналогичен массообмену между газовым потоком (сплошная среда) и потоком обрабатываемой воды в виде потока капель (диспергируемая среда). Сделав такое допущение и используя выражение для определения скорости передачи газа (озона), можно утверждать, что определяющей характеристикой процесса массообмена является величина размера капель, образующихся при диспергировании обрабатываемой воды в аэраторе-дегазаторе, при этом под величиной f в данном случае следует понимать площадь поверхности капли жидкости.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования (рис. 2) эффективности озонирования подземных вод в вихревом аэраторе-дегазаторе, работающем в пределах граничных условий, показали, что при соотношении Q_{O_2} / Q_w в пределах 6–15, когда расчетный размер образующихся капель обрабатываемой воды равен $d_k = 5–1,5$ мм, при озонировании подземных вод с $T = 5–10$ °С (температура подземных вод региона 1–8 °С [1]) и при подаче озоново-воздушной смеси с концентрациями

озона 2,4–15 г/м³, в обрабатываемой воде при установившемся режиме работы аэратора-дегазатора обеспечиваются концентрации озона 1,2–6 мг/л, что является вполне приемлемым для решения практических задач очистки подземных вод.

Проведенные исследования работы вихревого аэратора-дегазатора в различных режимах обработки подземных вод позволили сделать вывод о том, что подобные аппараты позволяют устойчиво и достаточно эффективно обеспечивать озонирование (перемешивание и растворение) подземных вод при атмосферном давлении. При этом требуемая производительность озонаторного оборудования, рассчитанная на станции водоподготовки небольшой производительности, не превышает 20 г О₃/ч.

Характерной особенностью подземных вод источников Западно-Сибирского региона являются повышенные концентрации железа и, реже, марганца. Широко применяемые безреагентные методы очистки подземных вод от соединений железа и марганца, заключающиеся в фильтровании через зернистые материалы с предварительной аэрацией воды, позволяют удалить избыточные концентрации железа при исходной величине до 20 мг/л и марганца в количестве не более

0,3 мг/л; при этом скорость фильтрования не должна превышать 5–6 м/ч.

Предварительная принудительная интенсивная аэрация воды позволяет существенно повысить скорость окисления растворенного двухвалентного железа в трехвалентное. Интенсификация первой стадии очистки подземных вод (аэрация или озонирование с целью окисления) позволяет вести процесс последующего фильтрования воды с повышенными скоростями без ущерба для качества получаемого фильтрата [4].

В подземных водах некоторых территориальных районов региона (в основном, заболоченные территории) наряду с высокими концентрациями железа и марганца отмечается повышенное содержание природных органических загрязнений – гуминовых веществ, обуславливающих цветность воды. Железо и марганец в таких водах частично находятся в виде комплексных органических соединений, которые очень трудно или практически не удаляются безреагентными методами очистки воды. В некоторых территориальных районах региона (северо-западная часть Томской обл., Тюменская обл., Ханты-Мансийский АО) встречаются подземные воды, где присутствуют нефтепродукты, фенолы, азотистые соединения и др. Для очистки таких вод необходимо применять комплексные методы обработки, включающие методы интенсивного окисления (озонирования) загрязнений и обеспечивающие их очистку как от природных, так и от антропогенных органических и неорганических загрязнений.

Экспериментальные исследования проводились в лабораторных и промышленных условиях, при этом для аэрации подземных вод использовался воздух и озон, а для фильтрования использовались напорные фильтры, загруженные альбитофиром. В процессе исследований изменялось время аэрирования и озонирования (контакта), дозы озона от 0 до 6 мг/л и скорость фильтрования от 5 до 16 м/ч. Поскольку исследования проводились в разных территориальных районах региона и в разное время года, дополнительно изучалось влияние температуры и pH обрабатываемых подземных вод на процесс озонирования.

Установлено, что при озонировании воды эффективность удаления железа в первую очередь зависит от дозы озона, при этом чем выше доза озона, тем меньше остаточная концентрация железа в очищенной воде (рис. 3). Требуемое качество очищенной воды во многих случаях достигалось даже при небольших дозах озона, а при дозах озона 1,5 мг/л и более достигалось достаточ-

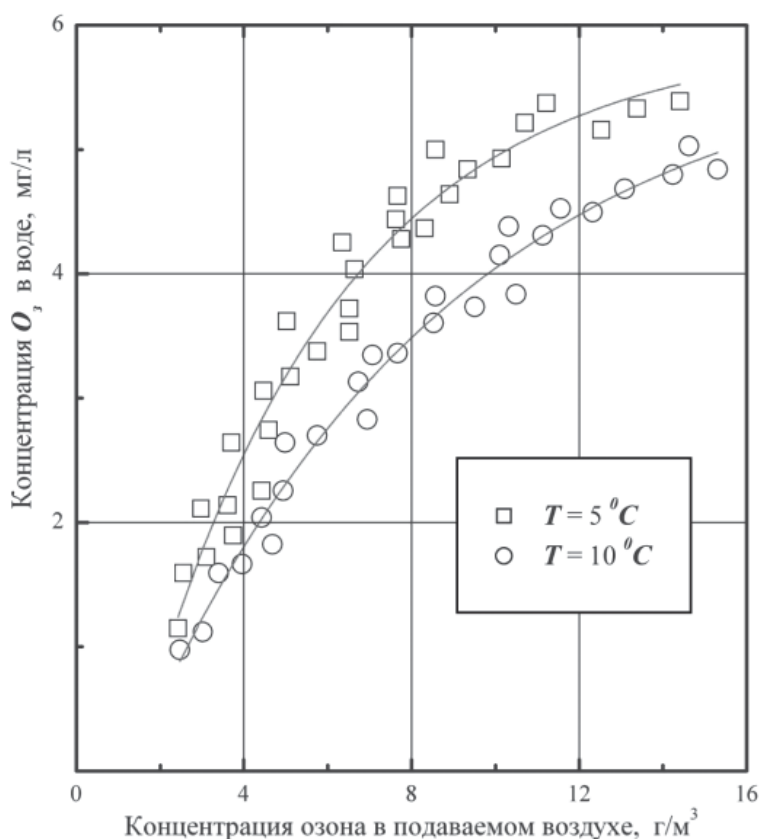


Рис. 2. Насыщение воды озонem в вихревom аэраторе-дегазаторе ($Q_g / Q_w = 10$).

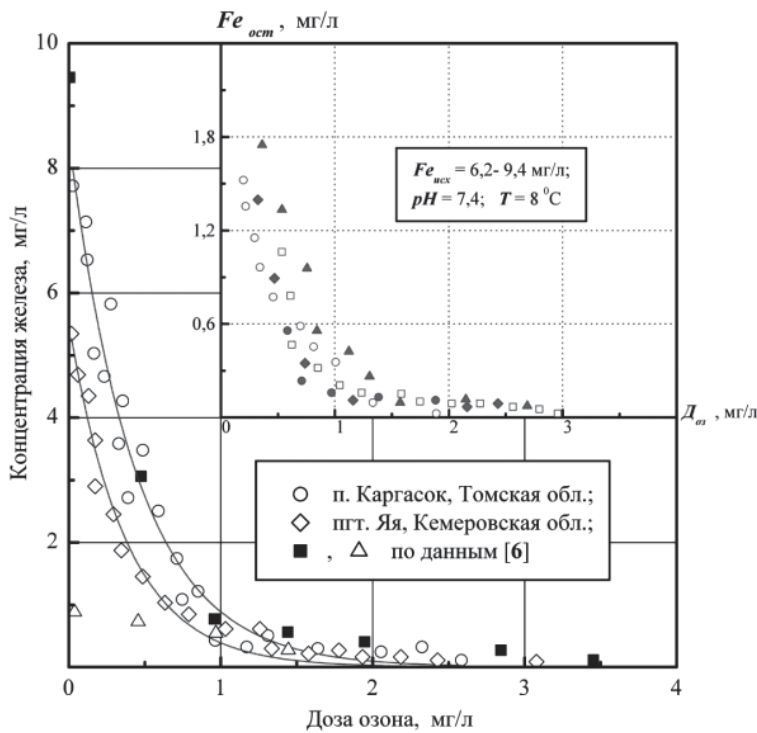


Рис. 3. Остаточное содержание железа при озонировании (одноступенчатое фильтрование на альбитофире: $H_3 = 1,2$ м; $v_\phi = 10-12$ м/ч; $d_{э\kappa\text{в}} = 1,6-1,8$ мм).

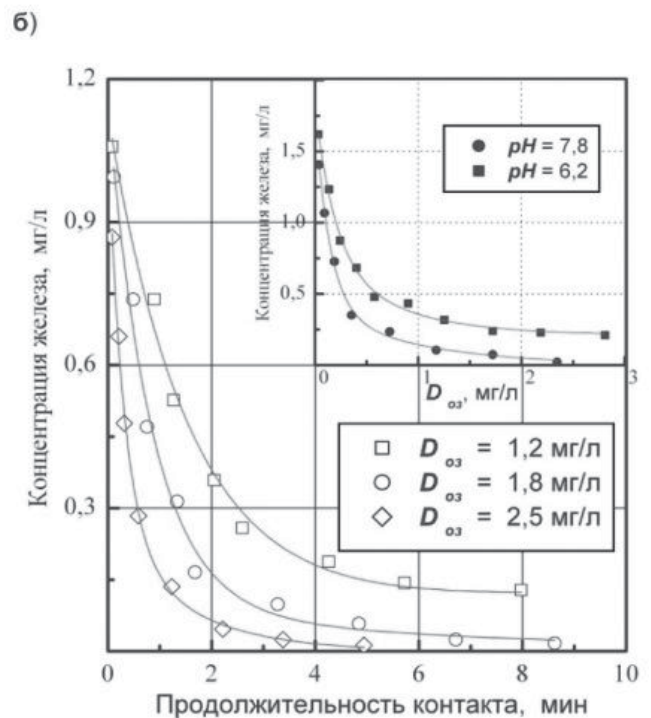
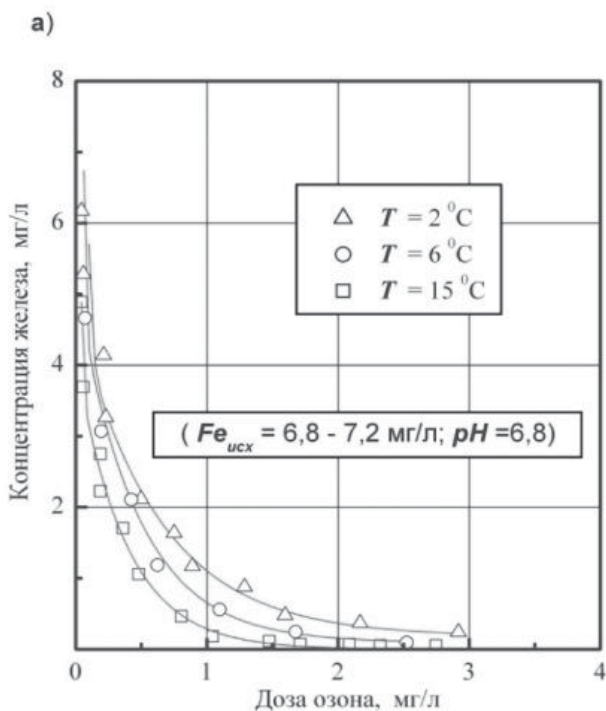
но глубокое (в отдельных случаях полное) обезжелезивание подземных вод.

На глубину очистки воды от железа также влияет продолжительность озонирования, точнее время контакта воды с озоном, температура воды и величина pH (рис. 4).

Анализ полученных результатов показал, что влияние температуры на эффективность удаления железа при озонировании осо-

бенно сказывается при дозах озона до 1,5–1,8 мг/л, при высоких дозах озона влияние температуры воды незначительно. Более существенно влияние продолжительности контакта различных доз озона с обрабатываемой водой (рис. 4, б). Так, в исследованном интервале продолжительности контакта от 2 до 8 мин и дозы озона от 2,5 до 1,2 мг/л эффективность удаления железа составляет 86,4–99,8 %, соответственно. Следует отметить, что требуемое удаление железа озонированием при исходных его концентрациях не более 3–3,5 мг/л достигается в исследованном интервале доз озона при продолжительности контакта 0,5–2,5 мин, что свидетельствует о высокой окислительной способности озона по отношению к железу. Проведенные исследования и полученные результаты показали, что железо удаляется практически во всех случаях, зачастую при использовании различных приемов аэрации с последующим фильтрованием. После фильтра, загруженного альбитофиром, содержание железа уменьшается до необходимого уровня. Что же касается марганца, то требуемая эффективность его удаления достигалась не во всех случаях. Это объясняется, по всей видимости, тем, что в воде содержатся устойчивые соединения марганца, которые не окисляются кислородом атмосферного воздуха.

Рис. 4. Влияние температуры воды (а), продолжительности контакта и величины pH (б) на эффективность удаления железа озонированием (одноступенчатое фильтрование на альбитофире: $H_3 = 1,2$ м; $v_\phi = 10-12$ м/ч; $d_{э\kappa\text{в}} = 1,6-1,8$ мм). ↓





Для эффективного удаления марганца из воды в процессе ее очистки необходимо создать условия, при которых марганец переходит в нерастворенную форму и может выделяться из воды. Суть этих условий сводится, в основном, к следующему:

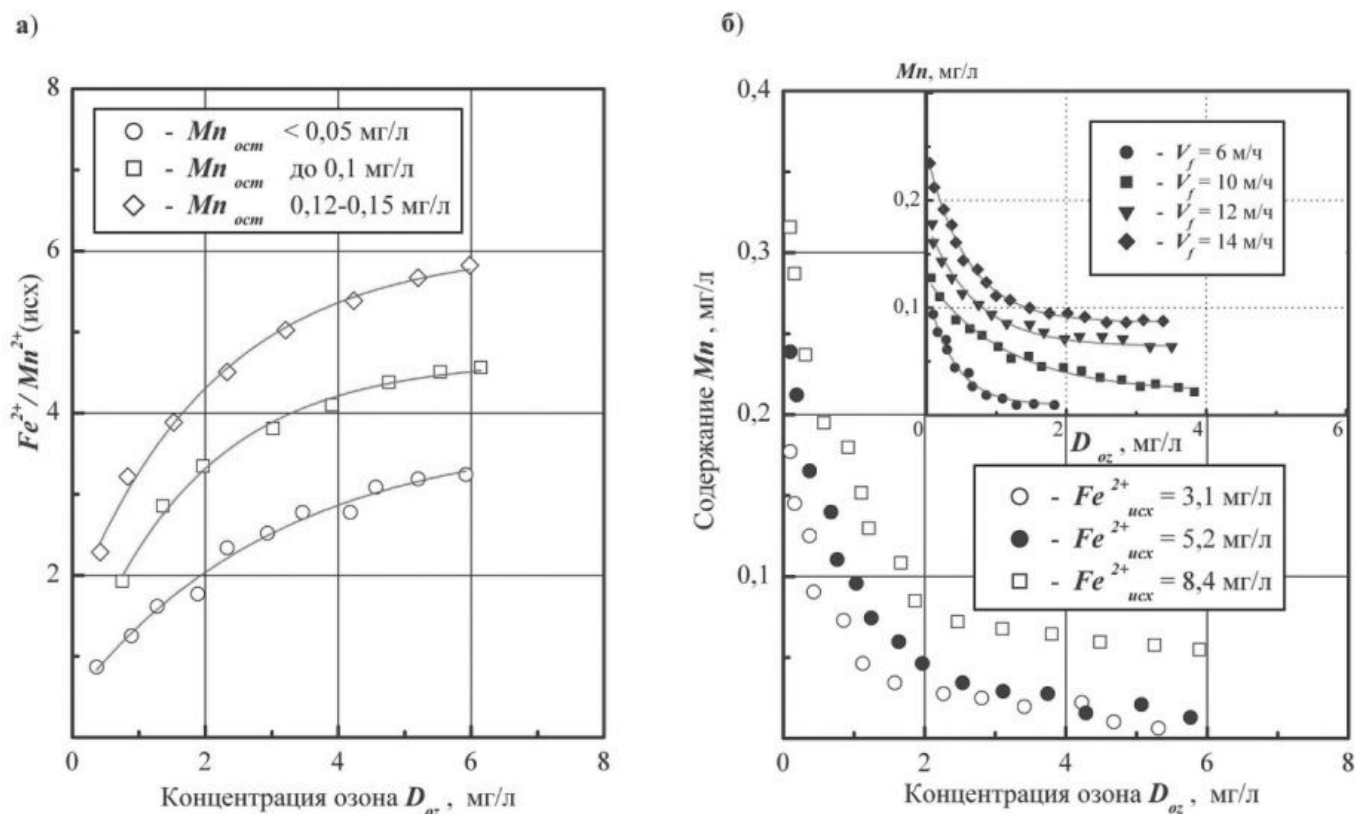
- повышение значения pH воды при недостаточном окислительно-восстановительном потенциале в случае использования слабых окислителей;
 - увеличение окислительно-восстановительного потенциала среды применением сильных окислителей без корректировки значения pH воды;
 - совместное применение более сильного окислителя и повышение значения pH воды.
- В процессе исследований изучалась возможность удаления марганца с использованием в технологии очистки подземных вод

метода предварительной интенсивной (глубокой) аэрации воды с целью корректировки величины pH путем удаления свободной углекислоты. Полученные результаты исследований методов аэрации-дегазации воды [5] позволили предположить целесообразность данного метода. Кроме этого, определялись эффективные дозы озона при извлечении марганца из воды, в которой он содержался в различных соотношениях с растворенным Fe^{2+} .

Экспериментальные исследования показали, что марганец достаточно легко удаляется озонированием невысокими дозами с последующим фильтрованием, если его концентрации не превышают 0,3 мг/л (рис. 5) практически при любых концентрациях растворенного Fe^{2+} . В данном случае достаточно важным становится вопрос об эффективном использовании растворенного в воде озона, поскольку при высоких концентрациях железа значительная доля озона расходуется, в первую очередь, на его окисление и поэтому для достижения требуемой степени очистки воды от марганца требуются повышенные концентрации озона.

Проведенные исследования в различных территориальных районах региона, где

Рис. 5. Удаление Mn озонированием при различных исходных соотношениях Fe^{2+}/Mn^{2+} (а) концентрации Fe^{2+} и скорости фильтрования (б) (фильтрование на альбитофире: $v_f = 6-14$ м/ч; $H_3 = 1,2$ м; $d_{э\kappa\beta} = 1,7-1,8$ мм; $T = 6^\circ C$). ↓



качественный состав подземных вод различия, показали, что эффективность удаления марганца из воды разная. К аналогичному выводу пришли авторы [6], выполнившие исследования на различных подземных водоисточниках.

При очистке подземных вод (г. Рубцовск, Алтайский край, пгт. Яя, Кемеровская обл.) показали (рис. 5), что доза озона, необходимая для удаления марганца до требуемых норм, составляла 2,1–2,8 мг/л. При дозах озона 4–6 мг/л и последующем фильтровании со скоростью не выше 12 м/ч остаточная концентрация марганца уменьшалась до «следовой» величины.

Исследования на подземных водах (п. Парабель, п. Ср. Васюган, Томская обл.) показали, что при содержании марганца в воде в небольших концентрациях оптимальные значения доз озона лежали в пределах 1,0–2,2 мг/л. Увеличение дозы озона с целью получения более глубокого извлечения марганца приводило к обратному эффекту – остаточное содержание марганца в очищенной воде возрастало (рис. 6), что объясняется, по всей видимости, переходом его из нерастворимой формы в растворимую, когда он не задерживается при фильтровании, а очищенная вода при этом приобретает достаточно устойчивый красноватый оттенок. Выполненные исследования по аэрации-дегазации подземных вод, а также результаты исследований по очистке подземных вод с использованием озонирования позволили сделать вывод о том, что озонирование, как технологический прием комплексного и эффективного удаления основных загрязнений, содержащихся в подземных водах, а также растворенных газов, влияющих на технологию очистки подземных вод, должно сочетаться в технологических схемах водоподготовки с операциями удаления газов, предварительного окисления (аэрацией) и извлечения (частичного или полного) загрязнений (фильтрованием). При этом озонирование, как интенсивный метод окисления целесообразен на заключительной стадии очистки в технологической схеме. Как показали проведенные исследования, в определенных условиях растворенное в воде железо (Fe^{2+}) оказывает конкурирующее действие при озонировании в отношении растворенного марганца (Mn^{2+}), который при этом полностью не окисляется и, как следствие, полностью не извлекается из воды при последующем фильтровании.

В связи с этим должны поэтапно решаться следующие задачи в зависимости от качественного состава подземных вод.

1. В зависимости от состава и концентрации,

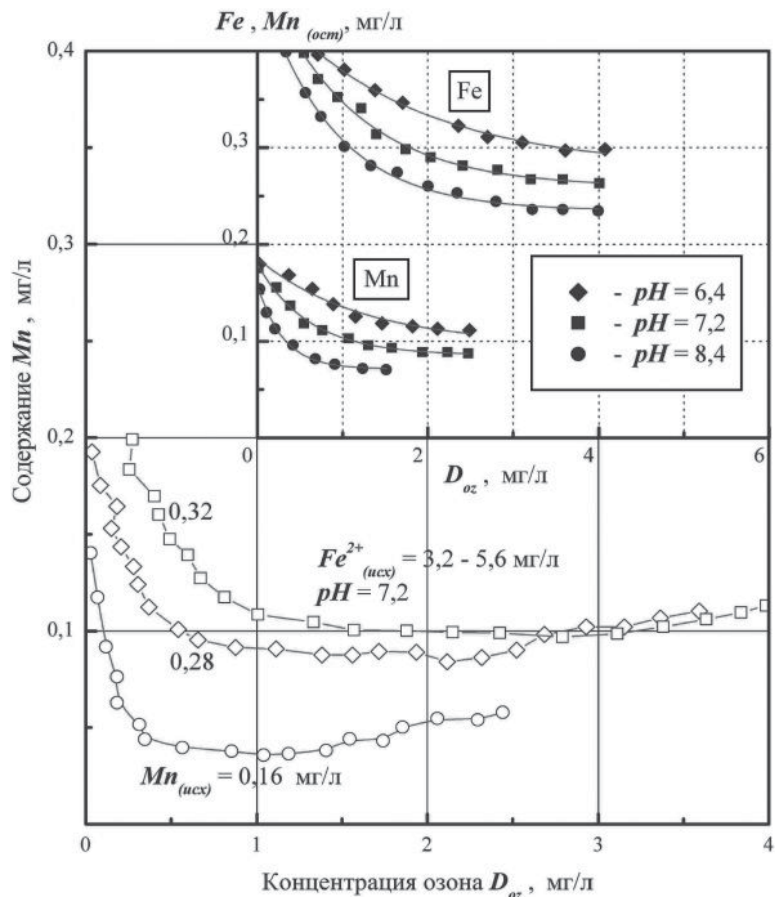


Рис. 6. Влияние pH воды на степень удаления Fe и Mn при озонировании (на примере подземных вод п. Парабель, п. Ср. Васюган, Томская обл.; одноступенчатое фильтрование на альбитофире: $H_3 = 1,2$ м; $d_{эква} = 1,6–1,8$ мм; $v_{\phi} = 12$ м/ч).

растворенных в воде газов исходная вода должна подвергаться: аэрации – усиленной аэрации – глубокой аэрации, в результате которой решаются следующие задачи (по степени важности):

- ◆ удаление взрывоопасного метана (в случае его наличия в воде) с целью создания безопасных условий эксплуатации станций водочистки;
 - ◆ удаление свободного диоксида углерода, которое приводит к повышению величины pH и способствует увеличению скорости окисления основных загрязнителей – Fe^{2+} и Mn^{2+} ;
 - ◆ частичное или полное удаление из воды сероводорода;
 - ◆ насыщение воды необходимым количеством кислорода для окисления Fe^{2+} и Mn^{2+} с целью перевода их в нерастворимые формы;
2. Выделение окисленных загрязнений в виде нерастворимых соединений фильтрованием. В результате данной технологической операции в воде могут оставаться недоокисленные или неокисленные методами аэрации загрязнения, требующие более сильных окислителей.

3. Озонирование предварительно очищенной воды небольшими (оптимальными) дозами с целью доокисления (окисления) оставшихся в воде загрязнений и перевод их в нерастворимую (выделяемую) форму);
4. Дополнительное фильтрование воды для окончательного выделения остаточных загрязнений в нерастворимой форме.

Заключение

Исследованиями установлено, что озонирование в сочетании с фильтрованием является эффективным методом глубокой очистки подземных вод для целей питьевого водоснабжения в Западно-Сибирском регионе. Аппараты вихревого типа позволяют устойчиво и достаточно эффективно обеспечивать озонирование (перемешивание и растворение) подземных вод при атмосферном давлении; при этом требуемая производительность озонаторного оборудования, рассчитанная на станции водоподготовки небольшой производительности, не превышает 20 г О₃/ч.

Проведенные исследования по озонированию подземных вод в вихревых аэраторах-дегазаторах показали, что при соотношении Q_{oz} / Q_w в пределах 6–15 при озонировании подземных вод с $T = 5–10$ в обрабатываемой воде и при установившемся режиме работы аэраторов-дегазаторов, обеспечиваются концентрации озона 1,2–6 мг/л, что является вполне приемлемым для решения практических задач очистки подземных вод.

Литература

1. Алексеев М.И. Формирование состава подземных вод Западно-Сибирского региона и особенности их использования для питьевого водоснабжения / М.И. Алексеев, В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Вестник Томского гос. арх.-стр. ун-та. Томск: ТГАСУ. 1999. № 1. С. 183–199.
2. Бо Д. Практика озонирования в обработке питьевых вод / Д. Бо, Г.Н. Герасимов // Водоснабжение и санитарная техника. 2000. № 1. С. 26–29.
3. Дзюбо В.В. Аэрация-дегазация подземных вод в процессе очистки / В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. № 6. С. 21–25.
4. Дзюбо В.В. Изучение кинетических параметров процесса аэрации-дегазации подземных вод / В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Вестник Томского гос. арх. – стр. ун-та. Томск: ТГАСУ. 2002. № 1 (6). С. 171–181.
5. Дзюбо В.В. Исследование возможности и эффективности озонирования подземных вод Западной Сибири для питьевого водоснабжения / В.В. Дзюбо, Л.И. Алферова // Известия Вузов. Строительство. 1997. № 6. С. 85–89.
6. Драгинский В.Л. Очистка подземных вод от соединений железа, марганца и органических загрязнений / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. 1997. № 12. С. 16–19.



V.V. Dzyubo, L.I. Alferova

UNDERGROUND WATER OZONIZATION WHILE IRON AND MANGANESE REMOVAL IN SIBERIAN REGION

Experimental results for iron and manganese removal efficiency from underground waters by ozonization are given. Ozone optimum dose has been

determined for iron and manganese removal in the process of drinking water treatment.

Key words: ozonization, ozone dose, iron removal, manganese removal



ОПРЕДЕЛЕНИЕ эффективности ТОНКОСЛОЙНЫХ ОТСТОЙНИКОВ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ

В данной работе рассмотрено турбулентное движение жидкости с дисперсной фазой в каналах тонкослойных отстойников. Рассматривается подход, при котором турбулентное осаждение тонкодисперсной фазы представляется как разновидность диффузионного процесса. С использованием уравнения из теории массопередачи и турбулентного пограничного слоя получены выражения коэффициентов скорости переноса частиц. Представлены результаты расчетов эффективности турбулентной сепарации с использованием моделей идеального смешения и вытеснения.

Введение

Факторами, существенно ограничивающими эффективность процесса осаждения дисперсных частиц в полых отстойниках, являются большая высота зоны осаждения и различные гидродинамические неоднородности, вызванные разностями температур, плотностей, полей концентраций, неравномерностями подачи жидкости и другими факторами. Для уменьшения влияния этих факторов в полых отстойниках устанавливают горизонтальные или наклонные перегородки, пластины или трубы, которые повышают эффективность процесса (рис. 1). В полученных таким образом тонкослойных отстойниках процесс отстаивания происходит в объеме, разделенном на параллельные слои или каналы. Эффективность сепарации дисперсной фазы в таких отстойниках повышается в несколько раз [1, 2]. На рис. 2 показан вид тонкослойного отстойника конструкции Инженерно-внедренческого центра «Инжехим» (г. Казань). Такие отстойники внедрены на ряде предприятий нефтегазохи-

мического комплекса и показали высокую эффективность очистки различных жидкостей от дисперсной фазы [3, 4].

Материалы и методы исследования

Рассмотрим два режима движения жидкости между пластинами: ламинарный и турбулентный.

Ламинарный режим движения жидкости в тонкослойном отстойнике характеризуется критерием Рейнольдса, где в качестве характерного размера используется расстояние между пластинами [1, 2] $Re_H = W_{жс} H / \nu_{жс} < 500$, где $\nu_{жс}$ – коэффициент кинематической вязкости жидкости, м²/с, $W_{жс}$ – средняя скорость жидкости, м/с. Учитывая, что для каналов (рис. 1) используется эквивалентный диаметр $d_э = 2H$, для турбулентного режима имеем $Re_э = W_{жс} d_э / \nu_{жс} > 1000$.

При проектировании тонкослойных отстойников рекомендуется проводить процесс в ламинарном режиме. Однако при модернизации действующих в промышленности отстойников приходится решать задачи, когда расход жидкости и размеры отстойника заданы. При этом, часто $Re_H > 500$, т.е. режим турбулентный. Кроме этого, для обеспечения равномерного профиля скорости потока перед входом в тонкослойные элементы устанавливаются проницаемые поперечные перегородки (например, перфорированные, сетчатые и др.). Эти перегородки могут служить дополнительными источниками турбулентности.

Гидродинамика взвешенных частиц в турбулентной среде отличается гораздо большей

А.Г. Лаптев*,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология воды и топлива на ТЭС и АЭС», Казанский государственный энергетический университет

М.М. Башаров,
соискатель кафедры «Технология воды и топлива на ТЭС и АЭС», Казанский государственный энергетический университет

* Адрес для корреспонденции: info@ingehim.ru

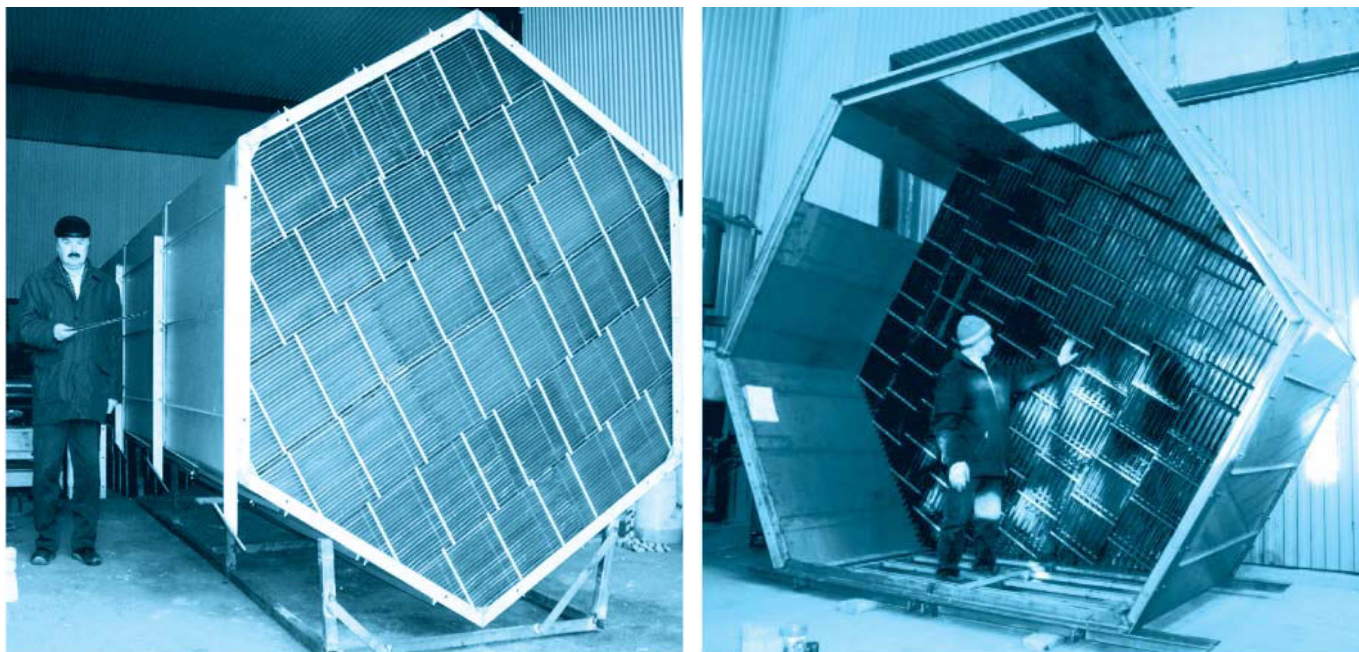


Рис. 1. Расположение сепарирующих тонкослойных элементов.

сложностью и интенсивностью, чем в ламинарной. Это обусловлено тем, что частицы реагируют на беспорядочные турбулентные пульсации среды и совершают под их влиянием пульсационные (колебательные) движения относительно несущих их молекул и беспорядочные перемещения вместе с молекулами среды.

Для объяснения механизма и расчёта скорости этого вида осаждения, называемого тур-

булентно-инерционным, предложен ряд теоретических моделей [3-10]. В зависимости от принятого основного механизма различают: свободно-инерционные модели, в основу которых положена концепция свободного инерционного выброса частиц из пристенных турбулентных вихрей; конвективно-инерционные, которые связывают процесс осаждения с инерционными эффектами при вторжении крупномасштабных вихрей в пограничный слой; подъёмно-миграционные, связывающие осаждение с их подъёмной миграцией и инертностью; эффективно-диффузионные, исходящие из предположения, что в пристеночной области коэффициент турбулентной диффузии частиц выше коэффициента турбулентной диффузии несущей среды за счёт инертности и другие, менее чётко выраженные модели.

Результаты, полученные с использованием перечисленных выше теоретических моделей, часто противоречивы и не позволяют достоверно оценить скорость или интенсивность турбулентного осаждения частиц [5, 8].

Ключ к пониманию механизма и расчёту скорости турбулентно инерционного осаждения даёт явление поперечной миграции частиц к поверхности канала [3-10]. Физическая основа появления миграции частиц в сторону стенки заключается в следующем: мелкая, легко увлекаемая средой частица в ходе движения среды совершает идентичное движение практически с тем же ускорением α_i , что и среда. Если масса частицы равна $m_{\text{ч}}$, то это означает, что частица обладает инерционной силой, равной $F_i = m_{\text{ч}}\alpha_i$.

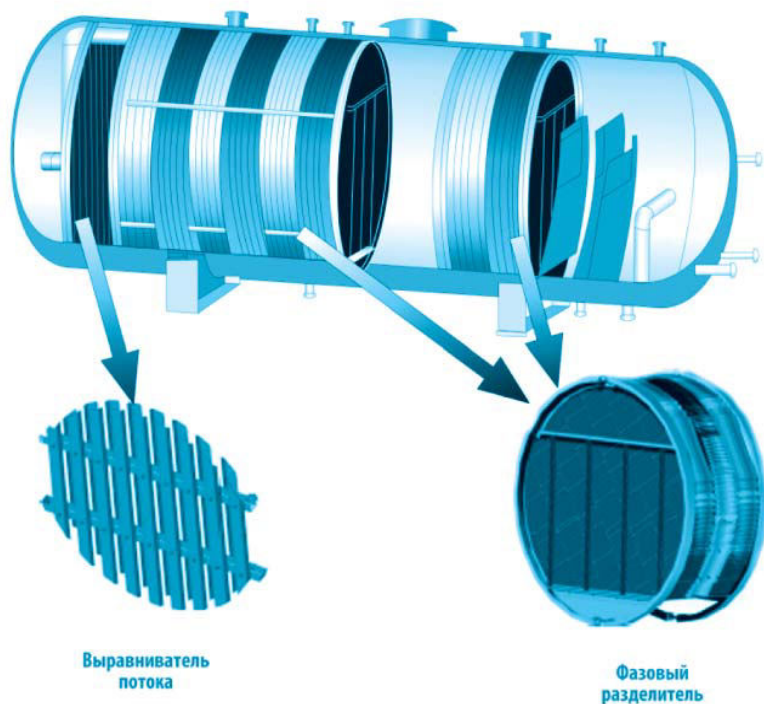


Рис. 2. Общий вид тонкослойного отстойника.

В результате весь спектр осаждающихся частиц можно разделить на три основные группы [4, 5, 8]:

I группа – частицы, полностью увлекаемые турбулентными пульсациями среды. Их диаметр должен удовлетворять условию

$$d_{\text{ч}} < 0,3 \sqrt{\frac{\mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} f}} = 0,134 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}} \quad (1)$$

II группа – частицы, обладающие некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями:

$$0,134 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}} < d_{\text{ч}} < 13,4 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}} \quad (2)$$

III группа – частицы, не увлекаемые турбулентными пульсациями среды; должна удовлетворять условию

$$d_{\text{ч}} > 30 \sqrt{\frac{\mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} f}} = 13,4 \sqrt{\frac{R \mu_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}} u_*}} \quad (3)$$

где $d_{\text{ч}}$ – диаметр частицы, м; $\rho_{\text{ч}}$ – плотность частицы, кг/м³; $\mu_{\text{ж}}$ – динамическая вязкость среды, Па·с; u_* – динамическая скорость на стенке, м/с; f – частота турбулентных пульсаций среды, с.

Следует отметить, что динамическую скорость u_* (коэффициент трения C_f) в выражениях (1)–(3) необходимо вычислять с учетом шероховатости поверхности сепарирующих пластин, вызванную осевшими дисперсными частицами. Для этого можно использовать известные полуэмпирические зависимости и диаграммы. Наличие в жидкости твердых частиц и капель также вызывает повышение гидравлического сопротивления канала. Для этого используется известная зависимость $\xi_d = \xi(1 + 2,5C)$, где ξ_d и ξ коэффициенты сопротивления с учетом дисперсной фазы и для гомогенной жидкости, соответственно; C – концентрация дисперсной фазы в канале, кг/кг.

Из выражений (1)–(3) следует, что частица, взвешенная в турбулентном потоке, тем точнее следует за пульсациями среды, чем меньше её радиус и плотность, чем больше вязкость среды и ниже частота её пульсаций. Каждая группа частиц характеризуется действием на них определённых сил и факторов и, тем самым, определённым поведением в турбулентном потоке.

Принцип действия любого аппарата основан на использовании одного или нескольких механизмов осаждения из потока дисперсных частиц. Влияние каждого из механизмов на общую эффективность сепарации зависит от размеров и плотности частиц, физических свойств среды и условий протекания процесса. При одновременном действии нескольких механизмов общая

эффективность определяется по правилу аддитивности

$$\eta_{\Sigma} = 1 - \prod_i (1 - \eta_i) \quad (4)$$

где η_i – эффективность сепарации за счет i -го механизма.

Сепарация дисперсной фазы на пластины тонкослойного отстойника может происходить в результате диффузионного, гравитационного, инерционного и турбулентного осаждения.

Ниже рассмотрена математическая модель, которая учитывает диффузионный и турбулентный механизмы.

Используем известный подход, когда турбулентное осаждение тонкодисперсной фазы рассматривается как разновидность диффузионного процесса с использованием обычных уравнений из теории массопередачи.

Запишем удельный поток частиц, используя аналог первого закона Фика

$$j = -(D_d + D_{\text{бр}}) \frac{dc}{dy} \quad (5)$$

где y – поперечная координата, м; D_d – коэффициент турбулентной диффузии частиц, м²/с; $D_{\text{бр}}$ – коэффициент броуновской диффузии, м²/с.

Коэффициент турбулентной диффузии частиц можно определить по выражению [5]

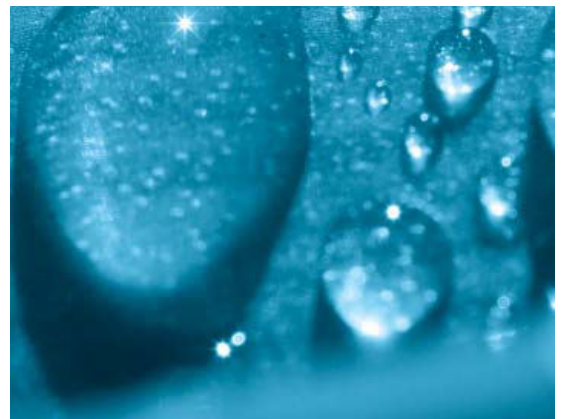
$$D_d = \frac{D_T}{1 + \omega_E \tau_p} \quad (6)$$

где τ_p – время релаксации частицы, с; ω_E – частота энергоёмких пульсаций, с⁻¹; D_T – коэффициент турбулентной диффузии потока, м²/с. Обычно с небольшой погрешностью допускают $D_T \approx \nu_T$, где ν_T – коэффициент турбулентной вязкости, м²/с.

В выражении (6)

$$\omega_E = \frac{u_*}{0,1R}, \quad \tau_p = \frac{\rho_{\text{ч}} d_{\text{ч}}^2}{18 \mu_{\text{ж}}} \quad (7)$$

где R – радиус канала, $R = H / 2$, H – расстояние между пластинами, м.



В литературе известны различные модели турбулентности и функции для коэффициента $v_T(y)$ [5, 7, 11, 12].

Для определения коэффициентов переноса частиц β_d рассмотрим наиболее известные модели турбулентного пограничного слоя.

Модель Прандтля. Двухслойная модель Прандтля предлагает молекулярный перенос в вязком подслое и турбулентный за его пределами. В вязком подслое $v_T = 0$, а при $y > \delta_1$ $v_T = \chi u_* y$, где $\chi = 0,4$ – константа Прандтля. Тогда сопротивление переносу мелкодисперсной фазы в пристенном слое запишем в виде

$$\frac{1}{\beta_d} = \frac{\Delta c}{j} = \int_0^{\delta} \frac{j^* dy}{D_{бр} + D_d} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{D_{бр}} + \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_d} \quad (8)$$

где j^* – безразмерная плотность потока частиц; δ_1 – толщина вязкого подслоя, м; δ – толщина турбулентного пограничного слоя, м.

После интегрирования (8) получено

$$\beta_d = \frac{u_*}{(1 + \omega_E \tau_p) \left[R_1 Sc_{бр} + \frac{1}{\chi} \ln(R_\delta / R_1) \right]} \quad (9)$$

где $R_1 = u_* \delta_1 / \nu_{жс}$ – безразмерная толщина вязкого подслоя (в модели Прандтля $R_1 = 11,6$) $R_1 = u_* \delta / \nu_{жс}$ – безразмерная толщина турбулентного пограничного слоя; $Sc_{бр} = \nu_{жс} / D_{бр}$ – число Шмидта для частиц.

Безразмерная толщина вязкого подслоя R_1 на шероховатой поверхности будет отличаться от $R_1 = 11,6$ на гладкой пластине. Для пограничного слоя с различными возмущениями (шероховатость, двухфазность и т.п.) получено [4]

$$R_{1m} = 11,6 \sqrt{\frac{C_{f0}}{C_{fm}}} \quad (10)$$

где C_{f0}, C_{fm} – коэффициенты трения для гладкой пластины и шероховатой, соответственно.

Модель Кармана. В трехслойной модели Кармана функции турбулентного обмена имеют вид:

- в вязком подслое при $y^+ < 5$, $v_T = 0$;
- в переходной области при $5 \leq y^+ \leq 30$, $v_T = u_* y / 5 - \nu$;
- в турбулентной области при $y^+ > 30$, $v_T = \chi u_* y - \nu$,

где $y^+ = u_* y / \nu_{жс}$ – безразмерная координата. Допуская, что при $y^+ > 5$ (т.е. за пределами вязкого подслоя) $D_T \gg \nu_{жс}$ запишем сопротивление переносу частиц

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{D_{бр}} + \int_{\delta_1}^{\delta_2} \frac{dy}{D_d} + \int_{\delta_2}^{\delta} \frac{dy}{D_d} \quad (11)$$

где $\delta_1 = 5 \nu_{жс} / u_*$; $\delta_2 = 30 \nu_{жс} / u_*$.

После интегрирования (11) получено

$$\beta_d = \frac{u_*}{5(1 + \omega_E \tau_p) [Sc_{бр} + \ln 6 + 0,5 \ln(R_\delta / 30)]} \quad (12)$$

Результаты и их обсуждение

Расчеты по полученным уравнениям β_d (9) и (12) дают результаты, которые различаются лишь на несколько процентов.

Как известно, одна из концепций свободного инерционного движения частиц из турбулентного потока к стенке сводится к утверждению, что в пристеночной области турбулентного потока имеет место инерционный выброс частиц из несущих турбулентных вихрей в направлении стенки. Вблизи вязкого подслоя происходит затухание турбулентности (по модели Ландау-Левича и в вязком подслое происходит постепенное затухание турбулентности), а взвешенные частицы в силу инерции продолжает свой путь через вязкий подслой вплоть до стенки. Кроме этого, при движении турбулентного потока с дисперсной фазой за счет осаждения частиц на поверхности канала образуется шероховатость, выступы которой могут превышать толщину вязкого подслоя. На основании отмеченных выше факторов можно рассматривать перенос только в турбулентной области, пренебрегая переносом в вязком подслое. Тогда

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_d} \quad (13)$$

С использованием модели Кармана получено

$$\beta_d = \frac{u_*}{(1 - \omega_E \tau_p) [5 \ln 6 + 2,5 \ln(R_\delta / 30)]} \quad (14)$$

Концентрация частиц в потоке жидкости учитывается за счет динамической скорости (коэффициента трения) и шероховатости поверхности, вызванной осевшей дисперсной фазой:

$$u_* = W_{ж} \sqrt{(1 + 2,5C) C_{fm}} / 2 \quad (15)$$

где \tilde{N} – средняя концентрация дисперсной фазы в канале, кг/кг; C_{fm} – коэффициент трения шероховатой пластины [12].

Средняя толщина турбулентного пограничного слоя на пластине [12]

$$\delta = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{0,37x}{Re_x^{0,2}} = \frac{0,205L}{Re_L^{0,2}} \quad (16)$$

где $Re_x = W_{ж} x / \nu_{жс}$; $Re_L = W_{ж} L / \nu_{жс}$ – числа Рейнольдса; L – длина пластин, м.

В качестве примера рассмотрим осаждение кварцевого песка ($\rho_q = 2650$ кг/м³) и свинцо-

вого блеска ($\rho_{\text{ч}} = 7560 \text{ кг/м}^3$) с концентрацией $C = 0,2 \text{ кг/кг}$ в тонкослойном отстойнике ($H = 0,02 \text{ м}$, $d_3 = 0,04 \text{ м}$) в воде ($t = 40^\circ \text{С}$) ($\rho_{\text{ж}} = 998 \text{ кг/м}^3$, $\mu_{\text{ж}} = 0,656 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$). Скорость воды $W_{\text{ж}} = 0,039 \text{ м/с}$; $Re_3 = 2400$.

Для гладкого канала $C_f = \xi/4 = 0,079 Re_3^{-0,25}$, ξ – коэффициент сопротивления по Никурадзе. Получим $C_f = 0,01$. С учетом шероховатости стенок канала при $d_3/k \approx 100$, где k – высота выступов шероховатости, имеем $C_f = 0,022$ [12]. С учетом концентрации дисперсной фазы $C_{fd} = C_f(1 + 2,5C) = 0,033$ получим значение динамической скорости $u_* = 0,005 \text{ м/с}$. По выражению (1) для кварцевого песка получим $d_u < 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ и свинцового блеска $d_u < 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. По (3), соответственно, $d_u > 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и $d_u > 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Т.е. частицы с диаметром $d_u < 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и $d_u < 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ полностью увлекаются турбулентными пульсациями среды, а при $d_u > 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и $d_u > 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ не увлекаются.

При $W_{\text{ж}} = 0,039 \text{ м/с}$, $L = 1 \text{ м}$ по (16) получаем $\delta = 0,022 \text{ м}$. Учитывая, что расстояние между пластинами $H = 0,02 \text{ м}$, за толщину пограничного слоя можно принять $\delta = H/2$ (без учета входного участка).

Из выражения (14) следует слабая зависимость β_d от размера частиц, которые полностью увлекаются турбулентными пульсациями среды (I группа частиц). Для частиц II группы, обладающей некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями, зависимость β_d от диаметра частиц d более значительная (рис. 3).

Частицы III группы, не увлекаемые турбулентными пульсациями, осаждаются за счет сил тяжести и в этом случае расчет отстойника не представляет трудностей.

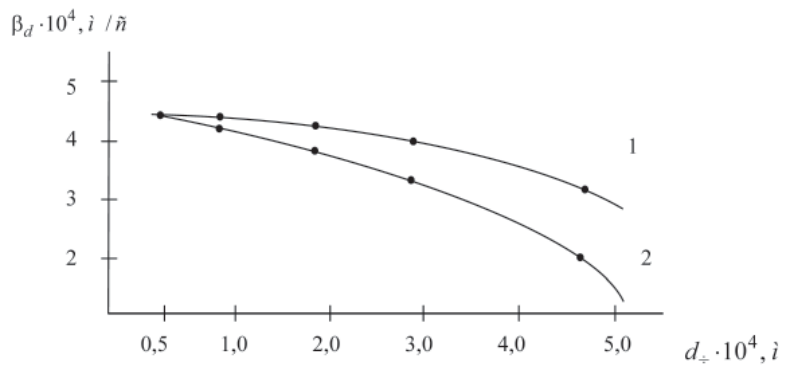


Рис. 3. Зависимость коэффициента переноса от диаметра частиц $\mu_{\text{ж}} = 0,656 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $u_* = 0,005 \text{ м/с}$; $\delta = 0,01 \text{ м}$. 1 – $\rho_{\text{ч}} = 2650 \text{ кг/м}^3$; 2 – $\rho_{\text{ч}} = 7560 \text{ кг/м}^3$. Расчет по уравнению (14).

Имея уравнения для расчета β_d можно записать известные выражения для эффективности проводимого процесса (КПД).

Эффективность процесса разделения по модели идеального вытеснения

$$\eta = 1 - \exp(-N), \quad (17)$$

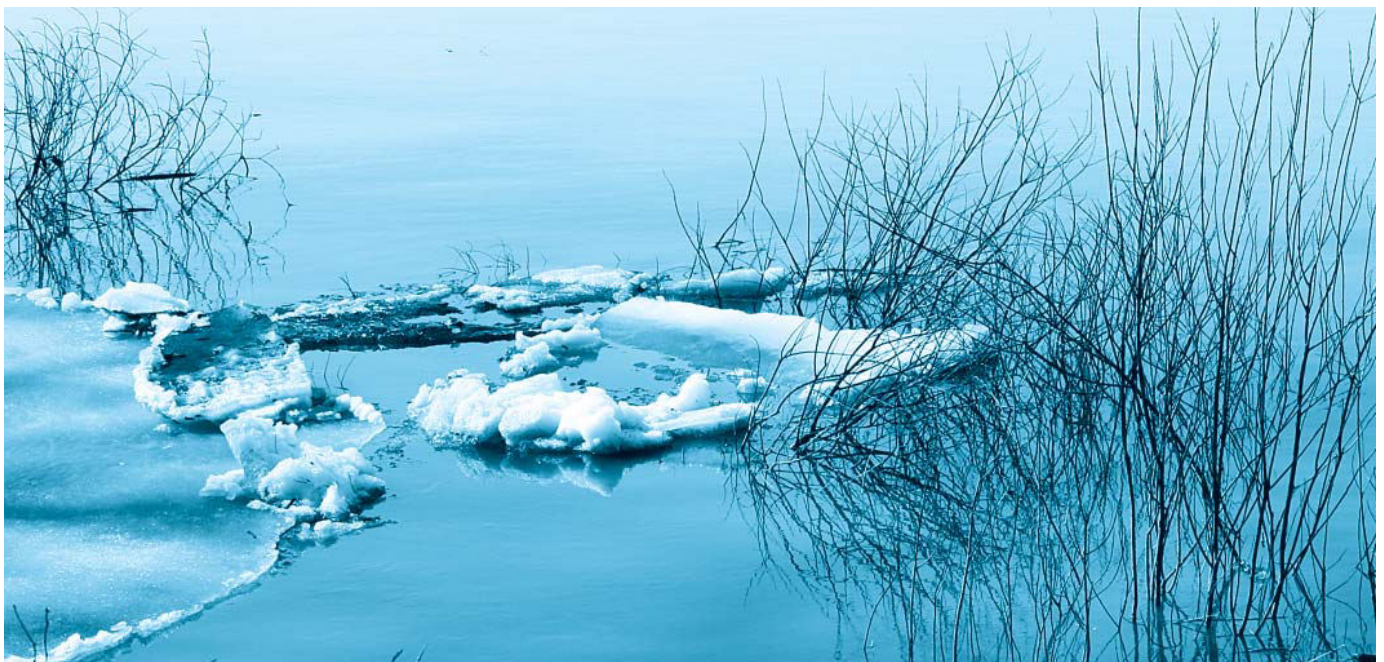
и по модели идеального смешения

$$\eta = \frac{N}{1+N} \quad (18)$$

В теории массопередачи величину N называют числом единиц переноса, отнесенным к концентрациям потока.

Число единиц переноса N запишем с использованием геометрических характеристик канала тонкослойного отстойника (для двух параллельных пластин)

$$N = \frac{\beta_d F}{V_{\text{ж}}} = \frac{2bL\beta_d}{b \cdot HW_{\text{ж}}} = \frac{4L\beta_d}{d_3 W_{\text{ж}}} \quad (19)$$



где $F = 2bL$; b – ширина канала, м; $V_{ж} = b \cdot HW_{ж}$ – объемный расход жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$.

В итоге из (17) и (19) получим

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{4L\beta_d}{d_3 W_{ж}}\right) \quad (20)$$

Выражение (20) полностью совпадает (при $u_t = \beta_d$) с уравнением, полученным в работах [3, 5, 7, 8] с использованием теории турбулентной миграции частиц и вероятностно-стохастической модели. Отличие заключается лишь в том, что скорость турбулентной миграции частиц u_t в данных работах находится экспериментально.

Результаты расчета по выражению (20) для рассмотренного примера даны на *рис. 4*.

Заключение

В рассмотренном случае длина пластин в сепарационной зоне тонкослойного отстаивания должна быть не менее 3 м при КПД $\approx 80-90\%$. Это подтверждается численными исследованиями тонкослойного отстойника [13] и результатами промышленной эксплуатации отстойников после их оборудования тонкослойными элементами [3, 13].

Реальная эффективность отстойников будет иметь значения между данными, полученными по модели идеального вытеснения (17) и идеального смешения (18). Чтобы учесть перемешивание потока в тонкослойных элементах необходимо использовать модели структуры потоков (диффузионную или яче-

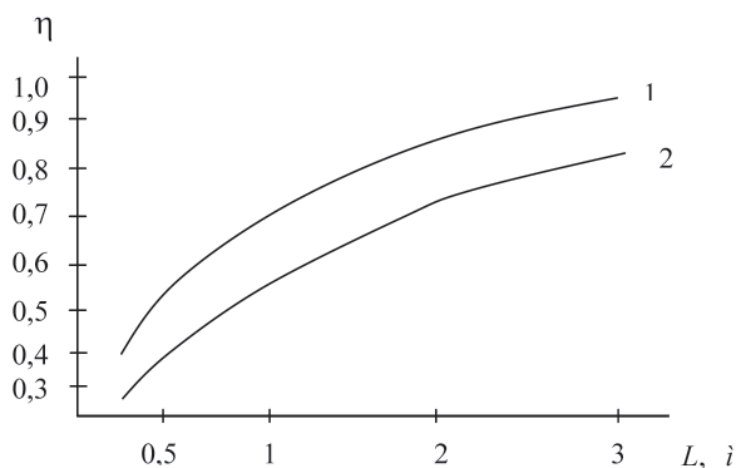


Рис. 4. Зависимость эффективности турбулентной сепарации частиц от длины тонкослойных элементов, 1 – диаметр $d_{ч} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ м; 2 – $d_{ч} = 5 \cdot 10^{-4}$ м; 3 – $\rho_{ч} = 7560$ $\text{кг}/\text{м}^3$. Расчет по выражению (20).

чную). Это является отдельным предметом научного и практического исследования тонкослойных отстойников с использованием предложенного в данной работе подхода. Суммарная эффективность тонкослойных отстойников должна вычисляться по выражению (4) с учетом различных механизмов переноса.

Литература

1. Демура М.В. Проектирование тонкослойных отстойников. Киев: Будивельник, 1981. 220 с.
2. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков. – М.: Химиздат, 1978. – 120 с.



куряков, Л.И. Шмидт. Л.: Химия, Ленингр. отд. 1977. 282 с.

3. Лаптев А.Г. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. Казань: Казанск. гос. энерг. ун-т, 2006. 342 с.

4. Лаптев А.Г. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике: Пособие к расчету аппаратов / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 2008. 729 с.

5. Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1980. 176 с.

6. Медников Е.П. Миграционная теория осаждения аэрозольных частиц из турбулентного потока на стенках труб и каналов // Доклады Академии наук СССР, 1972. Т. 206. № 1. С. 51-54.

7. Сугак Е.В. Очистка газовых выбросов в аппаратах с интенсивными гидродинамическими режимами / Е.В. Сугак, Н.А. Войнов, Н.А. Николаев. Казань: РИЦ «Школа», 1999. 224 с.

8. Алексеев Д.В. Комплексная очистка стоков промышленных предприятий методом

Ключевые слова:

турбулентная миграция, коэффициенты переноса, эффективность осаждения, тонкослойное отстаивание

струйной флотации / Д.В. Алексеев, Н.А. Николаев, А.Г. Лаптев. Казань: КГТУ. 2005. 156 с.

9. Медников Е.П. Поперечная миграция частиц, взвешенных в турбулентном потоке // Доклады Академии наук СССР, 1972. Т.206. № 3. С. 543-546.

10. Медников Е.П. Миграционная теория турбулентно-инерционного осаждения аэрозолей в трубах и каналах: сравнение с экспериментом // Коллоидн. ж., 1975. Т. 37. № 2. С. 292-298.

11. Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. 500 м.

12. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 688 с.

13. Фарахов М.И. Сепарация дисперсной фазы из жидких углеводородных смесей в нефтепереработке и энергосбережение / М.И. Фарахов, А.Г. Лаптев, И.П. Афанасьев. Казань: Казанск. гос. энерг. ун-т, 2005. 134 с.



A.G. Laptev, M.M. Basharov

EFFICIENCY OF THIN-LAYER SETTLING TANK UNDER TURBULENT CONDITIONS

Liquid turbulent flow with dispersed phase in thin-layer tank channels has been analyzed. Approach when turbulent settling of fine-dispersed phase is treated as diffusion process modification is observed.

On the basis of mass-transfer and turbulent boundary layer theories there was obtained particle transport equation. Calculation data of turbulent separation efficiency using ideal mixing

and plug flow models have been presented.

Key words: turbulent migration, thin-layer settling, transfer rate, settling efficiency

Применение **ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ** для водоподготовки и очистки **СТОЧНЫХ ВОД** **ПРОМЫШЛЕННЫХ** предприятий

В технологическом процессе ряда промышленных предприятий важную роль играют стадии водоподготовки и очистки сточных вод. Среди современных технологий, применяемых на этих стадиях, в качестве наиболее надежной и перспективной можно выделить технологию, основанную на использовании ионообменных смол.

Ионообменные смолы представляют собой нерастворимые в воде высокомолекулярные соединения с функциональными ионогенными группами, способными вступать в реакции обмена с ионами раствора. Некоторые типы ионитов обладают способностью вступать в реакции комплексообразования, окисления-восстановления, а также способностью к физической сорбции ряда соединений. Созданные на основе ионообменных смол водоочистные устройства (ионообменные фильтры), как правило, используются для умягчения, деминерализации, селективного и неселективного удаления из воды широкого спектра загрязнителей. При прохождении через слой гранулированного фильтрующего материала содержащиеся в воде ионы задерживаются на функциональных группах смолы и тем самым удаляются из раствора. По мере работы фильтра обменная емкость слоя смолы истощается, что приводит к необходимости ее регенерации.

Многообразие типов ионообменных смол предопределяет существование большого количества различных ионообменных фильтров. В частности, этот тип фильтров широко применяется в процессах водоподготовки и очистки сточных вод (СВ) на промышленных предприятиях. В рамках данной статьи хотелось бы остановиться на наиболее значимых, по мнению автора, возможностях применения ионообменных смол в промышленной водоподготовке.

Ш. Нойман*,
PhD,
начальник отдела
технического
маркетинга
и химической очистки
подразделения
«Ионообменные
смолы»,
концерн LANXESS



Прямая фильтрация сточных вод. При незначительном уровне загрязнения возможна реализация процесса прямой фильтрации через слой гранулированного ионита, исключая стадию предварительной очистки СВ. Приемлемая эффективность процесса фильтрации обеспечивается в случае, если суммарная концентрация загрязняющих веществ не превышает 300 мг/л.

На *рис. 1* представлена схема прямой фильтрации сточных вод.

Если СВ необходимо очистить от конкретного загрязнителя катионной или анионной природы для прямой фильтрации, можно использовать селективный ионообменный фильтр. В противном случае необходимо последовательно использовать катионо- и анионообменные фильтрующие устройства. Подобная схема реализуется в процессах очистки СВ от хрома, молибдена, вольфра-

* Адрес для корреспонденции: stefan.neumann@lanxess.com

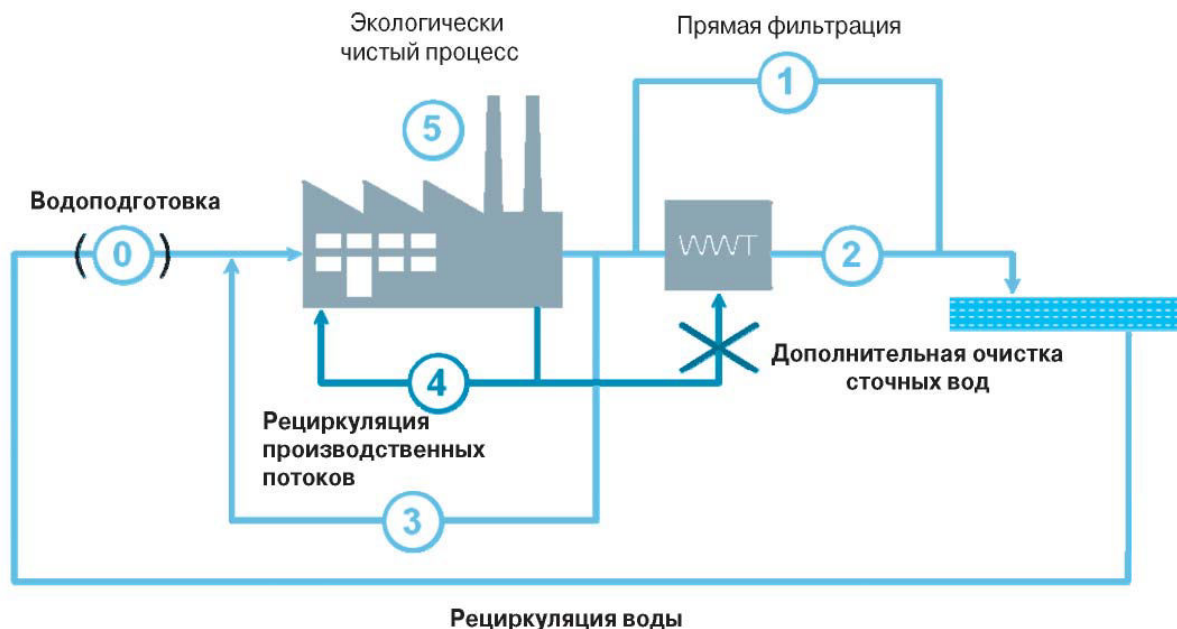


Рис. 1. Схема использования прямой фильтрации сточных вод в технологическом процессе.

ма, ванадия, мышьяка и сурьмы. При оптимальных условиях функционирования ионообменные фильтры способны снизить содержание загрязняющих веществ до концентрации менее 0,1 мг/л.

Поскольку ресурс ионообменных фильтров обусловлен ионообменной емкостью смолы обязательным процессом, при длительном и интенсивном их использовании необходима регенерация фильтрующего материала. Состав раствора для регенерации (регенеранта) определяется исходя из типа исполь-

зуемой смолы и видов присутствующих в воде загрязнителей. Схематично этот процесс представлен на рис. 2.

Отдельно следует отметить, что оптимальной схемой утилизации регенеранта является их повторное использование в процессе производства (поток 1 на рис. 2). Для этого метод регенерации должен быть адаптирован к производственному процессу путем корректного выбора химического состава и концентрации регенеранта.

Если повторное использование невозможно, необходима очистка отработанного регенеранта (поток 2 на рис. 2).

Прямая фильтрация имеет смысл только в том случае, если объем израсходованного

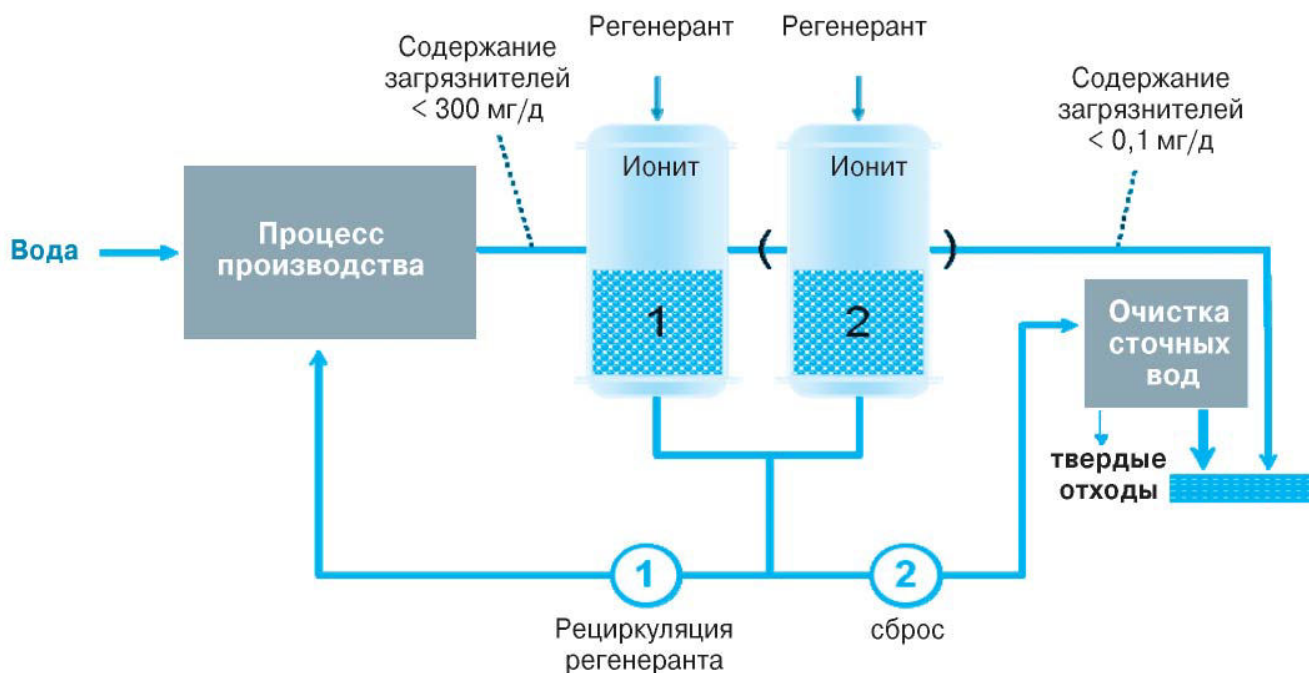


Рис. 2. Схема регенерации ионообменных фильтров.



Рис. 3. Схема очистки сильнозагрязненных сточных вод.

регенерационного раствора в 10 раз меньше исходного потока СВ.

Финишная очистка сточных вод. Финишная очистка СВ с использованием ионообменных фильтров применяется при очистке сильнозагрязненных СВ, если основная стадия удаления загрязнителей не обеспечивает достижения требуемой величины их остаточной концентрации в фильтрате.

При непрерывном процессе очистки СВ, в случае чрезвычайной ситуации, повлекшей за собой отказ основного очищающего оборудования, временно его роль могут исполнить ионообменные фильтры.

На рис. 3 на примере очистки СВ от тяжелых металлов представлена схема очистки сильнозагрязненных СВ с использованием ионообменных фильтров.

Сильнозагрязненные СВ (концентрация загрязняющих веществ более 1000 мг/л), содержащие ионы тяжелых металлов, первоначально проходят основную стадию очистки. Для этого в емкость для осаждения дозируется известковое молоко и/или щелочь, в результате чего ионы металлов преобразуются в умеренно растворимые в воде гидроксиды, которые отделяются от воды на фильтр-прессе. Обычно этот процесс позволяет удалить из СВ ионы тяжелых металлов с эффективностью не более 99 %, что не обеспечивает соблюдение природоохранных норм для сброса СВ в окружающую среду. Поэтому проводится

финишная очистка на ионообменных фильтрах, которая позволяет достичь остаточного содержания тяжелых металлов фильтрате менее 0,1 мг/л.

Как и в случае прямой фильтрации, технология предусматривает восстановление ионообменной емкости фильтра с использованием процесса регенерации. Отработанный регенерант, содержащий элюированные из фильтра ионы тяжелых металлов, как правило, снова используется на этапе основной очистки сточной воды.

В конечном счете, очищенные с использованием ионообменных фильтров СВ в полном объеме сбрасываются в окружающую среду, а все тяжелые металлы остаются на фильтр-прессе, откуда удаляются в виде пульпы и направляются на уничтожение или утилизацию.

Сочетание основной очистной установки и фильтра финишной очистки может применяться также для удаления токсичных анионов (например, анионов солей хромовой, борной, мышьяковой кислот), органических загрязнителей (например, для удаления фенола).

Необходимо отметить, что при проведении финишной очистки, как правило, используются селективные ионообменные фильтры. Это обусловлено тем, что в СВ в ходе основной очистки накапливается значительное количество конкурирующих ионов. Применение селективных ионообменных смол, например, Lewatit® MonoPlus TP207, позво-

ляет существенно повысить эффективность очистки за счет удаления эффекта конкурентного связывания на поверхности ионита в процессе ионного обмена.

После основной очистки СВ может возникнуть необходимость корректировки pH. К примеру, после осаждения основного количества ионов тяжелых металлов в виде соответствующих гидроксидов значение pH может быть слишком велико для эффективного использования ионообменных смол, поскольку при щелочных значениях pH тяжелые металлы могут присутствовать в форме, которая не допускает их взаимодействия с функциональными группами смолы (гидроксо-комплексы, гидроксиды металлов в коллоидальной форме). Снижение pH обеспечит обратную трансформацию металла в катионную форму.

Иногда в СВ могут оказаться комплексообразующие агенты (например, этилендиаминтетрауксусная кислота, цианоуксусная кислота). Перед ионообменной фильтрацией эти соединения должны быть удалены из раствора (например, окислением).

Следует избегать применения для осаждения основного количества загрязнителя сернистые соединения (сульфиды, тиолы, тиазолы и пр.), т.к. они высокотоксичны и затрудняют процесс регенерации фильтрующего материала кислотой.

Еще одна особенность данного принципа очистки заключается в необходимости регу-

Ключевые слова:

селективные сорбенты, ионообменные смолы, водоподготовка

лярной обратной промывки фильтра. Это объясняется тем, что потоки из фильтр-прессов всегда содержат взвешенные твердые частицы, которые скапливаются внутри фильтрующего слоя.

Рециркуляция воды. В ряде технологических процессов образуются СВ с незначительным уровнем содержания солей. В таких случаях целесообразна рециркуляция воды. Результатом прохождения таких СВ через ионообменные фильтры является деминерализованная вода, которая повторно может быть использована в производственном процессе. Основными задачами в данном случае являются снижение количества сбрасываемых СВ. На рис. 4 приведена схема процесса рециркуляции воды.

Установка включает в себя катионообменный и анионообменный фильтры. Если СВ содержат ионные детергенты, необходимо использование поглощающего фильтра. В качестве сорбента используются активированный уголь или адсорбирующая смола.

Стандартными материалами, используемыми в установках по рециркуляции воды, являются макропористые сильнокислотные катиониты (в частности, Lewatit® MonoPlus SP112) в сочетании со слабоосновным анионитом (в частности, Lewatit® MonoPlus MP64). В случае, если вода содержит высокие концентрации анионов слабых кислот, в частности CN^- , $H_2BO_3^-$, $HSiO_3^-$ or HCO_3^- ,



Рис. 4. Схема процесса рециркуляции воды.

следует рассмотреть возможность использования третьего ионообменного фильтра. В данном фильтре будет использоваться сильноосновной анионит, такой как Lewatit® K 6362.

Комплексообразующие агенты, взвешенные твердые частицы, эмульгированные масла, окислители должны быть удалены из воды до контакта с ионообменными фильтрами. Также характерной проблемой для установок рециркуляции воды является рост бактерий и водорослей. Для подавления роста микроорганизмов необходимо либо использовать светонепроницаемые материалы при производстве корпусов фильтров, либо проводить обеззараживание при помощи ультрафиолетового излучения или неокисляющих дезинфицирующих средств. Следует отметить, что технология также предусматривает регенерацию фильтров.

Рециркуляция технологических потоков.

Ионообменные фильтры применяются при рециркуляции технологических потоков в случае, когда последние представляют собой водные растворы, содержащие значительное количество активных химических реагентов, выполняющих определенную функцию в производственном процессе. В качестве примеров таких процессов можно назвать травление или пассивацию метал-

лических поверхностей, нанесение электрохимического покрытия на поверхности, синтез органических продуктов с использованием гидрата гидразина и пр.

Для всех перечисленных технологий необходима очистка технологических емкостей, прежде всего в связи с тем, что со временем в них накапливаются побочные продукты или продукты коррозии, оказывающие негативное воздействие на производственный процесс. Для их селективного удаления могут быть использованы ионообменные фильтры (рис. 5).

Как видно из рис. 5, использованный раствор гальванического производства очищается на ионообменном фильтре от ионов металла и возвращается в технологическую емкость. Таким образом удается избежать сброса реагента в окружающую среду.

С помощью ионообменного фильтра можно организовать, например, рециркуляцию:

- ◆ хромовой кислоты, используемой для хромирования стальных поверхностей;
- ◆ хлористоводородной кислоты, используемой при травлении стальных поверхностей;
- ◆ серной кислоты, используемой при анодировании алюминиевых поверхностей;
- ◆ водного раствора гидрата гидразина, используемого в синтезе органических соединений.

Технологические параметры процесса подбираются в каждом случае индивидуально.

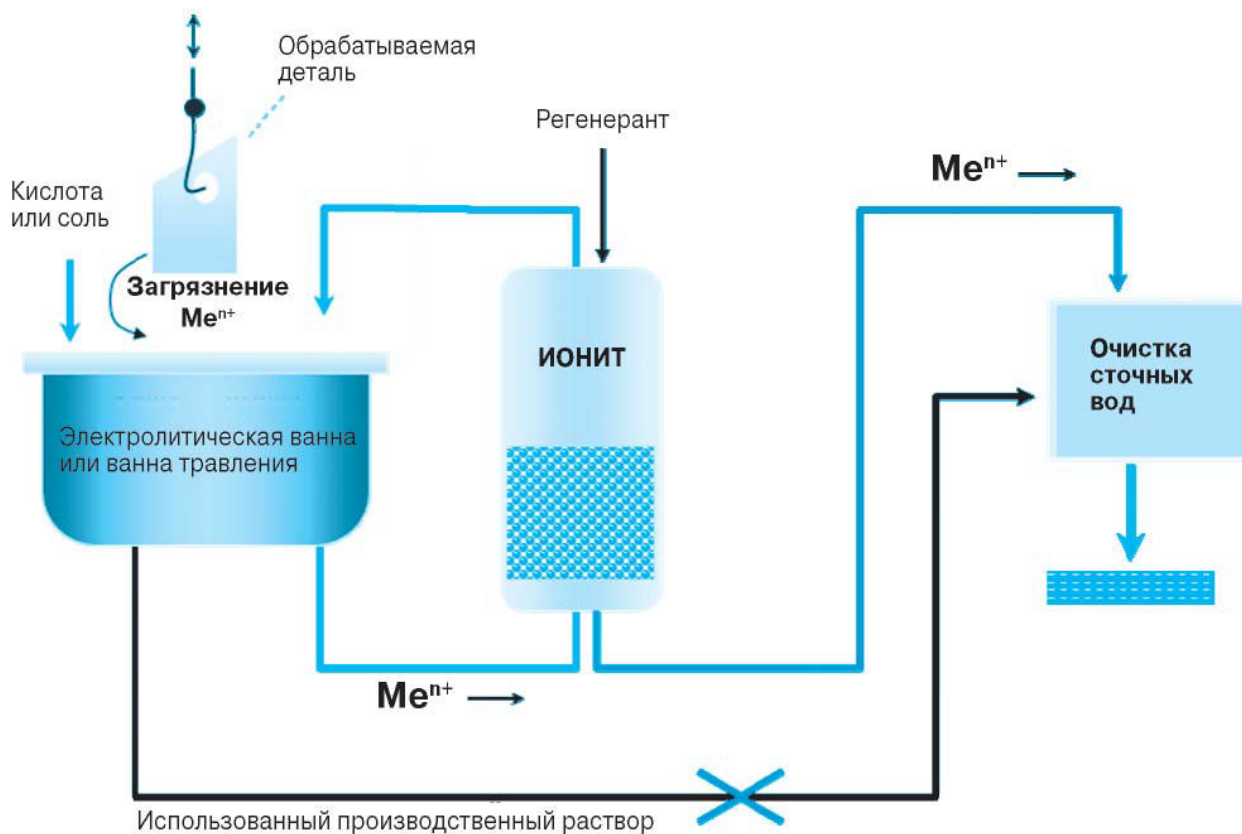


Рис. 5. Принцип рециркуляции производственных потоков.

В зависимости от состава технологических потоков подбираются фильтры с разными типами смол, например Lewatit® MonoPlus SP112, Lewatit® K 6387, Lewatit® K6362 .

Модернизация процессов. Наиболее эффективным подходом к охране окружающей среды в промышленности является полная или частичная модернизация производств.

Рассмотренная выше организация рециркуляции технологических потоков с помощью ионообменных фильтров является примером частичной модернизации процесса. Однако можно привести примеры полной модернизации производства.

В качестве наиболее удачного примера успешной модернизации можно рассмотреть разработку мембранного электролизера для производства хлора, пришедшего на смену электролизеру с ртутным катодом. Использование ртути обуславливало большие риски для людей и окружающей среды.

Основным решением модернизированного производства является разделение катодной и анодной камер электролизера ионообменной мембраной. Эта мембрана очень чувствительна к засорению примесями, содержа-

щимися в электролизере. В связи с этим установлены жесткие нормативы по содержанию солей кальция, магния, присутствующих в сырье, применяемом для производства хлора.

Целесообразность промышленного использования процесса на основе мембранного электролизера в основном определяется возможностью применения технических методов для снижения этих концентраций. На этапе исследований и разработок было установлено, что селективные иониты типа IDA- и АМРА позволяют справиться с этой задачей. На сегодняшний день процесс получения хлора на основе мембранного электролизера с использованием селективных ионитов применяется сотнями предприятий в различных странах.

Lewatit® – зарегистрированная товарная марка немецкого химического концерна LANXESS. Подробнее – на www.lanxess.ru



St. Neumann

APPLICATION OF ION EXCHANGE RESINS IN WASTE WATER TREATMENT

Water treatment and water purification are very important stages in technological process of industrial plants. Among modern

technologies, purification based on application of ion exchange resins is the most reliable and prospective one.

Key words: selective adsorbents, ion exchange resins, water treatment

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ

медьсодержащих **БИОЦИДОВ** на МЕТАБОЛИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ микроорганизмов сообщества обрастания Севастопольской бухты ЧЕРНОГО МОРЯ

Проведена качественная и количественная оценка метаболической активности сообщества микроорганизмов обрастания в Черном море. Изученные сообщества выращивались на нейтральных (стекло, канифоль), малотоксичных (нафтенат меди) и токсичных (противообрастающая краска ЯН-7А) поверхностях в разное время года. Возраст экспериментальных сообществ составлял от 10 до 70 сут. Оценивались следующие параметры изучаемых сообществ: биомасса сообщества обрастания, его влияние на pH воды, уровень поглощения или выделения углеводов, азотсодержащих веществ (с учетом численности микроорганизмов) и суммарного растворенного органического вещества. Показано, что изученные медьсодержащие биоциды мало влияют на метаболизм сообщества микрообрастания. Что касается наблюдаемых различий в метаболизме исследованных сообществ, они объясняются возрастом сообщества микрообрастания, а также сезонной динамикой.



биоцида в окружающую среду, а значит и эффективности работы противообрастающего покрытия, является взаимодействие материала покрытия и сообщества микроорганизмов обрастания. Результатом такого обоюдного взаимодействия являются изменения в метаболизме микроорганизмов, которые влияют на механизм работы противообрастающего покрытия. Несмотря на то, что механизмы этих процессов активно изучаются [1-3], многие аспекты остаются пока невыясненными. Их выяснение имеет большое значение для разработки качественного и количественного состава противообрастающих покрытий, а также прогнозирования эффективности и продолжительности их действия в тех или иных условиях.

Введение

Одним из важнейших методов защиты судов и гидротехнических сооружений в настоящее время является покрытие их противообрастающими красками, содержащими токсичные для гидробионтов соединения меди.

Известно, что развитие сообщества обрастания начинается с появления микрообрастателей, представленных, в первую очередь, бактериями и диатомовыми водорослями. Появление в составе такого сообщества макроорганизмов происходит значительно позднее. При этом одним из важнейших факторов, определяющих динамику выделения

Ю.Л. Ковальчук*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (ИПЭЭ РАН)

* Адрес для корреспонденции: wtc-karpov@rambler.ru

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния различных медьсодержащих биоцидов, применяемых в составе противообрастающих красок, на метаболическую активность сообщества микроорганизмов.

Материалы и методы исследования

Материалом для настоящей работы послужило сообщество микроорганизмов, которое образовалось на стеклянных пластинах размерами 9 × 9 см, помещенных в воду на глубину 1,0-1,5 м в Севастопольской бухте Черного моря. Опытные пластины покрывались веществами, обладающими различной степенью токсичности по отношению к обрастателям. Эти вещества условно подразделялись на следующие группы: нейтральные субстраты – стекло (контроль) и канифоль; малотоксичные субстраты – нафтенат меди; токсичные субстраты – термопластичная краска (ТПК) ЯН-7А, содержащая в качестве биоцида 25 % закиси меди.

Изучались сообщества, образовавшиеся при экспонировании пластин в течение 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 сут. в разное время года (наблюдения проводились на протяжении годового цикла). Сообщества микроорганизмов, сформировавшиеся на контрольных (стекло) и опытных (канифоль, нафтенат меди, ЯН-7А) пластинах помещались в экспериментальные сосуды емкостью 250 мл с морской водой. Продолжительность экспонирования составляла 2 ч при температуре, соответствующей температуре воды в Севастопольской бухте на глубине 1,0-1,5 м во время проведения опыта.

Метаболическая активность микроорганизмов сообщества обрастания оценивалась по скорости поглощения или выделения метаболитов в морскую воду с учетом биологических характеристик сообщества. При этом на экспериментальных пластинах определялось количество гетеротрофных бактерий и диатомовых водорослей (представлено в логарифмической форме), а также биомасса сообщества микроорганизмов (представлена в г сухой массы/см²). Определялись также следующие характеристики морской воды в опытных сосудах после экспонирования в них сообществ микроорганизмов: значение pH; концентрация растворенных органических веществ (РОВ) по методике [4]; концентрация нингидринположительных веществ (НПВ), аммония и углеводов по методике [5]. Полученные данные обрабатывались мето-

О.П. Полтаруха,
кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Институт
проблем экологии
и эволюции
им. А.Н. Северцова
РАН (ИПЭЭ РАН)

дами математической статистики с помощью программы Statistica 6.

Результаты и их обсуждение

Как свидетельствуют наши данные (рис. 1), численность гетеротрофных бактерий в воде Севастопольской бухты на протяжении годового цикла (учитывались среднемесячные показатели) имеет четыре максимума: позднеосенний (апрель – май), летний (июль – август) и два зимних (декабрь и февраль).

Численность диатомовых водорослей имеет только три максимума (рис. 1). Второй зимний максимум у них отсутствует. Остальные

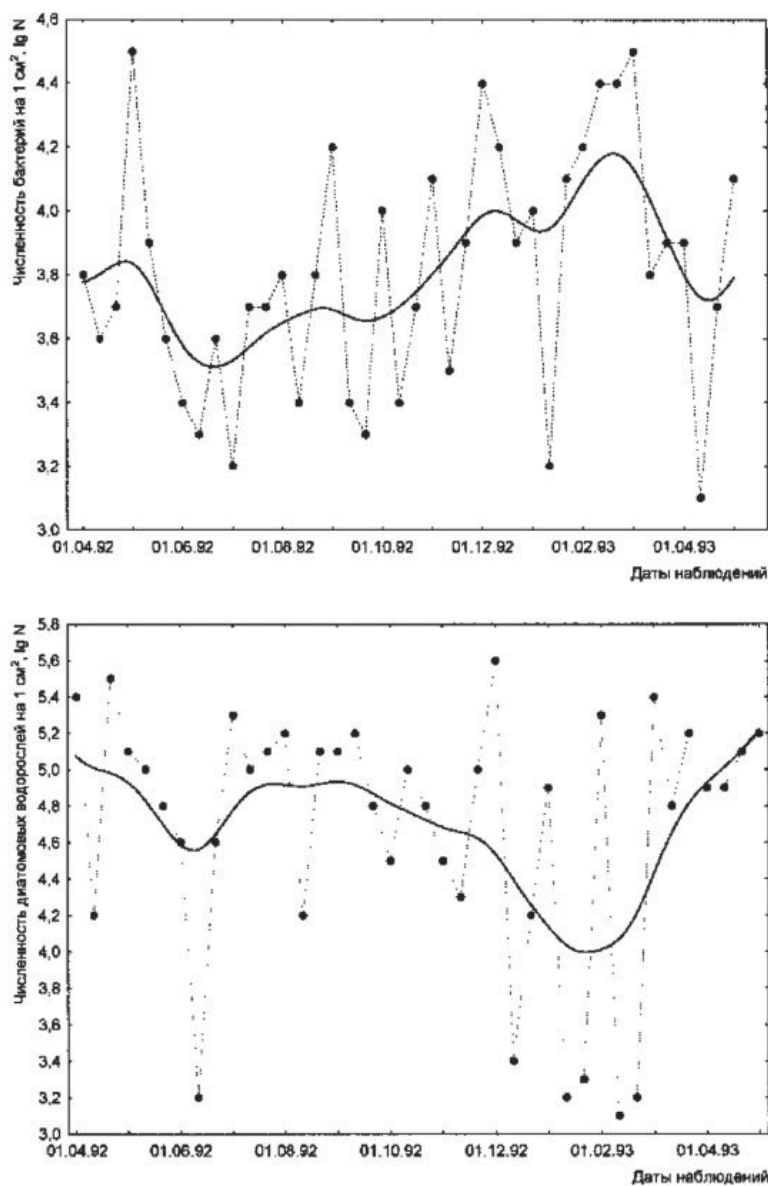


Рис. 1. Годовая динамика численности бактерий и диатомовых водорослей в сообществе обрастания, сформировавшемся на нейтральной (стекло) поверхности в Севастопольской бухте.

максимумы наблюдаются в те же сроки, что и для гетеротрофных бактерий.

Что касается значения рН воды, то в его динамике можно различить весенне-зимний и небольшой летний максимумы (рис. 2), соответствующие по времени максимумам концентрации бактерий и диатомовых водорослей. В начале октября прослеживается отчетливо выраженный минимум рН, а с конца октября до апреля его значение практически монотонно возрастает.

Концентрация РОВ в воде обнаруживает те же максимумы, несколько смещенные по времени (рис. 2). При этом наибольшая концентрация РОВ наблюдается в мае – первой половине июня. Летний максимум концентрации РОВ выражен значительно слабее и сдвинут на август – сентябрь, а единственный слабо выраженный зимний максимум приходится на декабрь – январь.

Динамика отдельных компонентов, составляющих РОВ (рис. 3), несколько отличается от суммарной динамики РОВ. Так, в чередовании максимумов углеводов не удалось выделить какой-либо закономерности. Эти максимумы наблюдались в апреле – мае, июле, сентябре и ноябре. В содержании аммония и НПВ отчетливо выражены весенний (май) и осенний (ноябрь) максимумы. Кроме того, динамика концентрации НПВ обнаруживает также более слабо выраженные максимумы в сентябре и в марте.

Рассмотрим теперь изменения состава морской воды, вызываемые 2-х часовым экспонированием в ней сообщества микроорганизмов, содержащего преимущественно бактерии и диатомовые водоросли. При этом в зависимости от сезона наблюдается более или менее интенсивное потребление РОВ, о чем свидетельствует снижение его концентрации (рис. 4).

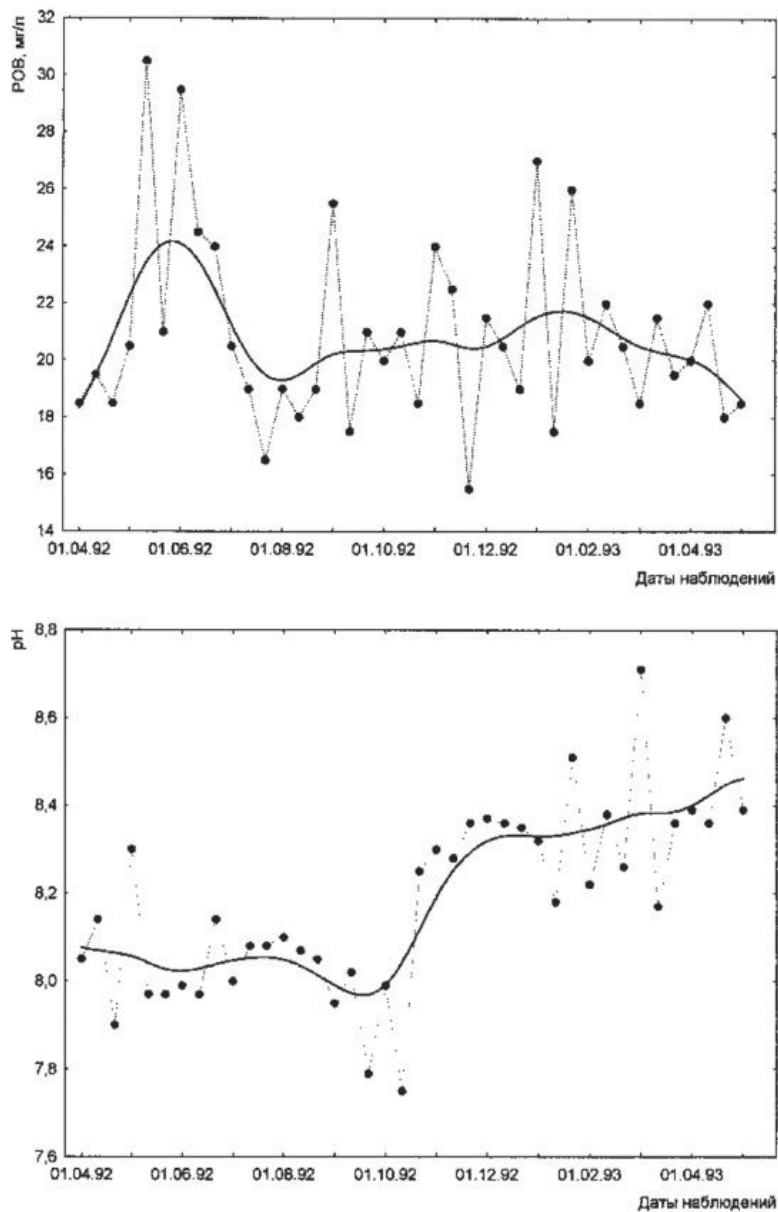


Рис. 2. Годовая динамика концентрации РОВ и значения рН воды в Севастопольской бухте.



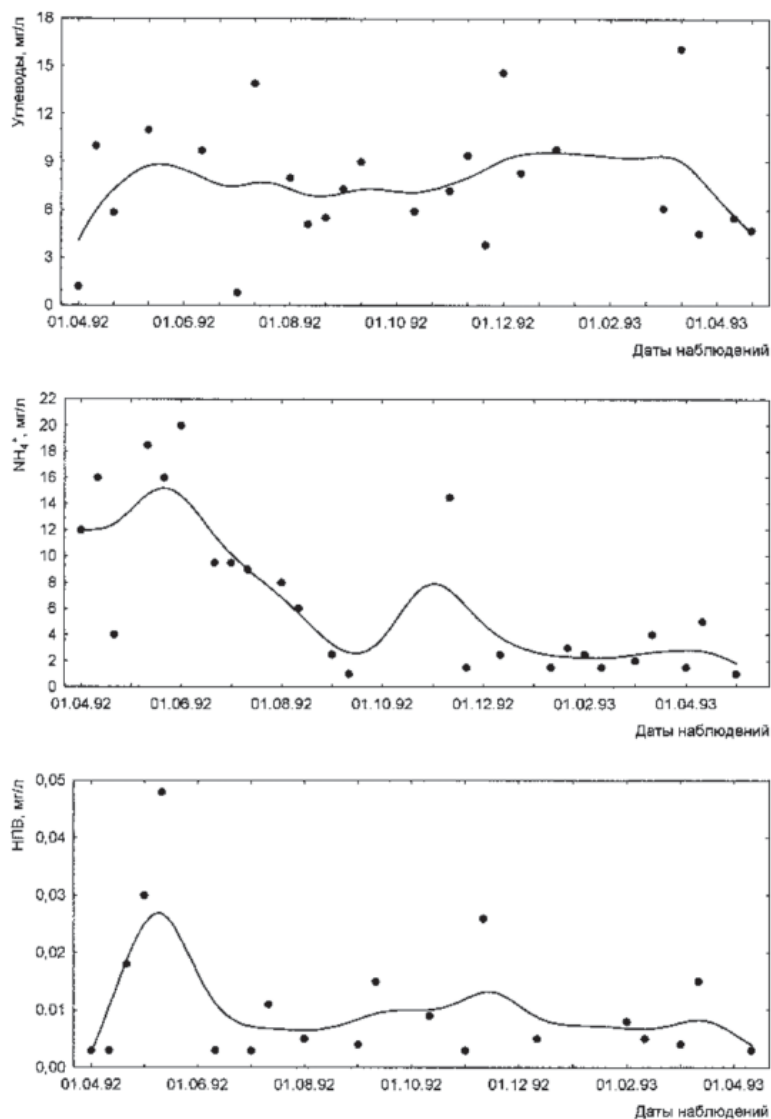


Рис. 3. Годовая динамика концентрации углеводов, аммония и НПВ в воде Севастопольской бухты.

Данный рисунок характеризует сообщество, выращенное на нейтральной поверхности (стекло). Для аналогичных сообществ, выращенных на канифоли, нафтенате меди и краске ЯН-7А, наблюдается сходная картина. Следует отметить, что на протяжении всего годового цикла максимумы поглощения РОВ совпадают с максимумами увеличения рН, то есть потребление органических веществ сопровождается подщелачиванием среды. Снижение показателя рН наблюдается с ноября по февраль, а также в апреле, то есть, в основном, в холодный период года, и свидетельствует о том, что жизнедеятельность сообщества микроорганизмов в это время сопровождается выделением в среду кислых продуктов обмена.

Рассмотрим теперь динамику поглощения и выделения сообществом микроорганизмов азотсодержащих веществ. Общая закономерность заключается в том, что органический азот в составе НПВ, как правило, выделяется микроорганизмами, а неорганический азот в форме аммония – потребляется (рис. 5). При этом наиболее интенсивно поглощение аммония и выделение НПВ происходит в весенне-летний период. Литературные данные о потреблении и выделении свободных аминокислот, составляющих основную часть НПВ, полученные с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, свидетельствуют о тесной взаимосвязи этих двух процессов и высокой скорости оборота в море свободных аминокислот. Эта величина составляет в летний период около получаса при концентрации свободных аминокислот в морской воде порядка нескольких нмолей [6].



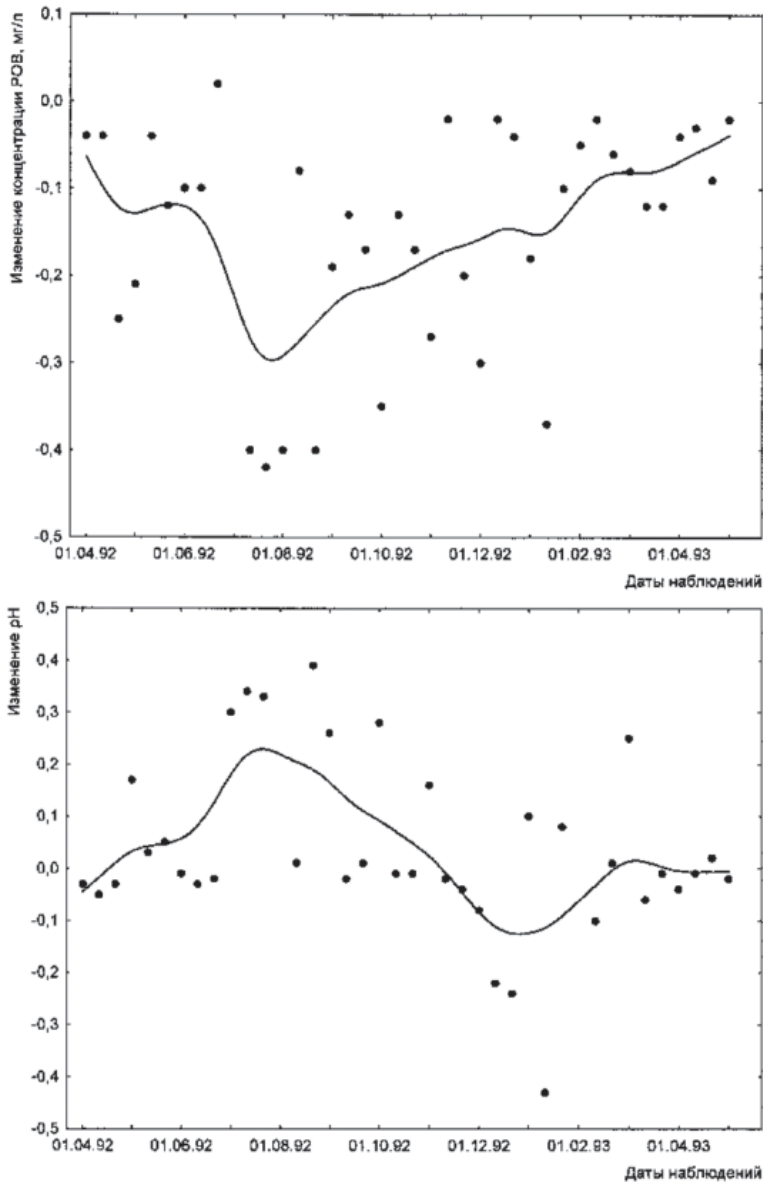
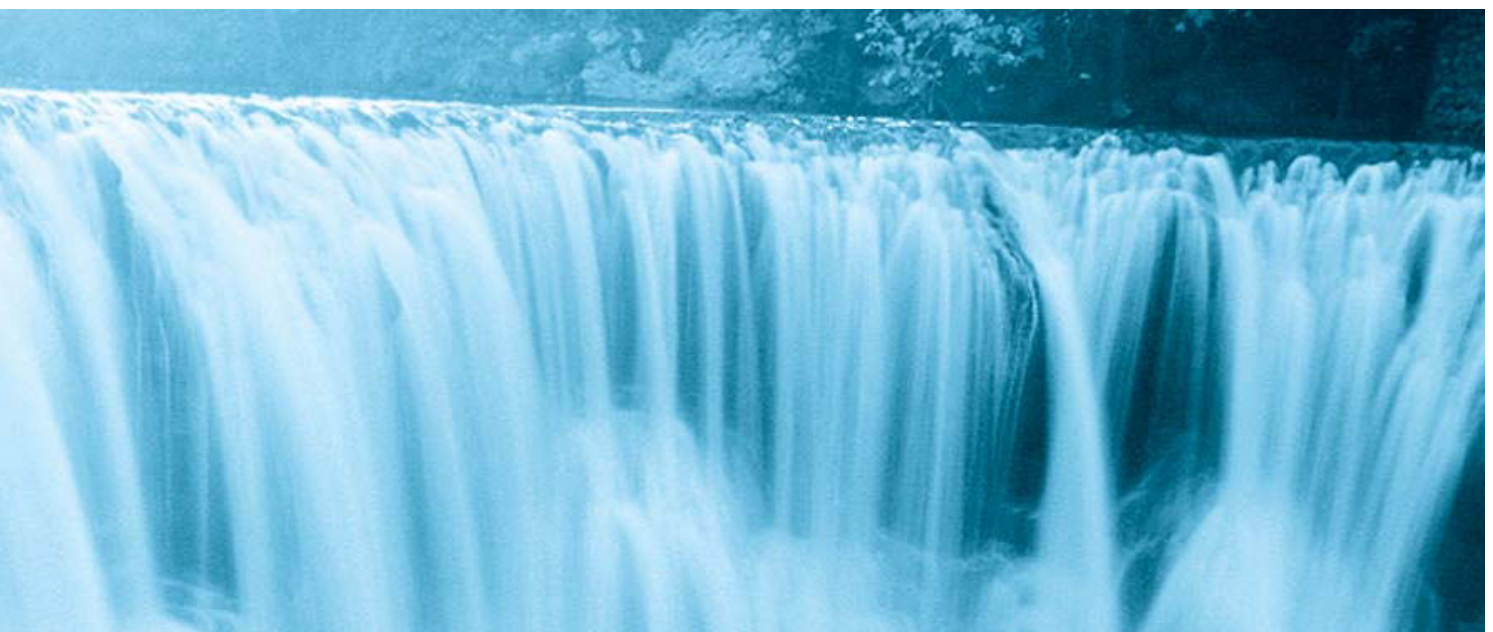


Рис. 4. Изменение содержания РОВ и значения рН в экспериментальном сосуде под влиянием жизнедеятельности сообщества обрастания, сформировавшемся в течение месяца на стеклянной пластине в воде Севастопольской бухты.

Как показал опыт, воздействие медьсодержащих биоцидов на процессы потребления аммония невелико. Видно (рис. 5), что динамика этого процесса у сообщества, выращенного на нейтральной поверхности (стекло) и на токсичной краске ЯН-7А практически совпадает. Что касается выделения другого азотсодержащего продукта – НПВ, то медьсодержащие биоциды влияют на этот процесс довольно странным образом. Если при экспозиции сообщества, выращенного на нейтральном субстрате, наблюдается увеличение в воде содержания НПВ, то при экспозиции сообщества, выращенного на субстрате с медьсодержащим биоцидом, количество НПВ убывает. Аналогичная динамике НПВ тенденция прослеживается и при сравнении выделения и поглощения углеводов при экспозиции сообществ, выращенных на стекле и на краске ЯН-7А (рис. 5).

Таким образом, сообщества микробрастания, выросшие на нейтральных и медьсодержащих токсичных субстратах, обнаруживают заметное сходство в динамике метаболических процессов. При этом сообщество, как правило, поглощает из внешней среды углеводы и аммоний, а выделяет НПВ. В то же время скорость и даже направление процессов метаболизма в значительной степени зависит от возраста сообщества обрастания (табл. 1 и 2).



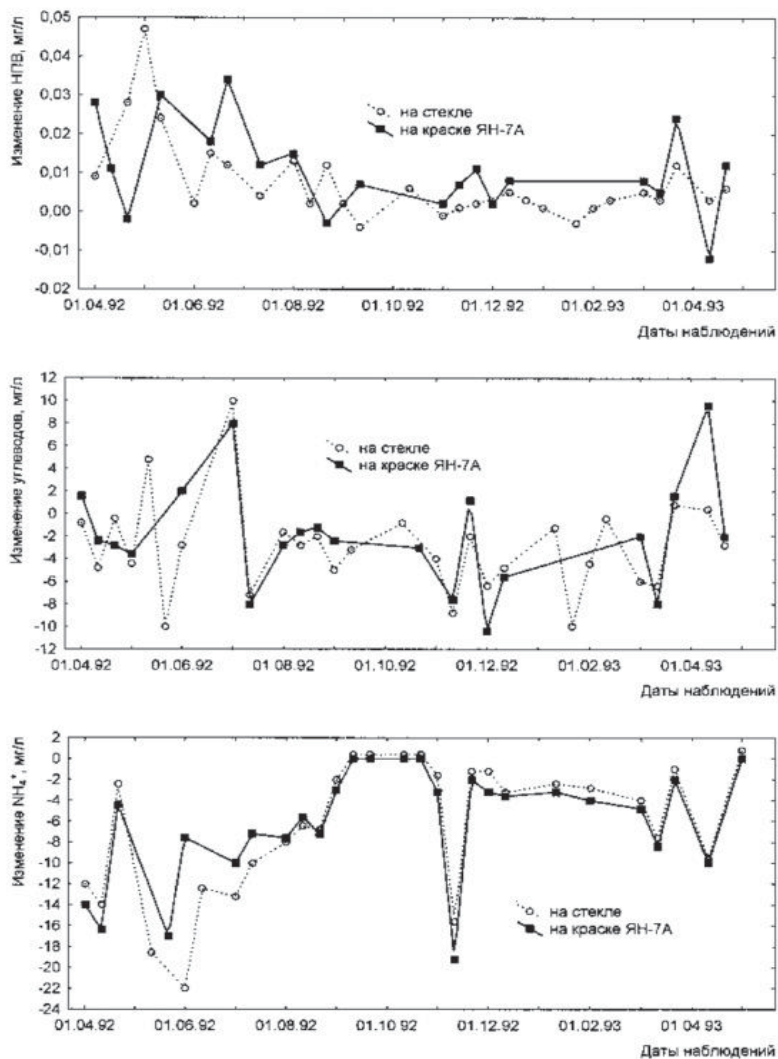


Рис. 5. Изменение содержания НПВ, углеводов и аммония в экспериментальном сосуде под влиянием жизнедеятельности сообщества обрастания, сформированном в течение месяца на нейтральной (стекло) и токсичной (краска ЯН-7А) поверхности в воде Севастопольской бухты.

Как свидетельствуют результаты наших опытов, наиболее высокой активностью обладает 10-суточное сообщество, а уже при достижении им возраста 20-30 сут. интенсивность метаболизма в пересчете на 1000 клеток гетеротрофов падает в несколько раз (табл. 3). В дальнейшем происходят значительные изменения структуры и видового состава сообщества обрастания. На поверхности нетоксичных субстратов, в сравнении с медьсодержащими, уже начиная с 40 сут. появляются первые особи макрообрастателей – усоногих раков, мшанок, мидий, гидридов, асцидий. Соответственно, происходят значительные изменения метаболизма такого сообщества. Так, например, поглощение углеводов сменяется их выделением. Испытанные нами субстраты заметно различались по количеству развивающихся на них гетеротрофных бактерий. Наиболее интенсивно заселялись поверхности, покрытые канифолью и краской ЯН-7А (табл. 1 и 2). В то же время, как указывалось выше, значительных различий в процессах метаболизма

Таблица 1

Изменения концентрации метаболитов в воде опытных сосудов после 2-часового экспонирования сообществ микрообрастания, сформированных на нейтральных субстратах

Дата	Возраст сообщества обрастания, сут.	Количество гетеротрофов, кл/см ²	Концентрация метаболитов, мкг/мл		
			Аммоний	Углеводы	НПВ
Стекло					
22.02	10	$2,8 \times 10^2$	-8,60	0	+0,008
28.02	20	$3,0 \times 10^3$	-5,20	-3,00	+0,011
11.03	30	$1,5 \times 10^4$	-6,65	-7,00	+0,014
20.03	40	$3,8 \times 10^3^*$	-1,84	+2,30	+0,013
28.03	50	$4,7 \times 10^3^*$	–	–	–
10.04	60	$9,8 \times 10^3^*$	-7,54	+2,44	+0,001
22.04	70	$4,8 \times 10^3^*$	0	+1,00	+0,060
Канифоль					
22.02	10	$6,7 \times 10^3$	-4,56	-5,00	+0,006
28.02	20	$2,3 \times 10^4$	+0,04	-0,50	+0,022
11.03	30	$1,6 \times 10^4$	-6,41	-9,55	0
20.03	40	$7,1 \times 10^5$	-1,60	+5,50	+0,011
28.03	50	$8,5 \times 10^5$	–	–	–
10.04	60	$9,8 \times 10^5$	-7,46	-7,44	-0,007
22.04	70	$1,0 \times 10^6$	+0,18	+4,40	+0,044

Примечание: * – появление единичных особей мшанок и усоногих раков; – поглощение метаболитов; + – выделение метаболитов; прочерк означает отсутствие данных.



Таблица 2

Изменения концентрации метаболитов в воде опытных сосудов после 2-часового экспонирования сообществ микрообращения, сформировавшихся на токсичных и малотоксичных субстратах

Дата	Возраст сообщества обрастания, сут.	Количество гетеротрофов, кл/см ²	Концентрация метаболитов, мкг/мл		
			Аммоний	Углеводы	НПВ
Нафтенат меди					
22.02	10	$5,8 \times 10^3$	-4,60	-5,00	0
28.02	20	$5,1 \times 10^3$	0	-0,20	+0,004
11.03	30	$6,2 \times 10^3$	-6,33	-5,50	0
20.03	40	$1,1 \times 10^4$	-1,84	+1,00	+0,022
28.03	50	$2,3 \times 10^3$	–	–	–
10.04	60	$9,2 \times 10^3$	-7,50	-7,00	+0,008
22.04	70	$1,4 \times 10^4$	–	–	–
Краска ЯН-7А					
22.02	10	$6,7 \times 10^3$	-4,28	-9,00	+0,009
28.02	20	$2,3 \times 10^3$	0	-0,80	+0,002
11.03	30	$1,6 \times 10^3$	-6,50	-8,50	0
20.03	40	$7,1 \times 10^4$	-1,36	+1,00	+0,022
28.03	50	$8,5 \times 10^4$	–	–	–
10.04	60	$9,8 \times 10^4$	-7,70	-7,42	-0,011
22.04	70	$1,0 \times 10^4$	0	+2,64	+0,012

Примечание: – поглощение метаболитов; + выделение метаболитов; прочерк означает отсутствие данных.

Таблица 3

Скорость выделения (+) или поглощения (-) метаболитов сообществом микрообращения разного возраста, образовавшимся на разных субстратах в пересчете на 1000 клеток гетеротрофов, февраль – апрель

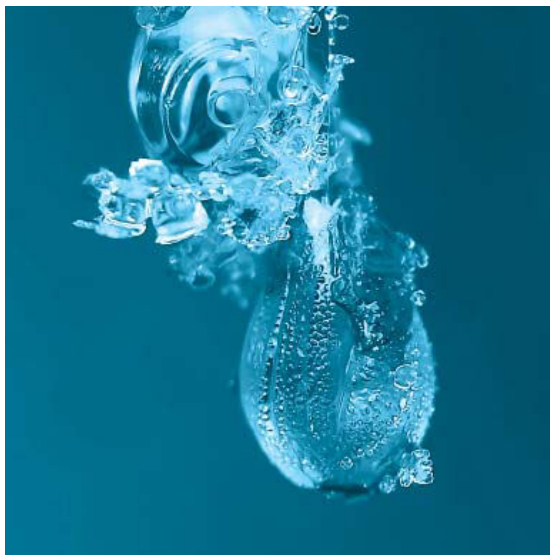
Возраст сообщества, сут.	Стекло	Канифоль	Нафтенат меди	Краска ЯН-7А
Аммоний, мкг/мл				
10	-25,36	-1,03	-1,19	-3,55
20	-1,73	-0,01	-0,42	-0,19
30	-0,44	-0,40	-1,02	-0,37
Углеводы, мкг/мл				
10	-13,46	-0,75	-0,95	-0,26
20	-1,00	-0,24	-0,21	-0,10
30	-0,47	-0,60	-0,03	-0,09
Нингидринположительные вещества, нг/мл				
10	+28,57	+0,90	+0,86	+4,50
20	+3,67	+0,96	+0,78	+1,43
30	+0,93	+0,21	+0,34	+0,11



у сообществ микрообращения, выросших на разных субстратах, обнаружено не было. При этом обнаруживаются сравнительно высокие скорости метаболизма сообщества, развивавшегося на стеклянных пластинах. На канифоли – другой испытанной нейтральной поверхности – интенсивность метаболизма сообщества обрастания хорошо сопоставима с таковой на медьсодержащих токсичных субстратах – нафтенате меди и краске ЯН-7А. У 10-суточного сообщества на ЯН-7А метаболические процессы были даже в 3-4 раза более интенсивными, чем у такого же сообщества на канифоли. Таким образом, испытанные нами биоциды мало влияют на скорость обмена веществ у бактерий.

Заключение

Анализ литературы, посвященной данному вопросу, позволяет предполагать, что наблюдаемое явление обусловлено наличием на поверхности клеток бактерий центров связывания металлов [7]. Показано, что наибольшим сродством к этим центрам обладает ион меди. Кроме того, выделяемые бактериями во внешнюю среду органические вещества также связывают двухвалентные ионы меди с образованием комплексных медьорганических соединений. С увеличением pH способность бактериальных клеток связывать ионы меди увеличивается [8]. Таким образом, противообрастающие покрытия, изготовленные на основе медьсодержащих биоцидов, не препятствуют заселению субстрата микроорганизмами. При этом различия в скорости метаболических процессов у бактерий, выросших на нейтральных и ток-



сичных медьсодержащих поверхностях, относительно невелики. Изменения численности микроорганизмов в сообществе обрастания связаны с возрастом сообщества, а также с сезоном.

Литература

1. Горбенко Ю.А. Влияние морских бактерий на работу термопластичных противообрастающих красок (ТПК) в море / Ю.А. Горбенко, Ю.Л. Ковальчук // Экология моря. 1982. Вып. 9. С. 84-88.
2. Горбенко Ю.А. Влияние слизистой пленки микроорганизмов на выделение биоцидов противообрастаемой краской / Ю.А.

Ключевые слова:

Черное море, микрообрастание, медьсодержащие биоциды, метаболическая активность

Горбенко, Л.Л. Смирнова // Экология моря. 1987. Вып. 25. С. 85-88.

3. Чердынцева Л.М. Влияние солей тяжелых металлов на эффективность усвоения бактериопланктоном растворенного органического вещества / Чердынцева Л.М., Вирцавс М.В. // Экспериментальная водная токсикология. 1986. № 11. С. 161-167.

4. Горбенко Ю.А. Экология морских микроорганизмов перифитона. Киев: Наукова думка, 1977. 252 с.

5. Таможняя В.А. Внешний азотистый и углеводный метаболизм микросообщества перифитона и взвеси / В.А. Таможняя, С.А. Горомосова // Экология моря. 1988. Вып. 29. С. 18-25.

6. Fuhrman J. Close coupling between release and uptake of dissolved free amino acids in seawater studied by an isotope dilution approach // Marine Ecology Progress Series. 1987. V. 37, № 1. P. 45-52.

7. Gonsalves M.L.S. Metall ion binding by biological surfaces: voltammetric assessment in the presence of bacteria / M.L.S. Gonsalves, L. Sigg, M. Reutlinger, W. Stumm // Science of Total Environment. 1987. V. 60. P. 105-119.

8. Maurice C.G. Biomass and compositional changes in the periphytic community of an artificial stream in response to lowered pH / C.G. Maurice, R.L. Lowe, T.M. Burton, R.M. Stanford // Water Air and Soil Pollutions. 1987. V. 33, № 1-2. P. 165-177.



Yu.L. Kovalchuk, O.P. Poltarukha

COPPER-CONTAINING BIOCIDES INFLUENCE ON THE METABOLIC ACTIVITY OF MICROFOULING COMMUNITY IN SEVASTOPOL BAY, THE BLACK SEA

The qualitative and quantitative estimation of the metabolic activity of the Black Sea microfouling communities has been carried out. The studied microfouling communities have been grown over the non-toxic (glass, colophon), little-toxic (copper naphthenate) and toxic (antifouling paint «YaN-7A») surfaces during different seasons. The experimental communities were from 10 to 70 days old. The

following parameters of the studied communities have been estimated: a fouling community biomass, the influence of the experimental community on the water pH, the uptake/release level of the carbohydrates, nitrogen-containing substances (in view of the microorganism quantity) and the total dissolved organic matter. The copper-containing biocides were shown to have the little influence on the microfouling

community metabolism. As for the observed differences in the experimental community metabolism, they are explained by the differences in the age of a fouling community and also by seasonal dynamics.

Key words: the Black Sea, microfouling, copper-containing biocides, metabolic activity

ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ катаболизма незамещенного пиридина штаммом бактерий *Rhodococcus* *wratislaviensis* KM-P

Из почвенных образцов, подвергавшихся воздействию незамещенного пиридина, выделен штамм бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* KM-P, который использует пиридин в качестве единственного источника углерода, азота и энергии. В концентрации до 2.8 г/л бактерии способны полностью утилизировать пиридин в течение 26 ч. Выделены промежуточные продукты деградации изучаемого соединения, для идентификации которых использовались методы масс- и хроматомасс-спектрометрии. Показано, что раскрытию кольца предшествует реакция его гидроксирования. Штамм бактерий может быть использован для очистки промышленных сточных вод от пиридина.



Введение

С момента возникновения цивилизованного общества перед ним все время стояла проблема охраны окружающей среды. Из-за промышленной, сельскохозяйственной и бытовой деятельности человека постоянно происходили изменения физических, химических и биологических свойств окружающей среды, причем многие из этих изменений весьма неблагоприятны. В биосфере стали появляться и накапливаться разнообразные органические вещества, возникшие путем синтеза, направленного человеком и поэтому чужеродные экосистеме – пластики, синтетические полимерные материалы, синтетические моющие средства, смазочные материалы и побочные продукты химической промышленности.

Пиридин и его производные – важный класс гетероциклических соединений, широко используемый в химической промышленности. Пиридиновое кольцо является структурным фрагментом многих жизненно-необходимых человеку метаболитов, например, витаминов никотинамида В₃ и пиридоксина

Ф.М. Хасаева*,
кандидат
биологических наук,
докторант
химического
факультета,
Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова

Н.В. Василюк,
аспирантка
химического
факультета,
Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова

В₆. Их дефицит (пеллагра, авитаминоз по В₆) несовместим с жизнью. Производными пиридина являются некоторые лекарства, в свое время совершившие революцию в лечении туберкулеза (фтивазид), заболеваний сердца (кордиамин – сильный стимулятор ЦНС, сосудо-двигательного и дыхательного центров), используются в качестве снотворных (ивадал). В чистом виде пиридин широко используется и как растворитель, и как исходный реагент при производстве химикатов для сельского хозяйства (гербициды паракват, дикват и пиклорам), красителей, поликарбонатных резин и т. д.

В организм пиридин может попасть при вдыхании паров и адсорбции их через кожу. Он также адсорбируется в желудочно-кишечном тракте при потреблении загрязненных продуктов и воды. При отравлении наблюдается покраснение глаз и кожи, сбой в работе печени, почек, желудочно-кишечного тракта, нарушение функций центральной нервной

* Адрес для корреспонденции: khasaeva@yandex.ru

системы [1]. Пиридин относится к метгемоглобинообразователям [2] и в отношении канцерогенности он отнесен к 3-й группе [3].

Хорошая растворимость пиридина в воде обеспечивает легкость его транспорта и распространения в окружающей среде. Поэтому особую опасность для экосистем представляют сточные воды коксохимических, нефтеперерабатывающих, фармацевтических и химических производств. В питьевой воде ПДК пиридина составляет 0,2 мг/л, класс опасности – второй (высокоопасные вещества) [4]. Следовательно, необходима очень глубокая очистка таких вод. На данный момент предложены различные физико-химические способы очистки сточных вод от пиридиновых загрязнений: адсорбция [5, 6], адсорбция с электросорбцией [7], озонирование, ионный обмен [5].

Воду можно рассматривать как возобновляемый ресурс. Однако, сравнивая стоимость необходимого для очистки оборудования со стоимостью водопроводной воды, очистку загрязненной органическими веществами воды обычно считают неэкономичной. Повторное использование промышленных сточных вод экономично только в тяжелой промышленности (энергетика, сталелитейное производство и угледобывающая промышленность), где можно применять не такую чистую воду, как питьевая, и поэтому свести к минимуму обработку сточных вод. Основные трудности здесь связаны с наличием соединений, которые изолируются с трудом или не поддаются переработке. Возможно, эту проблему удастся решить,



используя микроорганизмы, которые приобрели способность разрушать такие соединения [8]. Действительно, наиболее приемлемым, эффективным и безальтернативным методом очистки сточных вод от пиридиновых соединений до настоящего времени остается биологический, в частности, микробиологический метод [9]. Нужно отметить, что биodeградация органических соединений, загрязняющих окружающую среду, оправдана только в том случае, если в результате происходит их полная минерализация, разрушение и детоксикация. Если же биохимическая модификация этих соединений приводит к повышению их токсичности или увеличивает время нахождения в среде, она становится не только нецелесообразной, но даже вредной. Несомненно, идеальным способом дезактивации отходов и сточных вод является метод микробной деградации. В 1914 г. была впервые опубликована информация о возможности разрушения пиридина микроорганизмами. Данный эффект был обнаружен при стерилизации почв раствором пиридина [10]. Впоследствии это направление интенсивно развивалось. Сейчас известно, что способность к деградации пиридинового кольца присуща ряду микроорганизмов, однако до сих пор четкого представления о протекающих процессах нет [11].

Ранее авторами данной статьи были выделены штаммы бактерий, способные к деградации пиридина и его производных. Один из них был идентифицирован как *Arthrobacter sp.* КМ-4 [12]. Показано, что первичной реакцией ферментной системы штамма является гидроксирование пиридинового кольца, которое приводит к его раскрытию [13]; также представлен путь катаболизма этого соединения [14]. Исследование другого штамма бактерий – *Rhodococcus erythropolis* КМ-Р показало, что он с высокой скоростью утилизирует 2,4-диметилпиридин [15]. Целью настоящей работы было изучение, выделение и идентификация интермедиатов процесса деградации пиридина штаммом бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р и установление пути катаболизма данного соединения с применением методов хроматомасс-спектрометрии.

Материалы и методы исследования

Штамм бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р был выделен из почвенных образцов, отобранных с территории предприятия, сточные воды которого содержали пиридин и производные пириди-

на. Выделенный штамм был идентифицирован как *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р. [16]. Количественное определение потребления пиридина в культуральной жидкости (КЖ) проводили на спектрофотометре «Hitachi-200-20» (Япония) при 255 нм. Для этого КЖ подкисляли концентрированной HCl и освобождали от клеток центрифугированием. 1 мл супернатанта КЖ переносили в колбу, доводили до объема 100 мл 0,1 N раствором HCl и определяли величину оптической плотности. В качестве субстрата для деградации использовали коммерческий реактив – пиридин марки «ч», который непосредственно перед внесением в среду перегоняли. Контроль чистоты осуществляли методом ГЖХ.

Выделение продуктов деградации из КЖ проводили в динамике роста культуры в объеме 1-2 л. КЖ подкисляли до pH 2,0-3,0 концентрированной HCl и отделяли от клеток центрифугированием. Супернатант упаривали на роторном испарителе до 0,1 объема при 50 °С, затем раствор подщелачивали 40 %-ным NaOH до pH 8,0-9,0 и экстрагировали его горячим хлороформом в экстракторе для тяжелых жидкостей в течение 25-30 ч. Полученный хлороформный щелочной экстракт 1 упаривали досуха на роторном испарителе. Оставшийся водный раствор нейтрализовали концентрированной HCl до pH 6,5-7,0, экстрагировали горячим хлороформом и нейтральный экстракт 2 упаривали досуха. Оставшийся водный нейтральный остаток подкисляли до pH 3,0 концентрированной HCl, экстрагировали горячим хлороформом и кислый экстракт 3 снова упаривали досуха.

Выделение и идентификация индивидуальных продуктов деградации. Упаренные экстракты 1-3 растворяли в 0,5-1,0 мл этанола и хроматографировали на пластинках «Silufol UV-254» (DC-Alufolies Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck) и пластинках с целлюлозой (TLC-Ready Plastic Sheets F₁₄₄₀). Использовали следующие системы растворителей: № 1 – хлороформ – ацетон – этанол (7:2:2); № 2 – этанол – аммиак – вода (20:1:4); № 3 – хлороформ, насыщенный аммиаком; № 4 – ацетонитрил – вода (1:1); № 5 – петролейный эфир – этилацетат – ацетон (5:1:1) Проявление хроматограмм осуществляли в УФ свете или парами йода. Фенольные соединения проявляли опрыскиванием хроматограмм 2 %-ным спиртовым раствором хлорного железа. Кетокислоты идентифицировали, опрыскивая хроматограммы 0,5 %-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 N растворе HCl. Карбоновые



кислоты проявляли опрыскиванием хроматограмм 0,05 %-ным спиртовым раствором бромкрезолового зеленого (pH 7,0-8,0).

Для препаративного выделения индивидуальных продуктов использовали тонкослойную и колоночную хроматографию. В первом случае экстракты, растворенные в этаноле, хроматографировали на силикагеле (PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck), используя системы растворителей № 1, № 2 и № 5. После просмотра хроматограмм в УФ свете хроматографические зоны сорбента вырезали и элюировали: экстракт 1 – системами № 2 и № 5, экстракт 3 – метанолом. Полученные растворы фильтровали, фильтраты упаривали на роторном испарителе, осадок растворяли в этаноле. Структуру выделенных индивидуальных соединений определяли масс-спектрометрически.

Выделение карбоновых кислот осуществляли, используя колоночную хроматографию (30×1,7) на целлюлозе (целлюлоза микрокристаллическая ЛК, для колоночной хроматографии, Chemapol, CzSR) в системе № 2 и на силикагеле (10×1,5) (Silicagel L40/100, Chemapol, CzSR) в системе № 5, а также тонкослойную препаративную хроматографию в системах № 1, № 2, № 5.

Выделенные индивидуальные соединения анализировали с помощью масс- и хромато-масс-спектрометрии, УФ-, ИК-спектров, ВЭЖХ. Анализу подвергались непосредственно выделенные соединения, либо их триметилсилильные (ТМС) производные, либо 2,4-динитрофенилгидразоны.

Триметилсилилирование полученных образцов проводили по методу, описанному в [17]. К исследуемому образцу добавили 25 мкл ацетонитрила, 25 мкл дихлорэтана и 50 мкл бис-триметилсилилтри-фторацетамида

(Regisil BSTFA), смесь выдерживали 30 мин при 150-160 °С.

2,4-динитрофенилгидразоны кетокислот получали путем обработки образцов раствором 2,4-динитрофенилгидразина в хлорной кислоте [18] с последующим разделением в тонком слое силикагеля.

ГХ-МС анализ проводили на приборе «Varian-MAT-311» со стеклянной капиллярной колонкой длиной 50 м × 0,2 мм с неподвижной фазой SE-30. Масс-спектры электронной ионизации получены при энергии 70 эВ. Масс-спектры триметилсилилированных свидетелей снимались на том же приборе в тех же условиях.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре «Hitachi-200-20», ИК-спектры – на приборе «UR-20». ВЭЖХ выполняли на приборе Милихром в системе гексан-изопропанол (3:2) при длине волны 220 нм.

Результаты и их обсуждение

Большинство данных о путях метаболизма того или иного органического соединения получают при работе с бесклеточными экстрактами, определяя активности соответствующих ферментов. Однако бесклеточные экстракты не обладали пиридиноокисляющей активностью. Поэтому исследование путей метаболизма пиридина *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р было основано на изучении строения промежуточных продуктов как в растущей культуре, так и в суспензии отмытых клеток.

При измерении спектров поглощения КЖ наблюдали поглощение только самого субстрата ($\lambda_{\max}=255$ нм), которое полностью исчезало к концу стационарной фазы роста. Выделение индивидуальных продуктов деградации из КЖ проводили при росте штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р на синтетической среде с пиридином. Выделенные продукты состояли, как правило, из смеси веществ, при этом, хотя и извлекались из больших объемов КЖ (1-2 л), были получены в крайне малых количествах (доли мг). Поэтому идентификацию многих из них удалось осуществить (чаще в виде триметилсилилированных производных) лишь при использовании хроматомасс-спектрометрии. При хроматографировании экстракта 1 (щелочного) КЖ родококка, растущего на пиридине, был выделен образец, который по данным ГХ-МС анализа содержал два вещества. Масс-спектральный распад одного из них с молекулярной массой 97 (табл. 1), позволяет интерпретировать его как продукт гидратации пиридина. В масс-спектре второ-

Ключевые слова:

биodeградация,
пиридин,
гидроксипиридин,
штамм-деструктор

го вещества наблюдается пик молекулярного иона с массой 95, что соответствует моногидроксипиридину (α -пиридону). Такая структура полностью подтверждается масс-спектральным распадом моно-ТМС-производного этого соединения – фрагментация вещества 167 (табл. 1) идентична таковой для моно-ТМС-производного синтетического свидетеля 2-гидроксипиридина.

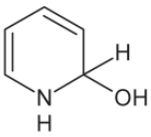
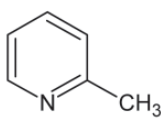
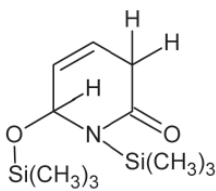
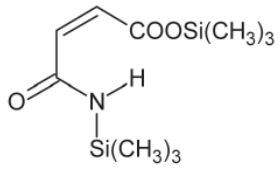
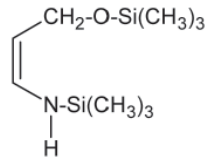
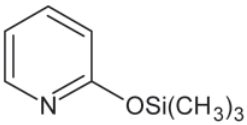
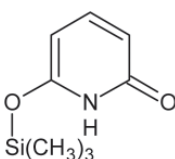
С помощью тонкослойной хроматографии из экстракта 3 (кислого) был получен образец, анализ которого методом ГХ-МС показал его неоднородность. На хроматограмме были получены два четких пика разной интенсивности. Один из пиков соответствовал ТМС-производному вещества, в его масс-спектре наблюдался молекулярный пик с массой 257, а также пики фрагментных ионов, представленные в табл. 1. Такая молекулярная масса и фрагментация может соответствовать продукту гидратации 2-гидроксипиридина в виде бис-ТМС-производного. Время удержания (R_t) этого вещества на хроматограмме составляло 5 мин 37 сек. Таким образом, по данной хроматографической характеристике, также как и по его масс-спектральному распаду, наиболее вероятной структурой для этого соединения является структура 2,6-дигидрокси-1,2-дигидропиридина. Другой пик на основании молекулярной массы, равной 233 и по масс-спектральному распаду (табл. 1) был идентифицирован как амид β -гидроксипропионовой кислоты в виде бис-ТМС-производного, который может образоваться в результате гидроксирования таутомерной формы этого же соединения по кратной связи с последующим ее разрывом (рис. 1).

Еще два вещества, обнаруженные в экстрактах КЖ *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р, изучали в виде ТМС-производных. Одно из соединений, с молекулярной массой 183, временем удерживания 5 мин 5 сек, соответствовало моно-ТМС-производному 2,6-диметилпиридина (табл.1) Второе вещество с молекулярной массой 273 и временем выхода 11 мин 30 сек, по масс-спектру соответствовало бис-ТМС-производному 4-карбониламино-3-бутеновой кислоты. Эта кислота может образоваться из 2,6-дигидроксипиридина путем гидролитического расщепления по С-N связи.

Наконец, еще одно вещество, имеющее молекулярную массу 205, представляло собой бис-ТМС-производное карбаминовой кислоты. Дальнейший метаболизм 4-карбаминамино-3-бутеновой кислоты можно представить как окислительное расщепление по кратной связи с образованием малонового полуальдегида и амина гликолевой кислоты.

Таблица 1

Основные обнаруженные интермедиаты и их масс-спектры

Структура соединения	m/z	Интенсивность в % к максимальному иону	Процесс образования фрагмента
Гидрат пиридина 	97 95 80 79 59 52 43	19 13 70 64 100 41 76	M M-2H M-OH M-H ₂ O M-C ₃ H ₂ M-H ₂ O-HCN HO-CN
2-гидроксипиридин 	95 78 67 52 43	24 84 22 70 100	M M-OH M-CO M-HO-CN HO-CN
2,6-дигидрокси-1,2-дигидропиридин в виде бис-ТМС-производного 	257 215 185 145 129 103 73	37 100 83 94 15 36 62	M M-CH ₂ CO (M-(CH ₃) ₂ SiCH ₂ =A A-C ₃ H ₄ A-C ₂ H ₂ NO A-C ₃ H ₄ NCO Si(CH ₃) ₃
4-карбониламино-3-бутеновая к-та в виде бис-ТМС-производного 	273 258 230 202 156 147 73	2 16 12 4 100 10 32	M M-CH ₃ M-CH ₃ -CO M-CH ₃ -2CO M-COOSi(CH ₃) ₃ (CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃
Бис-ТМС-производное амида β-гидроксипропионовой кислоты 	233 218 202 130 116 73	4 100 16 19 2 8	M M-CH ₃ M-OCH ₃ M-CH ₂ OSi(CH ₃) ₃ (CH ₃) ₃ SiNHCO (CH ₃) ₃ Si
Моно-ТМС-производное 2-гидроксипиридина 	176 166 152 136 122 78 73	18(56) 18(50) 100(100) 2(11) 8(19) 10(26) 3(7)	M M-H M-(CH ₃) ₃ M-H-2(CH ₃) ₃ M-CH ₃ -CH ₂ O M-OSi(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃
Моно-ТМС-производное 2,6-ди-гидроксипиридина 	183 168 155 150 139 212 100 95 81 73	25 24 6 2 9 4 3 3 4 100	M M-CH ₃ M-CO M-CH ₃ -H ₂ O M-CH ₃ -CHO M-CH ₃ -CHO-HCN (CH ₃) ₂ SiOCN M-OSi(CH ₃) ₂ CH ₂ M-CHOSi(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃

Окисление микроорганизмом последнего соединения приводит к появлению полуамида шавелевой кислоты, который в процессе ТМС-силилирования даст его моно ТМС-производное. При нагревании (в процессе силилирования) произойдет окислительное декарбоксилирование моно-ТМС-производного амида шавелевой кислоты с образованием моно-ТМС-производного карбамино-вой кислоты, последнее в условиях избытка силилирующего агента превращается бис-ТМС-производное, пик которого и был обнаружен на хроматомасс-спектрограмме.

При росте *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р на синтетической среде с 2-гидроксипиридином потребление данного субстрата и накопление биомассы происходило только после добавления пиридина (0,3 г/л). ГХ-МС анализ ТМС-производных продуктов, выделенных из экстрактов КЖ, позволил идентифицировать вещества с молекулярными массами 183, 273 и 233, которые по своим характеристикам соответствовали моно-ТМС-производному 2,6-дигидроксипиридина, бис-ТМС-производным 4-карбониламино-3-бутеновой кислоты и амида β-гидроксипропионовой кислоты (табл. 1).

Итак, путь катаболизма пиридина штаммом бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р можно изобразить следующей схемой (рис. 1).

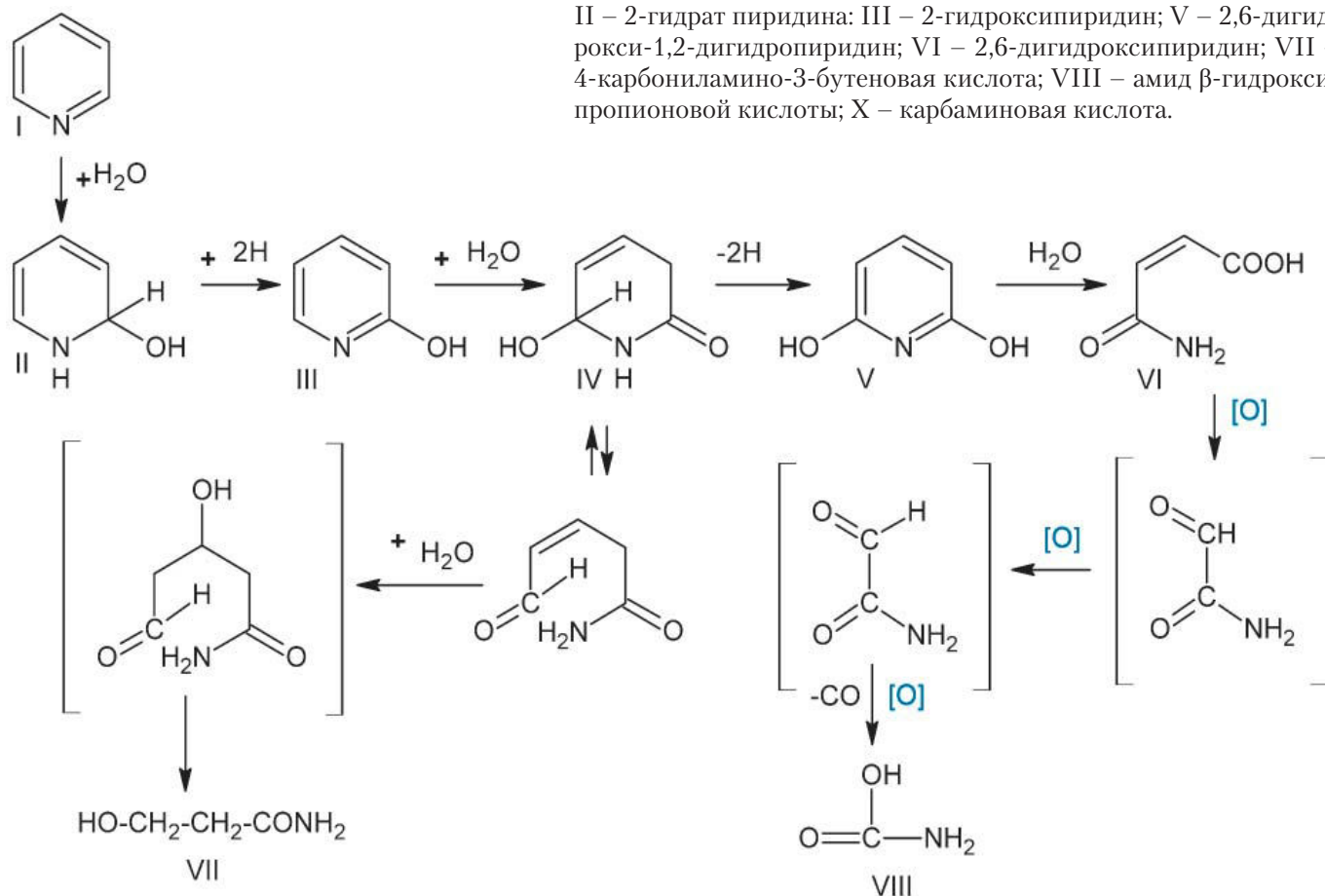


Заключение

В результате проведенных исследований было показано, что деградация пиридина штаммом бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р идет по окислительному пути. Используя методы хроматомасс-спектрометрии, удалось установить структуры начальных продуктов метаболизма пиридина, которыми оказались 2- и 2,6-дигидроксипиридиноиды. На основании анализа продуктов раскрытия дигидроксипиридинов установлено, что пиридиновое кольцо подвергается гидролитическому разрыву по С-Н связи. Такие низкомолекулярные соединения раскрытия кольца как 4-карбониламино-3-бутеновая, амид β-гидроксипропионовой и карбаминовая кислоты легко включаются в основной обмен бактериальных клеток, что приводит к полной утилизации субстрата. Таким образом, штамм бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р может быть рекомендован для очистки промышленных сточных вод от незамещенного пиридина.

Рис. 1. Катаболизм пиридина (I) штаммом бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* КМ-Р

II – 2-гидрат пиридина; III – 2-гидроксипиридин; V – 2,6-дигидрокси-1,2-дигидропиридин; VI – 2,6-дигидроксипиридин; VII – 4-карбониламино-3-бутеновая кислота; VIII – амид β-гидроксипропионовой кислоты; X – карбаминовая кислота.



Литература

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR). Atlanta, GA:U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Toxicological profile for pyridine. 1992.
2. Куценко С.А. Основы токсикологии. С.-П.: Фолиант. 2004. 720 с.
3. International Agency for Research on Cancer (IARC). Pyridine. //Summaries&Evaluations. 2000. V. 77.
4. ГН 2.1.5.2280-07. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. 2007.
5. Akita S. Sorption equilibria of pyridine derivatives in aqueous solution on porous resins and ion exchange resins / Akita S., Takeuchi H. //J. Chem. Eng. Jpn. 1993. V. 26. № 3. P. 237–241.
6. Sabah E. Interaction of pyridine derivatives with sepiolite / Sabah E., Celik M.S. //J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 251. № 1. P. 33–38.
7. Niu J. Development of techniques for purification of wastewaters: removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodes using in situ optical spectrometry / Niu J., Conway B.E. //J. Electroanal. Chem. 2002. V. 521. № 1-2. P. 16-28.
8. Кузьмина Н.А. Биотехнология: введение, промышленные аспекты (учебное пособие). Омск: ОмГПУ, 1995. 88 с.
9. Алиева Р.М. Микробиологические аспекты очистки сточных вод. Дисс..... докт. биол. наук. МГУ им. М.В. Ломоносова. 1987.
10. Buddin W. Partial sterilization of soil by volatile and nonvolatile antiseptics. //J. Agric. Science.1914. V. 6. № 4. P. 417-455.
11. Коростелева Л.А., Кост А.Н., Воробьева Л.И., Модянова Л.В., Терентьев П.Б., Куликов Н.С. Микробиологическая деградация пиридина и 3-метилпиридина. // Микробиология, 1981. Т.17. С.380-388.
12. Хасаева Ф.М. Arthrobacter crystallopoietes KM-4 – штамм-деструктор метил- и диметилпиридинов / Ф.М. Хасаева, Л.В. Модянова, Л.И. Воробьева, П.Б. Терентьев //Биотехнология. 2007. № 3. С. 58-63.
13. Хасаева Ф.М.. Изучение начальных путей катаболизма пиридина штаммом Arthrobacter sp. KM-4 / Ф.М. Хасаева, П.Б. Терентьев //Вода: Химия и Экология. 2008. № 4. С. 35-40
14. Хасаева Ф.М. Изучение путей катаболизма пиридина штаммом Arthrobacter sp. KM-4 / Ф.М. Хасаева, П.Б. Терентьев //Вода: Химия и Экология. 2008. № 6. С. 35-41.
15. Хасаева Ф.М. Биodeградация 2,4-диметилпиридина штаммом Rhodococcus sp. / Ф.М. Хасаева, Л.И. Воробьева, Л.В. Модянова, П.Б. Терентьев // Биотехнология, 2008, № 1, С. 72-78.
16. Хасаева Ф.М. Штамм бактерий *Rhodococcus wratislaviensis* KM-P – деструктор незамещенного пиридина / Ф.М. Хасаева, Н.В. Василюк, А.Т. Лебедев, Т.В. Колганова, Т.П. Турова // Вода: Химия и экология. 2010. № 6. С. 33-39.
17. Gehrke C.W. Gas-liquid chromatography of purine and pyrimidine bases / Gehrke C.W., Laking D.B. // J. Chromatogr. 1971. V. 64. P. 45-63.
18. Кост А.Н. Общий практикум по органической химии. М.: Мир. 1965. 680 с.



F.M. Khasaeva, N.V. Vasilyuk

CATABOLISM ROUTES OF UNSUBSTITUTED PYRIDINE BY *Rhodococcus wratislaviensis* KM-P BACTERIA STRAIN

Soil samples were treated by unsubstituted pyridine, as a result *Rhodococcus wratislaviensis* KM-P bacteria strain has been isolated, the strain consumes pyridine as the only source of carbon, nitrogen and energy. With concentration being up to 2,8 g/l bacteria are capable to

complete pyridine utilization in the period of 26 hours. Biodegradation intermediates have been singled out, they were analyzed by mass- and combined gas chromatography mass-spectrometry. Hydroxylation reactions were shown to precede ring opening reactions. The bacteria strain may be

used for pyridine waste water purification.

Key words: biodegradation, pyridine, hydroxypyridines, strain – destructor

СОРБЦИЯ шестивалентного хрома ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НАНОРАЗМЕРНЫМ МАГНЕТИТОМ

В данной работе для удаления хрома(VI) из водных растворов использовались наночастицы магнетита (Fe_3O_4), полученные тремя различными методами: (1) методом газофазного синтеза, (2) методом химического осаждения из водных растворов, (3) методом лазерного распыления. Было изучено влияние размера и структуры наночастиц магнетита на удаление токсичного хрома (VI) из водного раствора, моделирующего грунтовые и сточные воды, при разных температурах раствора. Показано, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления хрома (VI) из сточных и загрязнённых природных вод. Обнаружено, что адсорбция хрома (VI) магнетитом имеет необратимый и хемосорбционный характер, и даже небольшое увеличение температуры раствора при адсорбционном процессе резко увеличивает его эффективность.



Введение

Очистка природных и сточных вод от шестивалентного хрома представляет собой чрезвычайно важную задачу в виду его высокой токсичности. Существует целый ряд методов удаления хрома (VI) из водных растворов. Однако почти все они связаны с использованием различных химических реагентов. В результате, после их применения содержание очищенных сточных вод возрастает, и часто они становятся непригодными для сброса в окружающую среду или промканализацию. Особенно это касается сточных вод, в которых содержание хрома (VI) превышает 5-10 мг/л. Одним из перспективных способов удаления Cr (VI) из растворов является сорбционный метод [1-6]. Его главное достоинство заключается в том, что он практически не вносит в очищаемый раствор новых, посторонних, ионов и веществ. Это позволяет использовать данный метод для регенерации ряда технологических растворов (например, в гальванике), а также для очистки загрязнённых природных вод с целью их

О.Д. Линников*,
кандидат химических
наук, ведущий
научный сотрудник,
Институт химии
твёрдого тела
УрО РАН

И.В. Родина,
научный сотрудник,
Институт химии
твёрдого тела
УрО РАН

В.Г. Шевченко,
доктор химических
наук, заведующий
лабораторией,
Институт химии
твёрдого тела
УрО РАН

последующего использования в коммунальном хозяйстве.

Сорбционная ёмкость сорбентов в значительной степени определяется их удельной поверхностью, которая возрастает при уменьшении размера частиц сорбента. Однако при этом, соответственно, усложняются процессы отделения сорбентов от раствора традиционными методами отстаивания и фильтрования. Поэтому важной задачей является получение сорбентов, которые: (1) обладают хорошими сорбционными свойствами и (2) легко отделяются от раствора. Эта задача может быть решена, если в качестве сорбента использовать порошок из малых ферромагнитных частиц, которые после сорбции загрязнителей отделяются от раствора под действием градиентного магнитного поля. Одним из примеров такого ферромагнитного сорбента является магнетит Fe_3O_4 [1-6].

Целью данной работы было исследование возможности применения магнетита в каче-

* Адрес для корреспонденции: linnikov@mail.ru

стве сорбента для удаления шестивалентного хрома из природных и сточных вод. Значительный интерес представлял также вопрос о влиянии размера, структуры и способа синтеза полученных частиц на сорбционные свойства магнетита.

Материалы и методы исследования

Процесс сорбции шестивалентного хрома магнетитом изучался в водном растворе, моделирующем природные и сточные воды, который готовился путём растворения в дистиллированной воде сульфата натрия (Na_2SO_4) и хромата калия (K_2CrO_4). Объём модельного раствора в каждом опыте составлял 50 мл. Концентрация сульфата натрия в модельном растворе была равна 400 мг/л, а шестивалентного хрома – 50 мг/л. Исследования проводились в статических условиях, при разных температурах и при периодическом перемешивании растворов. Общее время выдержки растворов после введения в них порошка магнетита менялось от примерно 24 часов (при проведении процесса сорбции при температурах 30–80 °С) до семи суток (при проведении процесса при комнатной температуре 25 ± 2 °С). Концентрация хрома (VI) в растворе определялась фотоколориметрическим методом с дифенилкарбазидом [7]. В качестве сорбента были использованы образцы порошков магнетита, синтезированные тремя способами: (1) методом газофазного синтеза [8], (2) методом химического осаждения из водных растворов [9] и (3) методом лазерного распыления [10].



А.Е. Ермаков,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией,
Институт физики металлов УрО РАН

И.В. Медведева,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

А.А. Мысик,
научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

М.А. Уймин,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

Н.Н. Щеголева,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

В.В. Платонов,
кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник,
Институт электрофизики УрО РАН

В.В. Осипов,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией,
Институт электрофизики УрО РАН

При газофазном синтезе магнетит получали за счёт взаимодействия паров расплавленного железа с потоком газа, состоящего из аргона и кислорода в определённом соотношении [8]. Метод химического осаждения заключался в осаждении гидроксида железа (II) из водного раствора FeSO_4 при pH 10–12 с последующей аэрацией и нагревом суспензии до температуры 60–90 °С [9]. При лазерном распылении магнетит получали путём испарения мишени из порошка Fe_2O_3 импульсно-периодическим лазером [10]. Рентгенофазовый анализ полученных порошков выполнялся на дифрактометре ДРОН-6 в излучении $\text{K}\alpha\text{-Cr}$. Намагниченность измерялась с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кэ при комнатной температуре. Удельная поверхность и средний размер частиц порошков определялись методом тепловой десорбции аргона на установке ГХ-1 (метод точечной БЭТ), а также из данных рентгенофазового анализа. Для электронно-микроскопического исследования использовался на микроскоп CM30 фирмы Philips.

Результаты и их обсуждение

Некоторые физико-химические свойства синтезированных образцов магнетита приведены в *табл. 1*, а внешний вид и электронно-микрофотографическое изображение одного из них – на *рис. 1*.

Как видно, полученные порошки магнетита имели тёмно-коричневый цвет и состояли из наночастиц размером 16–54 нм. Причём

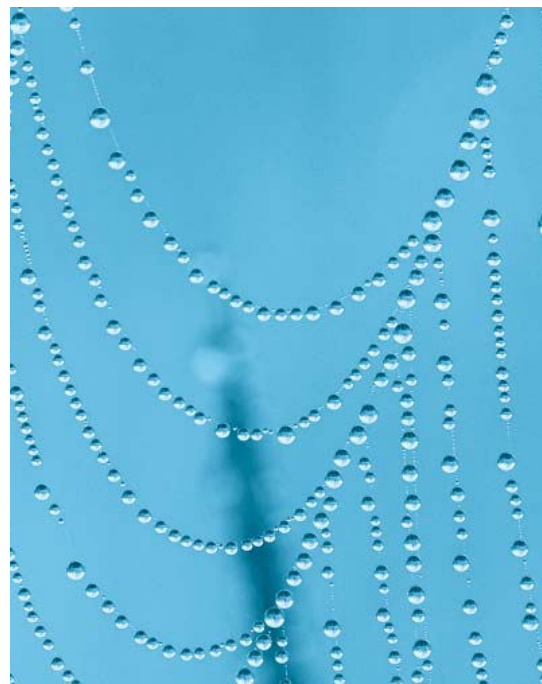


Таблица 1

Физико-химические свойства испытанных образцов магнетита (М – намагниченность, $d_{ср}$ – средний диаметр частиц; $S_{уд}$ – удельная поверхность частиц)

№ образца	Метод получения	Структура	М, А·м ² /кг	$S_{уд}$ (по БЭТ), м ² /г	$d_{ср}$ (БЭТ/рентген), нм
1	Газофазный	Орторомбическая	81	44,3	26/22
2	Газофазный	Орторомбическая	70	71,2	16/21
3	Химическое осаждение из водного раствора	Тетрагональная	82	21,9	53/32
4	Газофазный	Тетрагональная	84	21,4	54/54
5	Лазерное распыление	Кубическая	76	68,8	17/не опред.
6	Лазерное распыление	Кубическая	74	49,9	23/не опред.

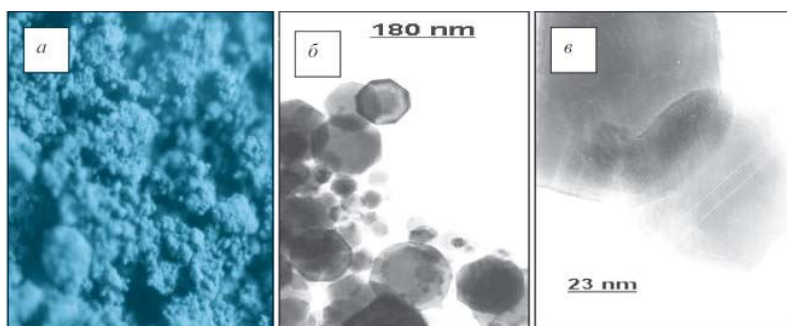


Рис. 1. Внешний вид (а) и электронно-микрофотографическое изображение (б и в) синтезированного образца магнетита № 4.

средний размер частиц, определённый с помощью рентгеновского анализа, оказался близок к результатам его расчёта по данным об удельной поверхности синтезированных порошков (при расчёте было принято, что плотность магнетита равна 5180 кг/м³ [11]). Кроме того, прямые микроскопические измерения размера частиц магнетита также

подтвердили это (рис. 2). Данный факт указывает на то, что все полученные порошки магнетита действительно состояли из отдельных наночастиц указанного размера и не представляли собой пористые агломераты.

При помещении синтезированных порошков в модельный раствор было обнаружено образование крупных агрегатов из наночастиц магнетита, достигавших микронных размеров. Дисперсный состав этих агрегатов был определён по скорости их осаждения в модельном растворе фотоседиментационным методом [12]. Расчётная удельная поверхность этих агрегатов (вычисленная исходя из среднего размера агрегатов) оказалась на три порядка меньше удельной поверхности исходных нанопорошков магнетита. Образовавшиеся агрегаты были очень устойчивы и не разрушались при механическом перемешивании растворов. При воздействии на суспензию ультразвуком наблюдалось частичное разрушение агрегатов (рис. 3), их

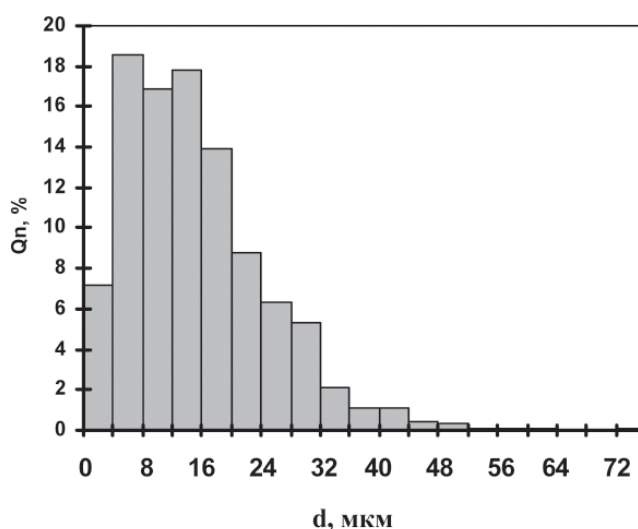


Рис. 2. Распределение по размерам частиц магнетита в образце № 5. Q_n – доля частиц размером (диаметром) d .

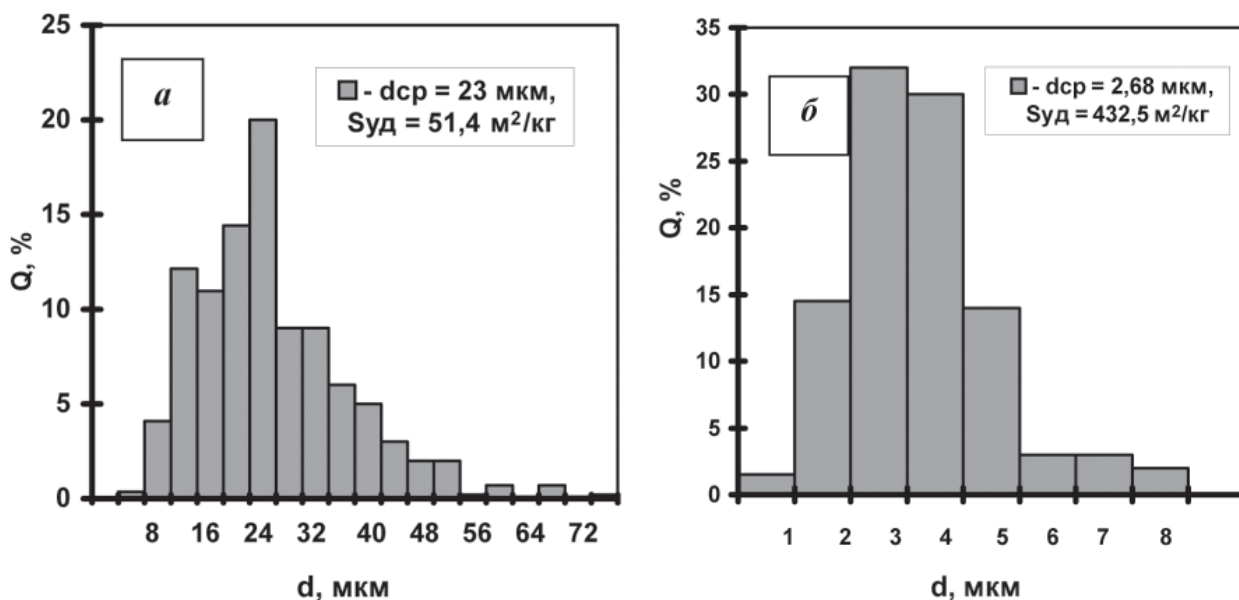


Рис. 3. Влияние ультразвука на дисперсный состав образовавшихся в модельном растворе агрегатов из наночастиц магнетита (образец № 1): *a* – гранулометрический состав агрегатов из наночастиц магнетита в модельном растворе до воздействия на него ультразвука; *б* – то же после воздействия ультразвука. Q – массовая доля агрегатов (частиц) диаметра (размера) d ; $S_{уд}$ – удельная поверхность частиц.

средний размер при этом уменьшался, а расчётная удельная поверхность возрастала почти в 10 раз.

Проведённый химический анализ растворов после их выдержки в течение семи суток при комнатной температуре показал, что с увеличением массы внесённого в них магнетита концентрация шестивалентного хрома в растворах уменьшалась, т.е. наблюдался процесс сорбции хрома (VI). Причём воздействие на раствор ультразвуком, в результате которого расчётная удельная поверхность

образовавшихся агрегатов из наночастиц магнетита возрастала (см. рис. 3), не приводило к последующему снижению остаточной концентрации хрома (VI) в растворе (рис. 4). Это указывает на то, что ультразвук не изменял фактическую поверхность частиц магнетита. Следовательно, несмотря на агрегацию наночастиц магнетита в растворе, вся их поверхность оставалась доступной для сорбции. Это, в свою очередь, позволило сравнить между собой по эффективности сорбции порошки магнетита, полученные разными методами (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что магнетит является довольно эффективным сорбентом для удаления хрома (VI) из растворов. При введении его в модельный раствор достигается значительное снижение остаточной концентрации хрома (VI). Причём все полученные экспериментальные данные могут быть

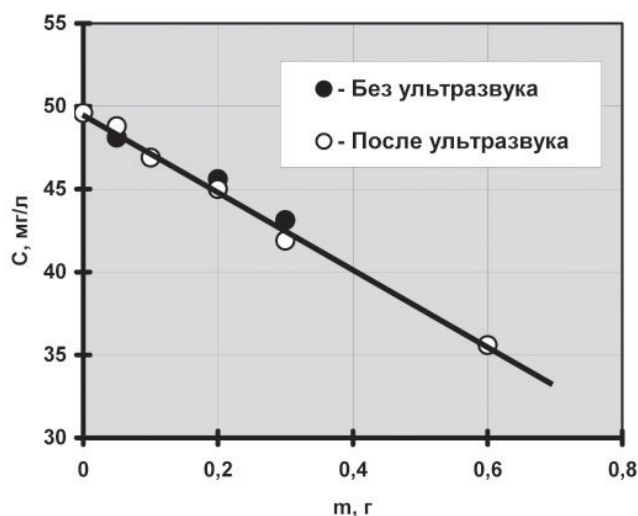


Рис. 4. Влияние ультразвука на сорбцию хрома(VI) магнетитом при температуре 25 ± 2 °С (образец № 3). C – концентрация хрома (VI) в модельном растворе после сорбции; m – масса магнетита, внесённого в модельный раствор.



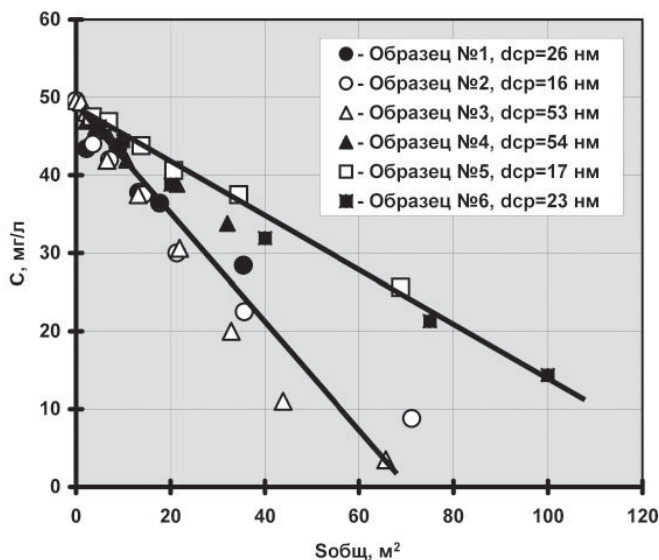


Рис. 5. Изменение концентрации хрома (VI) в модельном растворе после сорбции при температуре 25 ± 2 °С (время выдержки растворов с магнетитом – 7 суток). $S_{общ}$ – общая площадь поверхности частиц магнетита, помещённых в модельный раствор.

аппроксимированы двумя прямыми. На одну прямую (нижняя прямая на рис. 5) ложатся экспериментальные точки для нанопорошков магнетита, которые были получены методами газофазного синтеза (образцы № 1, 2, 4) и химического осаждения из водных растворов (образец № 3), а на другую (верхняя прямая на рис. 5) – точки для нанопорошков магнетита, полученных методом лазерного распыления (образцы № 5 и 6). Видно, что последние порошки обладают более низкой сорбционной способностью. Однако для всех синтезированных порошков магнетита, независимо от способа их получения, в изученном диапазоне размеров наблюдается отсутствие влияния структуры и размера частиц на их сорбционную способность. Чтобы выяснить причину пониженной сорбционной способности образцов № 5 и 6 было проведено их дополнительное более тщательное исследование. Так, рентгенофазовый анализ нанопорошков показал, что они однофазны и имеют структуру маггемита с кубической кристаллической решеткой типа P4332. Однако величина параметра решетки этих порошков ($a = 8,357 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ и $a = 8,3627 \pm 0,0008 \text{ \AA}$) оказалась существенно больше, чем у Fe_2O_3 ($a = 8,34 \text{ \AA}$) и меньше, чем у Fe_3O_4 ($a = 8,396 \text{ \AA}$). Этот факт можно объяснить тем, что полученные нанопорошки по сравнению с Fe_2O_3 имеют некоторый дефицит кислорода и часть ионов железа находится в двухвалентном состоянии. Путем линейной аппроксимации приведенной в [13] зависимости параметра кристал-

лической решетки от степени нестехиометрии δ Fe_3O_4 (рис. 6) удалось оценить их химический состав. Так, образец № 5 соответствовал составу $\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$, а нанопорошок № 6 – $\text{Fe}_{2,82}\text{O}_4$.

Проведённые эксперименты показали, что эффективность удаления хрома (VI) из раствора при использовании магнетита можно существенно повысить, если проводить процесс сорбции при повышенных температурах (рис. 7а). В результате удаётся достичь полного (в пределах чувствительности метода химического анализа) удаления хрома (VI) из модельного раствора. Кроме того, в этом случае уже не наблюдается значительных отличий в сорбционной способности нанопорошков магнетита, полученных разными методами. Все экспериментальные точки, независимо от структуры, размера частиц магнетита и способа их получения, ложатся примерно на одну прямую (рис. 7б).

Дополнительные эксперименты показали, что сорбция хрома (VI) магнетитом носит необратимый характер. Так, помещение магнетита после проведения процесса сорбции в чистый (без хрома) модельный раствор не приводит к появлению в нём хромсодержащих ионов. Всё это указывает на хемосорбционный характер процесса поглощения хрома (VI) магнетитом. В данном случае под хемосорбцией подразумевается химическое взаимодействие адсорбента с сорбируемым веществом (адсорбатом), приводящее к образованию нового химического соединения. О хемосорбционной природе процесса взаимодействия хрома (VI) с магнетитом свидетельствуют и данные по его кинетике (рис. 8).

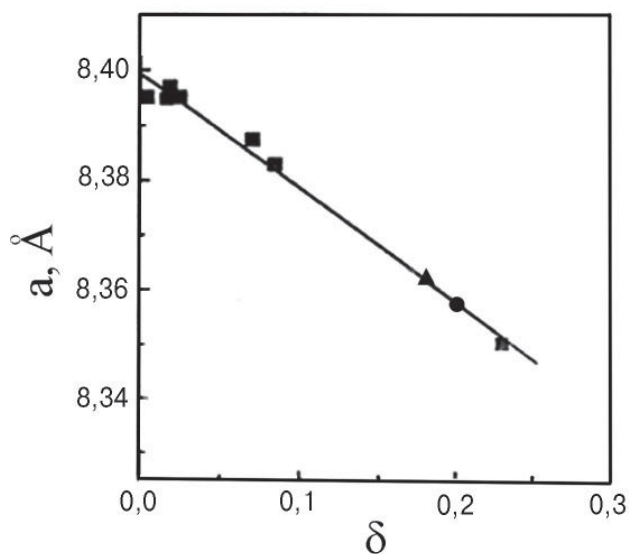


Рис. 6. Влияние величины нестехиометрии δ в $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ на параметр кристаллической решетки: ■ – данные работы [13]; ● – образец № 5; ▲ – образец № 6.

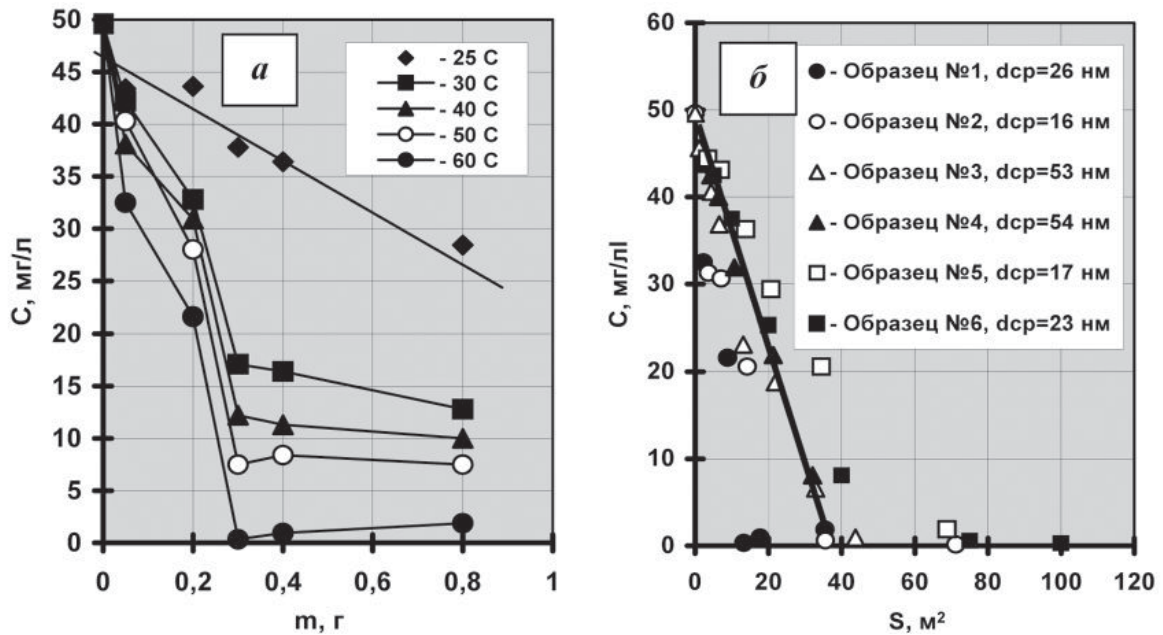


Рис. 7. Влияние температуры на процесс сорбции хрома (VI) наноразмерным магнетитом (время выдержки растворов с магнетитом – 24 часа): *a* – образец №1, сорбция при разных температурах модельного раствора; *б* – сорбция при температурах 60-80 °С.

Как видно из *рис. 8*, сорбция ионов Cr (VI) магнетитом при комнатной температуре протекает очень медленно, и даже спустя 80 суток с начала процесса он не выходит на равновесное состояние. Такое медленное взаимодействие характерно для химических реакций с высокой энергией активации и не свойственно сорбционным процессам, обычно заканчивающимся за 0,5-2 часа. Отсюда же следует, что экспериментальные данные

на *рис. 5* не являются равновесными, т. е. представляют собой не изотермы сорбции, а отражают какое-то промежуточное состояние системы. Вполне естественно далее, что повышение температуры проведения химической реакции взаимодействия хрома (VI) с магнетитом приводит к её резкому ускорению (*рис. 7*). Кроме того, простая физическая адсорбция предполагает наличие динамического равновесия между адсорбентом и адсорбатом, и должна уменьшаться с повышением температуры процесса [14, 15]. Проведённые эксперименты свидетельствуют о том, что сорбция хрома (VI) магнетитом, наоборот, возрастает при повышении температуры (*рис. 7*).



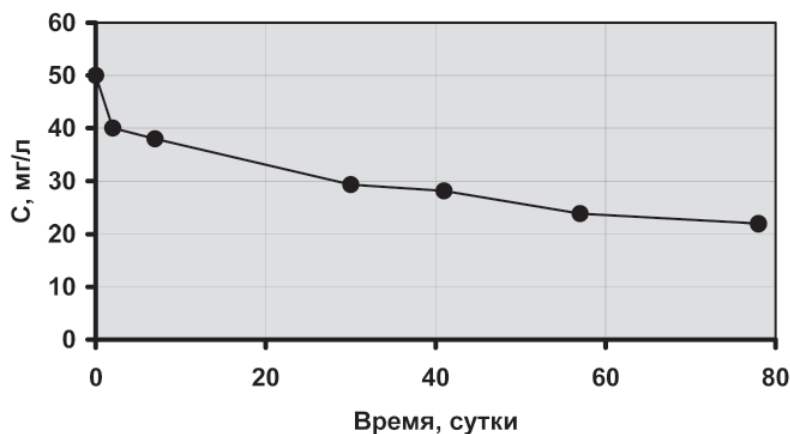


Рис. 8. Кинетика сорбции хрома (VI) магнетитом при температуре 25 ± 2 °С, образец № 2.

Можно предположить, что при взаимодействии хрома (VI) с магнетитом протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой хром (VI) восстанавливается до трёхвалентного состояния, а железо (II) в магнетите окисляется до железа (III). Если это предположение верно, то становится понятно, что пониженная сорбционная способность образцов № 5 и 6 связана с более низким (по сравнению с магнетитом) содержанием в них железа (II). Данное предположение, однако, нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Возможность протекания хемосорбции при сорбции хрома (VI) магнетитом отмечена также в работах [1-5]. Так, в [1] в осадке после сорбции наблюдались следы дополнительных фаз, которые не удалось расшифровать, а в работе [2] установлено, что процесс десорбции хрома (VI) протекает не полностью. По данным очень тщательного исследования [5] при сорбции магнетитом хрома (VI) последний восстанавливается до трёхвалентного состояния и, возможно, даже замещает Fe (III) в решётке магнетита.

Заключение

По результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы. Магнетит является высокоэффективным сорбентом для удаления шестивалентного хрома из загрязнённых природных и сточных вод.

Даже небольшое повышение температуры при проведении процесса сорбции резко увеличивает его эффективность.

Процесс сорбции шестивалентного хрома магнетитом носит необратимый и хемосорбционный характер.

Для всех синтезированных порошков магнетита, независимо от способа их получения, в



изученном диапазоне размеров наблюдается отсутствие влияния структуры и размера частиц на их сорбционную способность.

В водных растворах наночастицы магнетита образуют крупные агрегаты микронных размеров. Однако это не оказывает влияния на процесс сорбции и вся поверхность наночастиц магнетита, образующих агрегаты, доступна для сорбции.

Благодаря образованию крупных агрегатов из наночастиц магнетит после проведения процесса сорбции может быть легко отделён от раствора обычными методами, используемыми в промышленности (отстаивание, фильтрование).

Механизм взаимодействия хрома (VI) с магнетитом пока не ясен и исследования в этом направлении будут продолжены.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН «Разработка новых сорбентов на основе нанокристаллических ферромагнетиков для очистки природных и сточных вод от ионов тяжёлых металлов».

Литература

1. Топкин Ю.В. Удаление ионов тяжёлых металлов из раствора ферритным методом / Ю.В. Топкин, И.Г. Рода, Н.В. Анфиногенов, Н.Н. Прищеп // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 12. С. 895-897.
2. Лесникович А.И. Адсорбция Cr(VI) из водных растворов ферритами кобальта, марганца и железа / А.И. Лесникович, С.А. Воробьёва, Н.В. Карпенко // ЖПХ. 1994. Т. 67. В. 3. С. 500-502.
3. Banerjee S.S. Removal of Cr(VI) and Hg(II) from aqueous solutions using fly ash and impregnated fly ash / Banerjee S.S., Joshi M.V., and Jayaram R.V // Separation Sci. and Technology. 2004. V. 39. № 7. P. 1611-1629.

4. Zhao J. Preparation of Fe₃O₄ nanoparticles and their application to composite biosorbent / Zhao J., Guan X. and Unuma H. // J. of the Ceramic Society of Japan. 2007. V. 115. № 8. P. 475-478.
5. Sheha R.R. Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristics in aqueous solutions / Sheha R.R., Ei-Zahhar A.A. // J. of Hazardous Materials. – 2008. V. 150. № 2-3. P. 795-803.
6. Yuan P., et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 166. № 2-3. P. 821-829.
7. Унифицированные методы анализа сточных вод. / Изд. 2-е, исправл. Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.
8. Кортов В.С Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 916-920.
9. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. / Вайнштейн И.А. М.: Металлургия, 1986, С. 82-83.
10. Котов Ю.А. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при

Ключевые слова:

сорбция,
очистка воды,
шестивалентный
хром,
магнетит,
наночастицы

- испарении мишени импульсно-периодическим СО₂-лазером. / Ю.А. Котов, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, О.М. Саматов, Е.И. Азаркевич, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев, Платонов В.В // ЖТФ. 2002. Т. 72. С. 76-82.
11. Краткий справочник химика / Изд. 4-е, исправл. Под ред. О.Д. Куриленко. Киев: Наукова думка, 1974. 992 с.
12. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельчённых материалов. / Коузов П.А. Л.: Химия, 1971. 279 с.
13. Yang J.B.. Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe_{3-δ} O₄ nanoparticles / Yang J.B., Zhou X.D., Yelon W.B., James W.J., Cai Q., Gopalakrishnan K.V., Malik S.K., Sun X.C. and Nikles D.E. // Journal of applied physics. 2004. V. 95. № 11. P. 7540-7542.
14. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд. иностр. лит. 1962. 292 с.
15. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Изд. 2-е исправл. и допол. М.: Химия, 1988. 464 с.



O.D. Linnikov, I.V. Rodina, V.G. Shevchenko, A.E. Ermakov, I.V. Medvedeva, A.A. Mysik, M.A. Uymin, N.N. Shchegoleva, V.V. Platonov, V.V. Osipov

CHROMIUM VI ADSORPTION FROM WATER SOLUTION BY NANOSIZED MAGNETITE

In current work magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) were used for chromium VI removal from water solutions. The particles were obtained by 3 different methods: (1) by gas phase synthesis, (2) by chemical deposition from water solutions, (3) by laser sputtering method. The size and

structure influence of magnetite on toxic chromium (VI) removal from water solutions under different temperatures has been investigated. Magnetite was shown to be high-effective adsorbent for chromium VI removal from waste waters. Chromium (VI) adsorption by magnetite was shown to have

irreversible chemisorptive type, and even small temperature solution increase sharply raises efficiency of the adsorption process.

Key words: adsorption, water purification, chromium VI, magnetite, nanoparticles

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ электрофоретических ФРАКЦИЙ ВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Электрофорез в 10 % полиакриламидном геле в присутствии денатурирующих агентов с последующей детекцией геля в видимом и ультрафиолетовом свете (312 нм) был использован для анализа гуминовых веществ (ГВ), выделенных из рек Ока (Россия) и Сувани (США). В УФ свете обнаружено несколько фракций ГВ, различающихся по электрофоретической подвижности, цвету и интенсивности флуоресценции. Полученные результаты помогут расширить современные представления о механизмах флуоресценции природных водных экосистем.



Введение

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой гетерогенную смесь окрашенных органических макромолекул сложного мономерного состава, содержащихся в водных и почвенных экосистемах, где они являются эффективным резервуаром углерода (до 60-70 % общего углерода почв и 60-90 % общего углерода, растворенного в природных водах). ГВ различного генезиса образуют комплексы с ксенобиотиками и ионами тяжелых металлов, участвуя в их возможном распространении в экосистеме [1]. При очистке и обеззараживании питьевой воды хлорированием и другими галогенидами присутствие ГВ в природных водах может приводить к образованию канцерогенов и тератогенов, создающих опасность здоровью человека [2]. Из-за наличия ГВ водные растворы природного происхождения хорошо поглощают ультрафиолетовый свет (УФ) и флуоресцируют в УФ и видимом световом диапазоне [3–6], что с успехом используется при решении таких важных задач, как контроль чистоты природных водных экосистем и технологических водных сред [7, 8]. Принимая во внимание отсутствие информации о структуре макромолекул ГВ, весьма трудно представить и описать точный механизм флуоресценции, а также идентифицировать интегральные структурные компо-

О.А.Трубецкой*,
доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, Институт фундаментальных проблем биологии РАН

Д.В. Дёмин,
младший научный сотрудник, Институт фундаментальных проблем биологии РАН

О.Е. Трубецкая,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Филиал Института биоорганической химии РАН

ненты и хромофоры водных ГВ. Одним из подходов для решения этих проблем является разделение ГВ на фракции, имеющие различные флуоресцентные свойства.

Недавно с использованием разработанного нами метода электрофореза в полиакриламидном геле (ЭПАГ) с идентификацией результатов в видимом свете нам удалось разделить почвенные ГВ различного генезиса на несколько стабильных и хорошо идентифицируемых электрофоретических фракций, различных по молекулярной массе, интенсивности флуоресценции и функциональной активности [9-11]. Однако для водных ГВ метод ЭПАГ с идентификацией результатов в видимом свете даёт менее выразительные, хотя и визуально наблюдаемые результаты [12-14] из-за значительно более слабой естественной окраски водных ГВ по сравнению с почвенными.

Целью данной работы было исследование различных по генезису водных ГВ с помощью разработанного нами метода ЭПАГ с последующей детекцией полиакриламидного геля в УФ свете для визуальной демонстрации наличия нескольких флуоресцирующих фракций. Следует отметить, что хотя ЭПАГ с последующей детекцией полиакри-

* Адрес для корреспонденции: olegi03@yahoo.com

ламидного геля в УФ свете – достаточно рутинная техника при исследовании белков и нуклеиновых кислот [15], однако для идентификации флуоресцирующих компонентов природных водных ГВ такое сочетание ранее не применялось.

Материалы и методы исследования

Гуминовые вещества из природного водного источника (р. Ока, недалеко от г. Пущино, Московская обл.), были выделены по методике, рекомендованной Международным обществом по исследованию гуминовых веществ (IHSS). В июне 2010 г. из реки отобрано 40 л воды, которая была немедленно профильтрована через нитроцеллюлозные фильтры с размером пор 0,45 микрон. С помощью соляной кислоты рН воды доводили до 2,0 и наносили воду на колонку (2,5×40 см) с гидрофобной смолой XAD-8. При этом ГВ, растворенные в воде, адсорбировались на смоле. Воду пропускали через колонку со скоростью 100 мл/час до тех пор, пока верхняя треть колонки не становилась бледно-коричневого цвета, что указывало на адсорбцию ГВ на носителе. Затем ГВ, адсорбированные на колонке, смывали раствором 0,1 М NaOH. Раствор ГВ пропускали через катионообменную колонку в H⁺-форме для удаления из раствора ионов Na⁺, далее раствор ГВ лиофилизировали и использовали для дальнейших анализов. В р. Оке концентрация ГВ составляла 2 мг/л.

В качестве сравнительного водного образца был использован стандарт Международного общества гуминовых веществ (1R101N), выделенный из воды р. Сувани, штат Джорджия, США (более подробную информацию можно найти на сайте www.ihss.gatech.edu). Содержание ГВ в р. Сувани составляет 38-40 мг/л.

Фракционирование ГВ электрофорезом в 10 %-ном полиакриламидном геле в присутствии денатурирующих агентов мочевины и додецилсульфата натрия проводили по ранее описанной методике [9, 10]. Акриламид (9,7 %) и бисакриламид (0,3 %) растворяли в 89 мМ трис-боратном буфере (рН 8,3), содержащем 1 мМ ЭДТА and 7М мочевины. Для полимеризации к 40 мл раствора акриламида/бисакриламида добавляли 0,014 мл N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина и 0,4 мл 10 % раствора персульфата аммония. В качестве электродного буфера использовали 89 мМ трис-боратный буфер (рН 8,3), содержащий 1 мМ ЭДТА. Электрофорез проводили на приборе (LKB 2001 Vertical Electrophoresis, Швеция) с вертикальным

расположением пластинки геля размером 20×20 см и толщиной 3 мм. Электрофорез проводили в течение 1 часа при силе тока 25 мА. На гель наносили по 0,1 мг каждого образца водных ГВ, полностью растворенного в 0,1 мл 89 мМ трис-боратного буфера (рН 8,3), содержащего 7 М мочевины, 1 % додецилсульфат натрия и 1 мМ EDTA. Сразу после электрофореза гель с естественно окрашенными полосами водных ГВ помещали на трансиллюминатор (Vilber Lourmat, France) в темной комнате при освещении УФ светом (312 нм) и фотографировали.

Результаты и их обсуждение

Гуминовые вещества из рек Ока (Россия) и Сувани (США) были фракционированы электрофорезом в полиакриламидном геле по методике, разработанной Трубецким с соавторами [9, 10]. В видимом свете на электроферограмме из-за слабой естественной окраски исследуемых речных ГВ можно отчетливо наблюдать только две желтовато-коричневые окрашенные зоны с близкими электрофоретическими подвижностями в нижней части геля (рис. 1, левая часть).

Однако при детекции того же полиакриламидного геля в ультрафиолетовом свете ($\lambda = 312$ нм) было обнаружено, что исследуемые речные ГВ в электрическом поле разделены

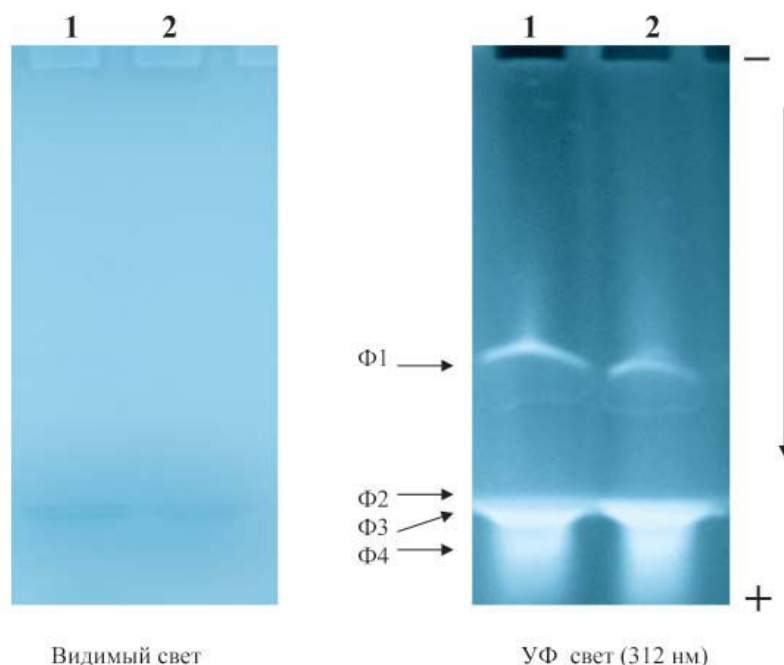
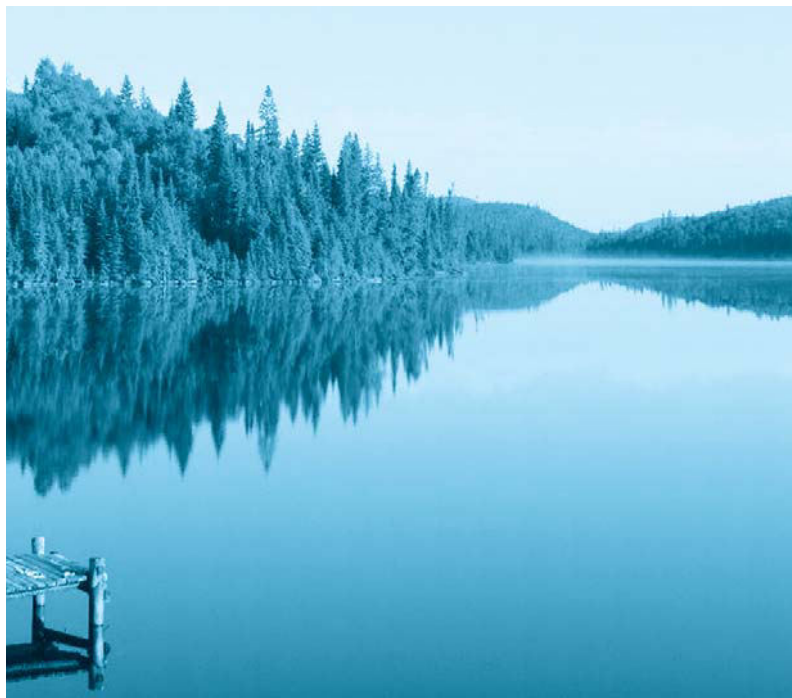


Рис. 1. Электрофорез в 10 % полиакриламидном геле 0.1 мг ГВ, выделенных из р. Оки (1) и р. Сувани (2) с детекцией геля в видимом и УФ свете. Знаками (-) и (+) обозначены катод и анод, стрелкой показано направление движения молекул ГВ в электрическом поле в процессе электрофореза.



лись на несколько дискретных электрофоретических зон, обладающих флуоресценцией различной окраски и степени интенсивности: Ф1 – узкая синяя флуоресцирующая зона в средней части геля с наименьшей электрофоретической подвижностью; Ф2 и Ф3 – узкие желтовато-голубые флуоресцирующие зоны с близкими электрофоретическими подвижностями, совпадающие по положению в геле с естественно окрашенными зонами, детектируемыми при освещении видимым светом; Ф4 – расплывчатая зона, обладающая наибольшей электрофоретической подвижностью и интенсивной голубой флуоресценцией (рис. 1, правая часть). Так как электрофоретическая подвижность одинаково обозначенных фракций была идентична в обоих исследованных образцах ГВ, то можно предположить, что генезис водных ГВ не оказывает определяющего влияния на количественный состав флуорофорных групп. Однако соотношение содержания флуорофоров в различных по генезису водных ГВ может различаться, так как интенсивность флуоресценции зоны Ф1 в препарате ГВ, выделенного из р. Ока заметно ниже, чем соответствующей зоны в препарате ГВ из р. Сувани. Принимая во внимание, что вся флуоресценция обнаружена во фракциях, вошедших в поры 10 % полиакриламидного геля, можно предположить, что флуоресцирующие фракции имели номинальную молекулярную массу менее 100 кДа [16]. Предположения о наличии нескольких флуорофоров в составе как почвенных, так и водных ГВ высказывали многие исследователи [6, 17-19], однако до сих пор идентифи-

кация и выделение индивидуальных флуорофоров не осуществлены. Предлагаемый метод ЭПАГ с детекцией результатов в УФ свете может быть эффективным для разделения ГВ с целью получения фракций, содержащих индивидуальные флуорофоры.

Заключение

Очевидно, что для установления химической природы флуорофоров водных ГВ необходимо провести многие дополнительные исследования. Тем не менее обнаруженное в различных по генезису водных ГВ сходное распределение флуорофоров по нескольким электрофоретическим фракциям является важным шагом на пути понимания природы и механизмов флуоресценции природных водоисточников. Используемый в данной работе метод ЭПАГ с детекцией результатов в УФ свете может быть полезным в качестве тест-экспресс-системы для мониторинга экологического состояния природных водоемов в процессе сезонных изменений и мероприятий по очистке воды.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-05-00243-а.

Литература

1. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 1994. 2nd ed. Wiley, New York.
2. Kļaviņš M. Aquatic humic substances: characterization, structure and genesis. ISBN 9984-516-52-0, 1997. Riga, 234 p.
3. Пацаева С.В. Влияние температуры и УФ излучения на спектрально-люминесцентные характеристики растворенного органического вещества / С.В. Пацаева, В.В. Фадеев, Е.М. Филиппова, В.В. Чубаров, В.И. Южаков // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1991. Т.32. № 6. С. 71–75.
4. Patsayeva S. New methodological aspects of the old problem: laser diagnostics of dissolved organic matter // EARSel Advances in Remote Sensing. 1995. V. 3. № 3. P. 66–70.
5. Милуков А.С. Флуоресценция наночастиц растворенного органического вещества в природной воде / А.С. Милуков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.М. Горшкова, Е.М. Пращикина // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2007. № 6. С. 34–38.
6. Горшкова О.М. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды

/ О.М. Горшкова, С.В. Пацаева, Е.В. Федосеева, Д.М. Шубина, В.И. Южаков // Вода: химия и экология. 2009. № 11. С. 31-37.

7. Пацаева С.В. Диагностика органических примесей в кислотах методом лазерной флуориметрии / С.В. Пацаева, В.В. Фадеев, Е.М. Филиппова, В.В. Чубаров, В.И. Южаков // Известия РАН. Сер. Физическая. 1992. Т. 56. № 12. С. 145–149.

8. Лактионов А.И. Исследование УФ-флуоресценции РОВ в центрифугированных пробах морской воды // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20. № 10. С. 872-875.

9. Trubetskoj O.A. Characterization of soil humic matter by polyacrylamide gel electrophoresis in the presence of denaturing agents / O.A. Trubetskoj, L.Yu. Kudryavceva, L.T. Shirshova // Soil Biology & Biochemistry. 1991. V. 23. P. 1179-1181.

10. Trubetskoj O.A. Polyacrylamide gel electrophoresis of soil humic acid fractionated by size-exclusion chromatography and ultrafiltration / O.A. Trubetskoj, O.E. Trubetskaya, G.V. Afanas'eva, O.I. Reznikova, C. Saiz-Jimenez // J. Chromatography A. 1997. V. 767. P. 285-292.

11. Трубецкая О.Е. Гуминовые вещества как природные фотоиндукторы, осуществляющие деградацию пестицидов в окружающей среде / О.Е. Трубецкая, О.И. Резникова, О.А. Трубецкой // Доклады РАН. 2006. Т. 406. № 4. С. 567-569.

12. Peuravuori J. SEC-PAGE characterization of lake aquatic humic matter isolated with XAD-resin and tangential membrane ultrafiltration / J. Peuravuori, K. Pihlaja, O.E. Trubetskaya, G.V. Afanas'eva, O.I. Reznikova, O.A. Trubetskoj // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2001. V. 80. P. 141-152.

Ключевые слова:

водные гуминовые вещества, электрофорез, УФ-детекция

13. Трубецкой О.А. Сравнительный электрофоретический анализ почвенных, речных и озерных гуминовых веществ / О.А. Трубецкой, О.Е. Трубецкая // Почвоведение. 2004. № 11. С. 1321-1324.

14. Трубецкой О.А. Фотохимическая активность и флуоресценция электрофоретических фракций водных гуминовых веществ / О.А. Трубецкой, О.Е. Трубецкая, К. Ришар // Водные ресурсы. 2009. № 5. С. 543-550.

15. White A. Principals of Biochemistry / A. White, P. Handler, L.E. Smith, R.L. Hill, I.R. Lehman. New-York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1981. 349 p.

16. Остерман Л.А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука 1981. 286 с.

17. Alberts J.J. Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter: comparison of aquatic and terrestrial source terms / J.J. Alberts, Takács M. Organic Geochemistry. 2004. V. 35. P. 243-256.

18. Sierra M.M.D. 3D-Fluorescence Spectroscopic Analysis of HPLC Fractionated Estuarine Fulvic and Humic Acids / M.M.D. Sierra, M. Giovanela, E. Parlanti and E.J. Soriano-Sierra // J. Braz. Chem. Soc. 2006. V.17. № 1. P. 113–124.

19. Murphy K.R. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy / K.R. Murphy, C.A. Stedmon, T.D. Waite, G.M. Ruiz // Marine Chemistry. 2008. V.108. P. 40–58.

O.A. Trubetskoj, D.V. Diomin, O.E. Trubetskaya

ELECTROPHORETIC FRACTION FLUORESCENCE OF WATER HUMIC SUBSTANCES

Electrophoresis in 10% polyacrylamide gel in the presence of denaturants with further gel detection in visible-UV light (312 nm) was used for humic substances analysis, taken from the Oka river (Russia) and the

Suvan river (USA). In UV-light several fractions of humic substances have been revealed. They have different electrophoretic migration, colour, and fluorescence intensity. The data obtained may extend modern view on

fluorescence mechanisms of water ecosystems today.

Key words: water humic substances, electrophoresis, UV-detection

ИССЛЕДОВАНИЕ скорости РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ гидрокарбоната кальция под действием электромагнитного ИЗЛУЧЕНИЯ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В статье обосновывается целесообразность умягчения воды для хозяйственных и промышленных нужд электромагнитным методом. Приведены описания прибора для электромагнитного умягчения воды и лабораторной установки на базе этого прибора. Исследования процесса умягчения воды проводились на модельном растворе гидрокарбоната кальция при различных значениях исходной жесткости в дифференцированном временном интервале. Исследованы изменения значения pH в зависимости от жесткости и времени воздействия. Представлены экспериментальные данные для определения оптимального значения времени умягчения воды, после которого фиксируется обратный процесс, ведущий к образованию гидрокарбоната кальция.

Введение

На предприятиях большинства отраслей промышленности для технологических целей, восполнения потерь пара и конденсата, подпитки теплосети используется умягченная или обессоленная вода. Вода с высоким содержанием солей жесткости совершенно непригодна для питания паровых котлов из-за образования плотных слоев накипи, которая является плохим проводником тепла (накипь в 40 с лишним раз хуже проводит тепло, чем сталь или железо) [1]. Вода с повышенной карбонатной жесткостью непригодна для охлаждения теплообменной аппаратуры, так как при нагревании содержащиеся в ней гидрокарбонаты кальция разлагаются до карбонатов, которые, осаждаясь, забивают теплообменник. Именно поэтому нормами Котлонадзора

А.Ю. Дмитриева*,
аспирант кафедры
«Промышленной
экологии»,
Казанский
государственный
технологический
университет



вводятся жесткие требования к величине жесткости воды, используемой для питания котлов (0,05-0,1°Ж) [2]. В жесткой воде образуются осадки в водопроводных трубах, сокращается срок службы тканей; кроме того, при взаимодействии солей жесткости с моющими веществами (мыло, стиральные порошки, шампуни) происходит образование «мыльных шлаков» в виде пены. Это приводит не только к значительному перерасходу моющих средств – такая пена после высыхания остается в виде налета на сантехнике, белье, человеческой коже, волосах. Главным отрицательным воздействием этих шлаков на человека является то, что они разрушают естественную жировую пленку, которой всегда покрыта нормальная кожа и забивают ее поры [3]. Умягчение воды, т.е. снижение содержания солей кальция и магния, осуществляют различными способами, и выбор метода умягче-

* Адрес для корреспонденции: dmitrieva@bug.ieml.ru

ния воды определяется её исходной жесткостью и качеством, т.е. необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями.

Материалы и методы исследования

Для изучения скорости реакции разложения гидрокарбоната кальция (временной жесткости) под действием электромагнитного излучения (ЭИ) были проведены экспериментальные исследования.

Вопросы снижения жесткости воды под электромагнитным воздействием (ЭВ) мало изучены, систематические исследования не проводились.

Материалами для исследования послужили воды артезианских скважин г. Бугульма и Бугульминского района. В лабораторной установке был использован уникальный миниатюрный радиочастотный прибор асинхронного радиопучкового действия – электронный преобразователь солей жесткости воды «Термит» [4-7]. Прибор предотвращает образование накипи, монокристаллы на границе двух сред и разрушает ранее возникшие отложения. При этом вода по органолептическим и ряду физических свойств идентична мягкой, дождевой, талой; исключается шелушение кожи и ломкость волос после купания, в 4 раза снижается расход мыла и синтетических моющих средств.

Названный аппарат «Термит» относится к классу бессточных умягчителей вод, не требует реагентов, при установке аппарата исключаются резка и сварка труб, а также использование муфт, байпасов и т.д. В корпусе этого аппарата (настенного типа) встроен микропроцессор, управляющий системным переключением групп 275 различных фиксированных радиочастот в диапазоне 0,8–11,5 *кГц*, генерируемых, в свою очередь, группой генераторов радиоволн (в том же корпусе). Группы радиочастотных сигналов передаются по проводам – излучателям (последние наматываются на трубу-водопровод), концентрируя максимальный уровень излучения в объеме протекающих в трубе вод. Процессор каждые 4-12 *нс* осуществляет программное переключение групп частот таким образом, что совпадения четных и нечетных их гармоник создает так называемые точки экстремумов (в объеме вод в трубе), в которых и рождаются пульсирующие кластеры, то есть микрорадиопучки. Длина кластера 0,2–0,7 А^0 .

Создатели «Термита» называют кластеры нано-радиопучками, имеющими свойства радиоэнергетического разрушающего

полимагнита, пульсация которого оказывает ударное дестабилизирующее действие на потенциал ионов *Ca* и *Mg* в растворе.

Первичным воздействием асинхронно чередующихся групп радиочастот является образование «острых» пульсирующих нанокластеров и коаксиально действующих динамических сил, разрушающих старую накипь, которая переводится в суспензию, каждая частица которой имеет веретенообразную, не сращиваемую арагонитную форму вместо панцирного монопокрытия накипи. Диаметр частиц разрыхленной накипи 0,01-0,42 *мкм*.

Группируясь вокруг микрокластеров дестабилизированные ионы с десятикратно пониженным энергетическим зарядом и арагонитная инертная суспензия разрыхляемой накипи движется потоком воды в трубе, которым и выносятся суспензионный шлам солей, в дальнейшем улавливаемый осадочными катриджами фильтров. Четко ориентируясь вокруг микрокластеров, ионы *Ca* и *Mg* не откладываются на границе сред «вода-металл», т.к. энергетический потенциал ионов с металлом трубы близок к нулю.

Другим уровнем ЭВ на воду в трубе, на который установлен прибор, являются асинхронные (каждые 16-42 *нс*) изменения (по программе «нарастание-спад») формы сигнала и скважности импульса по каждой из фиксированных радиочастот, что создает дополнительный эффект деструктурирующей накачки ионов *Ca* и *Mg* в растворе. Поскольку уровень потенциала микрокластеров повторяет в инверторном режиме изменения формы частоты и скважности, происходит многоуровневый (ионный) деструктурирующий процесс обратимого характера (на 9-11 сутки примерно на 70 % восстанавливается уровень жесткости воды).

Микрокластер и сгруппированные вокруг него дестабилизационные ионы *Ca* и *Mg* имеют вид некой планетарной системы, которая, образуясь при первом включении в сеть аппарата «Термит», создает собственную «центростремительную» векторную энергетику отрыва микрочастиц накипи от ее отложений в трубе (теплообменнике, кипятильнике, бойлере). Этот малоизученный механизм «выбивания» аморфных микрочастиц накипи с конверсией их на ионогрупповом уровне в полуарагонитные «волоски» длиной 0,003-0,7 *мкм* (движущиеся током вод в трубе) суть еще один уровень воздействия электромагнитной обработки вод без изменения их химического состава.

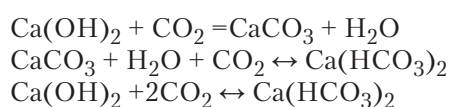
В отличие от ранее использовавшихся магнитных или электромагнитных смягчителей, аппараты типа «Термит» не дают эффекта лавинообразного роста энергетического

иммунитета у ионов жесткости в воде к радиочастотному воздействию. У магнитных же приборов обработки воды на 3-5 неделе эксплуатации появляется эффект лавинообразного роста энергетического иммунитета ионов Ca и Mg к воздействующей на них длине волны, поэтому и низка их эффективность.

Выработать иммунитет к 275-и асинхронно чередующимся радиочастотам дестабилизованный ион жесткости не в состоянии (из-за низкой энергетической активности) на протяжении сорока лет. Радиочастотная или кластерная обработка относится к категории новых перспективных отечественных нанотехнологий XXI века.

Лабораторная установка (рис. 1), на которой проводились исследования, представляет собой патрубок (2) длиной 0,7 м с внутренним диаметром 0,01 м, расположенный вертикально, на торцах которого имеются заглушки (1, 4), на патрубке выполнена обмотка проводов излучателей прибора «Термит» (3). Столб воды в патрубке с различной исходной жесткостью подвергался ЭИ в дифференцированном временном интервале в статическом режиме (рис. 1).

Углекислый кальций нерастворим в воде. Поэтому при пропускании углекислого газа через известковую воду выпадает осадок углекислого кальция CaCO₃. При дальнейшем пропускании углекислого газа происходит растворение осадка, так как образуется растворимый кислый углекислый кальций Ca(HCO₃)₂. Данный процесс описывается следующими химическими реакциями.



Таким образом, были получены растворы с различными значениями жесткости, которые подвергались ЭВ в дифференцированном временном интервале.



Ключевые слова:

жесткость, умягчение, лабораторная установка, скорость реакции, регрессионная модель

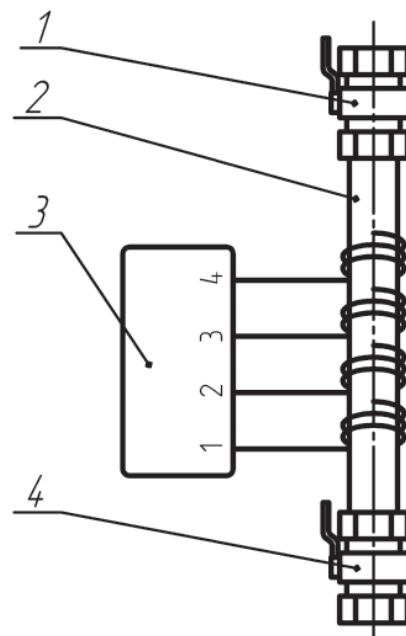


Рис. 1. Лабораторная установка для умягчения воды.

1, 4 – торцевые заглушки; 2 – патрубок длиной 0,7 м; 3 – термит.

Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные опытным путем приведены в табл. 1 и на рис. 2, 3.

Был определен момент времени, для которого скорости прямой и обратной реакции равны, до этого момента выше скорость прямой реакции, после этого момента времени выше скорость обратной реакции. Этот факт объясним, поскольку в условиях опыта разложение гидрокарбоната кальция приводит к выделению углекислого газа, который не удалялся, что вызывает обратнотекущую реакцию с гидроксидом кальция. Следовательно, обратимость данной реакции можно предотвратить путем удаления углекислого газа из системы, представленной на рис. 1.

Таблица 1

Значения исследуемой жесткости воды в зависимости от времени

Ж(°;ж) \ τ(мин)	9,8	10,2	11,2	12,1	13,8	16,2
5	8,5	8,9	10,1	11,2	12,6	15,4
10	8,3	8,7	9,9	10,3	11,7	13,8
15	7,9	8,3	9,6	9,9	11,1	12,9
20	7,6	7,9	9,1	9,2	10,7	11,7
25	8,1	8,6	9,8	10,5	11,3	12,4
30	8,6	9,4	10,9	11,3	12,6	13,9

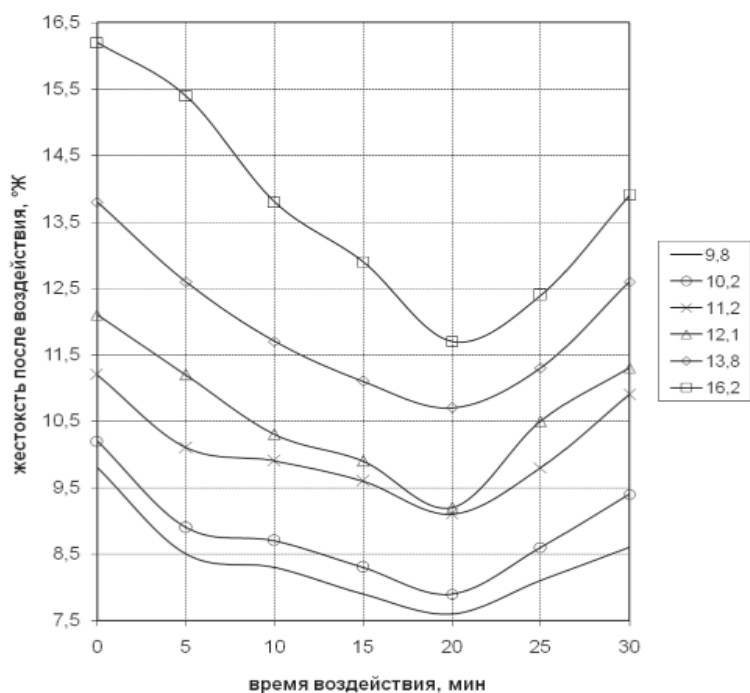
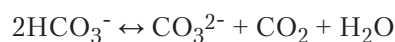


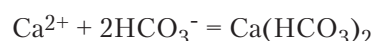
Рис. 2. Зависимость изменения жесткости от времени воздействия электромагнитного излучения.

Как известно, в водных растворах в кислых средах концентрация недиссоциированных молекул угольной кислоты незначительна и степень диссоциации ее существенно зависит от pH раствора. С увеличением значения pH количество растворенного CO_2 уменьшается, а число анионов HCO_3^- увеличивается. Концентрация бикарбонатных ионов достигает максимума при pH 8. Дальнейшее увеличение pH приводит к уменьшению содержания в воде ионов HCO_3^- и увеличению концентрации CO_3^{2-} , которая при pH 12 достигает максимума.

В водных растворах углекислых соединений при постоянном давлении и температуре существует динамическое равновесие между различными формами углекислоты:



Если количество бикарбонатных ионов HCO_3^- соответствует определенному количеству углекислого газа CO_2 , то в системе должно существовать карбонатное равновесие. Существование ионов Ca^{2+} и HCO_3^- ведет к образованию непрочных бикарбонатов кальция:



В условиях нарушения карбонатного равновесия происходит выделение углекислого газа и образуется осадок солей:



Экспериментальные данные по исследованию изменения pH растворов приведены в табл. 2 и на рис. 4.

Из рис. 2 следует, что представленные зависимости жесткости от времени ЭВ по форме близки к параболе, но так как наклоны левой и правой ветвей параболы различны, то степенной показатель параболы должен быть нечетным. Парабола с ближайшей нечетной степенью – парабола третьего порядка, но проведенные исследования показывают, что парабола данного вида имеет сильное расхождение в левой ветви графика с экспериментальными данными, поэтому наиболее рационально использовать нелинейную дробно-рациональную функцию [8], но в противовес параболе степень дробно-рациональной функции будет иметь четвертый порядок.

Рассмотрим рис. 3 и проверим возможность описания представленной зависимости жесткости после ЭВ от исходной жесткости линейным уравнением регрессии, для этого необходимо выполнение условия [9]:

$$r^2 \geq 0,9 \quad (1)$$

где r^2 – линейный коэффициент корреляции, который вычисляется по формуле

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n}}{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n} \right)}, \quad (2)$$

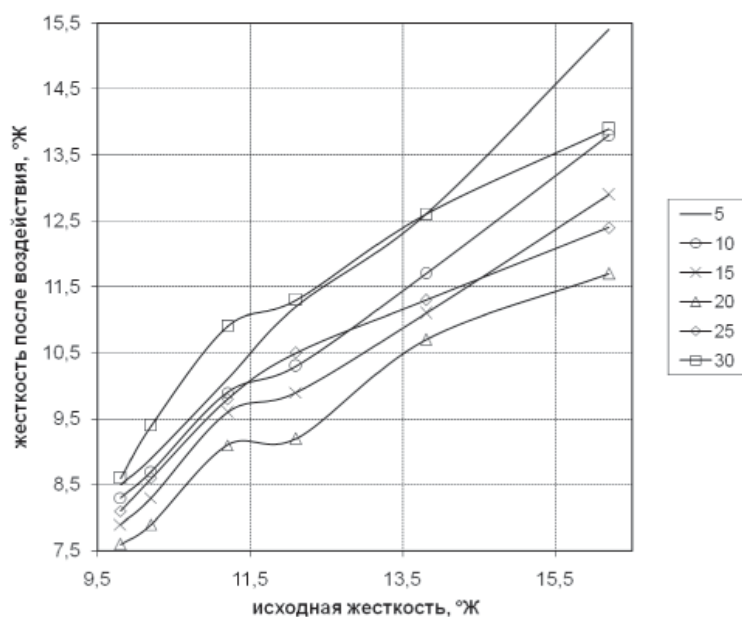


Рис. 3. Зависимость изменения жесткости после воздействия электромагнитного излучения от исходной жесткости.

Таблица 2

Значения рН исследуемых растворов в зависимости от жесткости и времени воздействия

Ж, °Ж	13,8	12,6	11,7	11,1	10,7	11,3	12,6
рН	6,35	6,38	6,44	6,42	6,46	6,8	7,1
t, мин	0	5	10	15	20	25	30

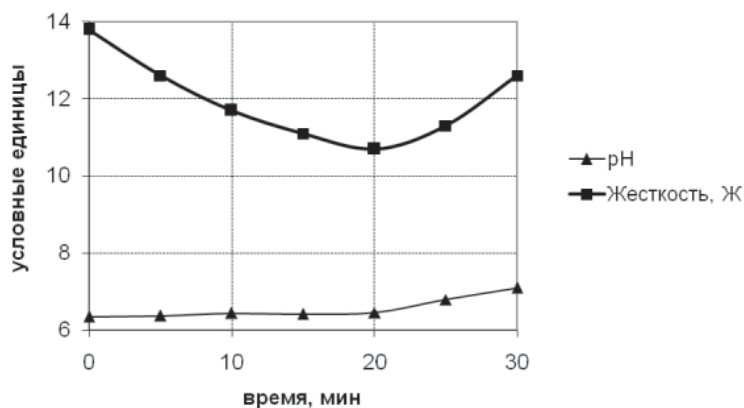


Рис. 4. Изменение рН исследуемых растворов в зависимости от жесткости и времени воздействия.

Таблица 3

Линейные коэффициенты корреляции

время, мин	5	10	15	20	25	30
r ²	0,997094	0,994274	0,985473	0,969543	0,948046	0,948707

где n – количество экспериментально полученных жесткостей после ЭВ (в нашем случае $n=36$).

Вычислим линейные коэффициенты корреляции для каждого момента времени, полученные значения представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что условие (2) выполняется, тогда при моделировании будем считать зависимость жесткости после ЭВ от исходной жесткости линейной.

Из рассмотрения рис. 2 и 3 следует, что модель будет иметь вид:

$$y = A_0 + \frac{A_1}{x_1^4} + \frac{A_2}{x_1^3} + \frac{A_3}{x_1^2} + \frac{A_4}{x_1} + A_5 x_2 \quad (3)$$

Достоинство этой функции – можно подбирать параметр A_6 , который позволяет наилучшим образом подобрать левую ветку графика зависимости, тогда уравнение примет вид:

$$y = A_0 + \frac{A_1}{(x_1 + A_6)^4} + \frac{A_2}{(x_1 + A_6)^3} + \frac{A_3}{(x_1 + A_6)^2} + \frac{A_4}{(x_1 + A_6)} + A_5 x_2 \quad (4)$$



Для определения параметров уравнения воспользуемся методом наименьших квадратов [8]:

$$f = \sum_{i=1}^n \left[(y_i - \hat{y}_i)^2 \right] \rightarrow \min \quad (5)$$

где y_i – жесткость после ЭВ, полученная экспериментальным путем;

\hat{y}_i – жесткость после ЭВ, полученная путем математического моделирования.

Тогда согласно получим:

$$f = \sum_{i=1}^n \left[\left(y_i - A_0 - \frac{A_1}{x_{1i}^4} - \frac{A_2}{x_{1i}^3} - \frac{A_3}{x_{1i}^2} - \frac{A_4}{x_{1i}} - A_5 x_{2i} \right)^2 \right] \rightarrow \min \quad (6)$$

$$\frac{\partial f}{\partial A_0} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_1} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_2} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_3} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_4} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_5} = 0 \quad (7)$$

Учитывая (6) и (7), необходимо решить следующую систему уравнений (8) см. ниже:

$$\begin{cases} A_0 n + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i} = \sum_{i=1}^n y_i \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^8} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^7} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^6} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^4} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}^4} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^7} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^6} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^3} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}^3} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^2} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^6} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^2} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}^2} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^2} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}} \\ A_0 \sum_{i=1}^n x_{2i} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_{2i} \end{cases} \quad (8)$$

Решая систему уравнений (8), получим следующие параметр A_i :

$$\begin{aligned} A_0 &= 23,07519 \\ A_1 &= 393879,7 \\ A_2 &= -162658 \\ A_3 &= 22374,06 \\ A_4 &= -1227,68 \\ A_5 &= 0,791887. \end{aligned} \quad (9)$$

Тогда с учетом (9) уравнение (3) примет вид:

$$y = 43,32142 + \frac{393879,7}{x_1^4} - \frac{162658}{x_1^3} + \frac{22374,06}{x_1^2} - \frac{1227,68}{x_1} + 0,791887x_2 \quad (10)$$

Учитывая свойства представленной нелинейной дробно-рациональной функции [8] при $x_1 = 0$ значение функции будет стремиться к бесконечности, поэтому следует эту функцию преобразовать к виду.

Сложность заключается в том, что придется прибегнуть к итерационному алгоритму, т.е. выбирая параметр A_6 решать следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} A_0 n + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^8} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^7} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^6} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^4} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)^4} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^7} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^6} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^3} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)^3} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^6} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^2} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)^2} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)} \\ A_0 \sum_{i=1}^n x_{2i} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^n y_i x_{2i} \end{aligned} \right. \quad (11)$$

После итерационных процедур с решением системы уравнений (11) получим следующие параметры уравнения (4):

$$\begin{aligned} A_0 &= 239,95824 \\ A_1 &= 705230234,3 \\ A_2 &= -69337352,04 \\ A_3 &= 2534499,124 \\ A_4 &= -40597,3888 \\ A_5 &= 0,791887 \\ A_6 &= 32,62 \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда уравнение модели (4) будет иметь вид:

$$y = 239,95824 + \frac{705230234,3}{(x_1 + 32,62)^4} - \frac{69337352,04}{(x_1 + 32,62)^3} + \frac{2534499,124}{(x_1 + 32,62)^2} - \frac{40597,3888}{(x_1 + 32,62)} + 0,791887x_2 \quad (13)$$

Вычислим среднее квадратическое отклонение экспериментальных значений жесткости от полученных по модели (13), согласно уравнению [9]

$$S_l = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(y_i - \hat{y}_i)^2]}{n-1}} \quad (14)$$



где l – количество параметров в уравнении регрессии (в нашем случае $l=5$).

Тогда среднее квадратическое отклонение:

$$S_l = 0,463653$$

или в процентном отношении к среднеарифметической жесткости после ЭВ, полученной экспериментальным путем

$$\frac{S_l}{y_i} = 4,48\% \quad (15)$$

Так как согласно ГОСТ 27384-87 допустимая погрешность измерения жесткости 5 %, то модель можно считать адекватной полученным экспериментальным данным.

По уравнению построим графики, аналогичные графикам на *рис. 2* и *3*, которые приведены на *рис. 5* и *6*.

Определим доверительные границы модели для зависимости изменения жесткости от времени воздействия ЭИ [9]:

$$y \in \left[y_0 - t_\alpha \frac{S_l}{\sqrt{n}} \sqrt{1 + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sigma_x^2}}; y_0 + t_\alpha \frac{S_l}{\sqrt{n}} \sqrt{1 + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sigma_x^2}} \right] \quad (16)$$

где y_0 – значение жесткости после ЭВ, полученное по модели (13); x_0 – значение факторного признака (время воздействия ЭИ), для которого определяются доверительные границы; \bar{x} – среднее значение времени воздействия ЭИ в ходе проведенного экспери-

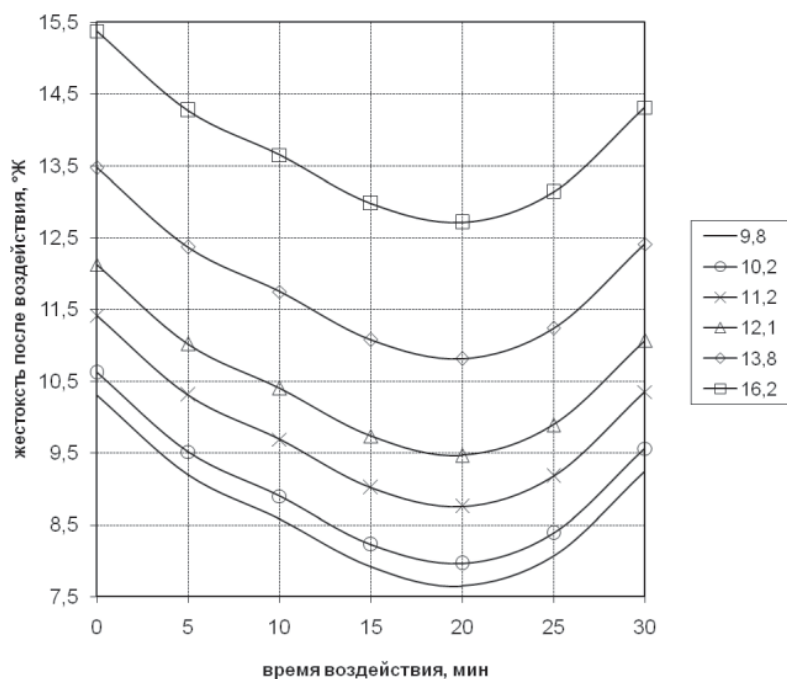


Рис. 5. Зависимость изменения жесткости от времени воздействия электромагнитного излучения (результат моделирования по нелинейной дробно-рациональной функции).

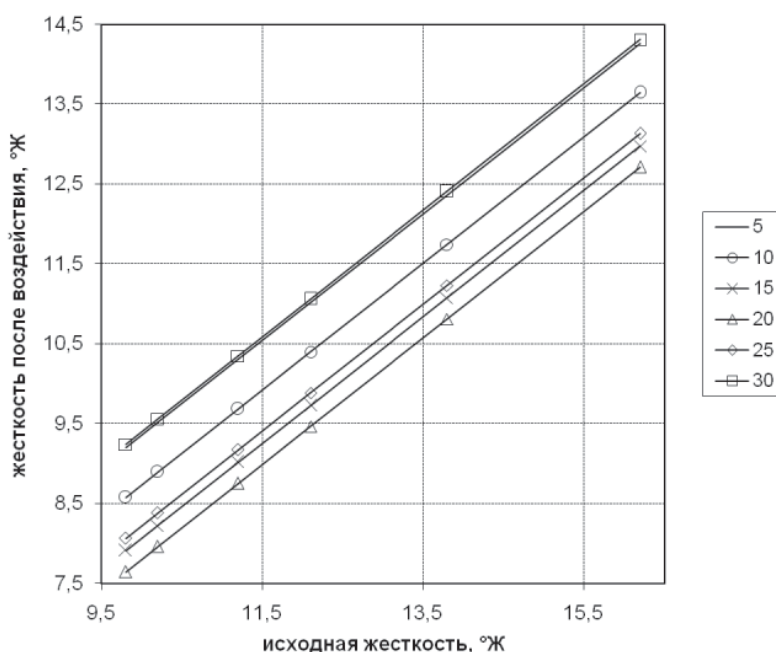


Рис. 6. Зависимость изменения жесткости после воздействия электромагнитного излучения от исходной жесткости (результат моделирования по нелинейной дробно-рациональной функции).

мента; σ_x^2 – дисперсия факторного признака; t_α – коэффициент, определяемый в соответствии с уровнем значимости по t -распределению Стьюдента с $(n-l)$ степенями свободы.

Вычислив доверительные границы модели для зависимости изменения жесткости от времени воздействия ЭИ по формуле (16), с учетом (15), т.е. с вероятностью 0,9552, можем удостовериться в том, что все экспериментальные значения попадают в доверительные границы для модели (13).

К недостаткам модели можно отнести сложность вычисления параметров регрессионной модели и итерационный процесс вычисления.

Определим точку минимума для функции (13), для этого необходимо решить уравнение:

$$y'_{x_1} = -\frac{4 \cdot 705230234,3}{(x_1 + 32,62)^5} + \frac{3 \cdot 69337352,04}{(x_1 + 32,62)^4} - \frac{2 \cdot 2534499,124}{(x_1 + 32,62)^3} + \frac{40597,3888}{(x_1 + 32,62)^2} = 0$$



$$\text{или } \frac{2820920937 - 208012056(x_1 + 32,62) + 5068998,25(x_1 + 32,62)^2 - 40597,389(x_1 + 32,62)^3}{(x_1 + 32,62)^5} = 0.$$

По результатам решения этого уравнения определим интересующий нас локальный минимум, который будет приходиться на момент времени $x_1 = 19,623 \text{ мин} \approx 19 \text{ мин } 37 \text{ с}$, иначе говоря, это момент времени, для которого скорости прямой и обратной реакции равны.

Заключение

Проведенные испытания позволяют объяснить с точки зрения кинетики протекания химических реакций процесс разложения гидрокарбоната кальция под действием ЭИ. Для этого был определен оптимальный момент времени, после которого наблюдался процесс увеличения содержания солей жесткости в исследуемой системе. По экспериментальным данным получены аналитические зависимости жесткости после проведения эксперимента от времени ЭВ и от исходной жесткости в статическом режиме. Полученные данные могут быть использованы для решения проблемы умягчения воды с различными значениями исходной жесткости как в статическом, так и в динамическом режимах.

Литература

1. Коваленко М.С. Расчеты химического состава воды водохозяйственных систем // Водные ресурсы. 1993. № 3. С. 642-644.

2. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов / Госгортехнадзор России, 1994.
3. Кульский Л.А. Химия и микробиология воды / Л.А. Кульский, Т.В. Левченко, М.В. Петрова. – К.: Высшая школа, 1989. – 175 с.
4. Электронный преобразователь солей жесткости воды серий «Термит» и «Термит-М». Паспорт и инструкция по эксплуатации. М., 2009. 8 с.
5. Банников В. В. Электромагнитная обработка воды: прибор «Термит» // <http://termit.etch.ru/publ.php?p=3>
6. Маргулис М.А. Электромагнитная обработка водных систем в химико-технологических процессах / М.А. Маргулис, В.И. Классен. М.: Химия, 1982. -296 с.
7. Aqqarwal V.M. Inovative techniques in water treatment / V.M. Aqqarwal, V.M. Cuttic // Materials of the 26th Annual Convention of the Indian Water Worlds Assoc. Delhi, 1994. P. 38-40.
8. Бронштейн И.Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / И. Н. Бронштейн, К.А Семендяев. М.: Наука. 1981. 723 с.
9. Ефимова М.Р. Практикум по общей теории статистики: учеб. Пособие /М.Р. Ефимова, О.И. Ганченко, Е.В. Петрова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Финансы и статистика, 2008. 368 с.



A.Yu. Dmitrieva

REACTION RATE OF CALCIUM HYDROCARBONATE DECOMPOSITION UNDER ELECTROMAGNETIC RADIATION (STATIC CONDITION)

Electromagnetic method is proved to be used for water softening for domestic and commercial purposes. Apparatus for electromagnetic water softening and laboratory setup have been described. Water softening process has been investigated using model solutions of calcium

hydrocarbonate. The solutions were taken with different values of rigidity in graded time intervals. Also pH alteration depending on rigidity and exposure time has been analyzed. Experimental data are presented, optimum softening time has been assigned, after this time inverse

process (formation of calcium hydrocarbonate) takes place.

Key words: rigidity, softening, laboratory facility, speed of response, regression model

ПРОБЛЕМА КАЧЕСТВА

ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

в Республике МАРИЙ ЭЛ

В статье приводятся данные, свидетельствующие о санитарно-гигиенической оценке качества питьевой воды в Республике Марий Эл. Рассмотрена методика системного анализа экологического состояния водных ресурсов (в частности, интегральный показатель качества воды источников водоснабжения). Затронута проблема некачественной питьевой воды и влияние ее на организм человека. Информационное обеспечение такого управления ведется на основе данных, получаемых системой мониторинга водных объектов (МВО). Исходя из целей управления, формируются требования к системе МВО, которые, в свою очередь, определяют задачи и саму процедуру проектирования системы.



Введение

В 2000 г. был принят закон «О качестве и безопасности пищевых продуктов». Принятие такого закона, казалось бы, должно оградить население от попадания опасных для здоровья человека веществ, но в данном направлении еще ряд нерешенных вопросов, вызывающих определенное опасение.

С точки зрения безопасности серьезной проблемой остается поступление на потребительский рынок питьевой воды. Некачественная питьевая вода по-прежнему остается одной из угроз здоровью населения Марий Эл.

В республике половина водопроводных сетей не соответствует требованиям государственных санитарных правил и нормативов. Не отвечает этим требованиям еще больший процент водоразборных колонок. В некоторых муниципальных образованиях микробное загрязнение питьевой воды превышает средне республиканское значение в 2-3 раза. А это значит, что население этих районов пьет из-под крана потенциально опасную воду [1].

Рациональный подход к формулировке про-

А.Н. Носова*,
старший
преподаватель
кафедры
«Стандартизация,
сертификация
и товароведение»
лесопромышленного
факультета,
Марийский
государственный
технический
университет (МарГТУ)

блем и задач проектирования объектов природопользования с применением системного анализа сокращает путь от постановки задачи до составления конкретных алгоритмов инженерных расчетов.

Использование природных ресурсов в настоящее время имеет серьезные препятствия, обусловленные высоким уровнем загрязнения природной среды, низкой эффективностью природоохранного законодательства, отсутствием эффективных и экологически чистых технологий освоения природных ресурсов и технических решений, что вызывает необходимость выработки идеологической концепции разработки систем мониторинга и управления технологическим освоением природных ресурсов.

Целью работы является оценка качества питьевой воды в Республике Марий Эл.

Задачи данного исследования: 1) проведение анализа и оценка факторов, влияющих на показатели качества питьевой воды; 2) контроль качества питьевой воды в Республике Марий Эл (г. Йошкар-Ола и пригороды); 3) статистическая обработка информации.

* Адрес для корреспонденции: NosovaAN@marstu.net

Материалы и методы исследования

Гигиеническая оценка качества воды источников водоснабжения и питьевой воды является важнейшей проблемой гигиены воды и водоснабжения. В свое время еще Г.В. Хлопин признавал, что санитарная оценка воды представляет довольно сложную и трудную задачу, чем, например, оценка качества пищевых продуктов. Гигиеническая оценка воды проводится специалистами – санитарными врачами.

Санитарно-гигиеническое и эпидемиологическое значение воды и, в частности, питьевой воды для человека обуславливается следующими основными четырьмя положениями:

♦ во-первых, вода для человека представляет собой жизненно необходимый пищевой продукт, которым постоянно покрывается физиологическая потребность организма, поскольку все процессы метаболизма – биохимические реакции протекают в жидкой фазе;

♦ второе положение определяется качеством питьевой воды. Качество воды зависит от присутствия в ней химических веществ в определенных концентрациях. Биологически избыточное или недостаточное содержание в питьевой воде некоторых макро- и микроэлементов может оказать вредное влияние на здоровье населения. Например, избыток фтора в питьевой воде проявляется флюорозом, при недостатке фтора – кариесом зубов. Нитраты в повышенном количестве вызывают у детей раннего возраста и ослабленных детей при искусственном вскармливании метгемоглобинемию. Увеличение онкологических заболеваний связывают с длительным действием тригалометанов питьевой воды;

♦ вода может быть источником распространения инфекционных заболеваний кишечной группы – дизентерии, брюшного тифа, паратифов, холеры и др.

♦ вода – важнейший фактор личной гигиены человека и благоустройства населенных мест. Существует прямая зависимость: чем больше водопотребление населения, тем выше его санитарная культура и ниже заболеваемость.

В целом для подземных вод Республики Марий Эл характерна высокая степень минерализации. Вода обладает повышенной щелочностью, обусловленной высоким содержанием гидрокарбонатов, а также жесткостью из-за обилия солей кальция и магния. В некоторых случаях отмечается превышение ПДК по содержанию железа и марганца, а также повышенная концентрация фторис-

Э.А. Анисимов,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Стандартизация, сертификация и товароведение» лесопромышленного факультета, Марийский государственный технический университет (МарГТУ)

С.И. Бастраков,
руководитель Федерального государственного управления здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии Республики Марий Эл»

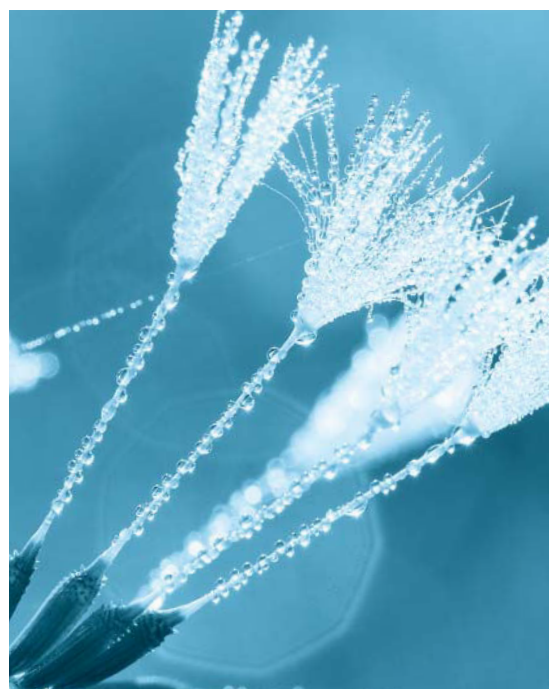
А.В. Смирнова,
студентка кафедры «Стандартизация, сертификация и товароведение» лесопромышленного факультета, Марийский государственный технический университет (МарГТУ)

тых соединений. В некоторых районах выделение ОКБ (общие колиформные бактерии) и ТБК (термотолерантные колиформные бактерии) превышают допустимого уровня. Употребление воды с сухим остатком, превышающим 1000 мг/л, может вызвать нагрузку на сердечно-сосудистую систему и тяжесть течения хронических болезней – ишемической болезни сердца, стенокардии, миокардиодистрофии, гипертонической болезни. Повышается риск их обострения, что может привести к инфаркту миокарда и т. п.

Известно, что вода с низкой минерализацией (сухой остаток до 50-100 мг/л) неприятна на вкус. Ее длительное употребление может вызвать нарушения водно-электролитного баланса и обмена минеральных веществ.

Постоянное употребление воды с повышенной жесткостью приводит к накоплению солей в организме и, в конечном итоге, к заболеваниям суставов (артриты, полиартриты), к образованию камней в почках, желчном и мочевом пузырях, расстройству кишечного-желудочного тракта. рН воды ниже 6,5-6,6 может отрицательно влиять на слизистую оболочку желудка.

Повышенное содержание железа в питьевой воде вредно для здоровья человека. При продолжительном введении в организм железа избыток его накапливается в печени в коллоидной форме оксида железа, который вредно действует на клетки печени, увеличивает риск инфарктов, негативно влияет на репродуктивную функцию организма. Приводит к неблагоприятным воздействиям на кожу, может сказаться на морфологичес-



ком составе крови, способствует возникновению аллергических реакций.

Постоянное употребление воды с повышенным содержанием железа – более 0,4–1 мг/кг массы тела в день, может привести к развитию гемохроматоза, то есть отложению соединений железа в органах и тканях.

Приведенные выше элементы могут придавать отрицательные свойства воде в случае их содержания выше нормативов. Поэтому проведем анализ интегрального показателя состояния подземных вод по содержанию трех групп химических веществ (минерализация – сухой остаток, жесткость и железо) (табл. 1).

В табл. 1 приведены исходные концентрации примесей по 10 мониторинговым контрольным точкам по г. Йошкар-Ола за январь 2010 г, определяющим сухой остаток, жесткость и концентрацию железа.

В процессе хозяйственной деятельности потребление воды может превосходить дебит одного источника. При этом случае возникает необходимость вовлечения в процессе водоснабжения группы источников, различающихся по качественным показателям. Для решения вопроса о качестве воды таких комплексных источников водоснабжения может быть введен интегральный показатель на основе мультипликативных функций. Такой подход существенно уточняет оценку показателей качества воды источников водоснабжения на основе ГОСТ 2761-84 Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения [2].

Концентрации в воде могут быть оценены в виде относительных показателей путем их сопряжения со стандартными значениями. В качестве стандартных значений для оценки экологического состояния источников водо-

Ключевые слова:

качество воды,
интегральный
показатель,
информационное
обеспечение,
мониторинг

снабжения примем величины предельно допустимых концентраций (ПДК) химических элементов [3]. Проведем анализ по содержанию трех групп химических веществ. Введем обозначения для трех групп концентраций веществ и ПДК, мг/л:

C_1 – концентрация веществ первого вида;

C_2 – концентрация веществ второго вида;

C_3 – концентрация веществ третьего вида;

ПДК₁ – предельно допустимая концентрация веществ первого вида;

ПДК₂ – предельно допустимая концентрация веществ второго вида;

ПДК₃ – предельно допустимая концентрация веществ третьего вида.

Относительные показатели концентраций химических веществ имеют вид:

$$X_1 = \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} \text{ – относительная концентрация химических веществ первого вида;}$$

$$X_2 = \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} \text{ – относительная концентрация химических веществ второго вида;}$$

$$X_3 = \frac{C_3}{\text{ПДК}_3} \text{ – относительная концентрация химических веществ третьего вида.}$$

В табл. 2 приведены значения относительных концентраций X_1, X_2, X_3 при значениях ПДК:

по сухому остатку ПДК₁ = 1 г/дм³;

по жесткости ПДК₂ = 7 моль/м³,

по железу ПДК₃ = 0,3 мг/дм³.

Построим данные таблицы 2 связи интегрального показателя для каждой из точек с соответствующими относительными концентрациями, в простейшем случае определяемого произведением относительных концентраций примесей по зависимости

$$Y^1 = X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Таблица 1

Исходные концентрации (в долях ПДК)

№ контрольной точки	Сухой остаток (С1)	Жесткость (С2)	Железо (С3)
1	0,31	5,0	0,10
2	0,18	2,7	0,05
3	0,15	2,3	0,10
4	0,17	2,7	0,11
5	0,30	3,9	0,21
6	0,32	2,6	0,04
7	0,19	2,6	0,10
8	0,19	2,5	0,12
9	0,20	2,6	0,13
10	0,17	2,3	0,06

Примечание: контрольные точки – участки в г. Йошкар-Оле Республики Марий Эл



Таблица 2

Связь интегрального показателя с относительными концентрациями

№ контрольной точки	Y ¹	lgY ¹	X ₁	lgX ₁	X ₂	lgX ₂	X ₃	lgX ₃
1	0,073	-1,14	0,3121	-0,51	0,71	-0,15	0,33	-0,48
2	0,012	-1,92	0,18	-0,74	0,39	-0,41	0,17	-0,77
3	0,016	-1,796	0,1485	-0,83	0,33	-0,48	0,33	-0,48
4	0,025	-1,61	0,1707	-0,77	0,39	-0,41	0,37	-0,43
5	0,116	-0,93	0,2969	-0,53	0,56	-0,25	0,7	-0,15
6	0,016	-1,81	0,3228	-0,49	0,37	-0,43	0,13	-0,89
7	0,023	-1,64	0,1872	-0,73	0,37	-0,43	0,33	-0,48
8	0,027	-1,57	0,192	-0,72	0,35	-0,46	0,4	-0,398
9	0,031	-1,5	0,2023	-0,69	0,36	-0,44	0,43	-0,37
10	0,011	-1,95	0,1692	-0,77	0,33	-0,48	0,2	-0,7
Среднее	0,035	-1,46	0,21817	-0,66	0,416	-0,38	0,339	-0,47

Логарифмирование показателей Y¹, X₁, X₂, X₃ производится для улучшения качества использования прикладного пакета для статистической обработки данных, например, пакета «СТАТИСТИКА».

В результате многофакторной регрессии строится линейная зависимость для уравнения вида lgY¹ = A₀ + A₁ · lgX₁ + A₂ · lgX₂ + A₃ · lgX₃, результаты обработки которого, с учетом данных, приведенных выше.

Получили следующие коэффициенты:

$$A_0 = -1.515076;$$

$$A_1 = -0.543919;$$

$$A_2 = -0.584514;$$

$$A_3 = -0.494690$$

После подстановки полученных величин коэффициентов уравнения регрессии с учетом соотношений A₁ = E₁, A₂ = E₂, A₃ = E₃, записывается логарифмическая форма уравнения

$$\lg Y^1 = A_0 + E_1 \cdot \lg X_1 + E_2 \cdot \lg X_2 + E_3 \cdot \lg X_3,$$

которое потенцируется и принимает вид:

$$Y = \frac{Y^1}{A_0} = X_1^{E_1} \cdot X_2^{E_2} \cdot X_3^{E_3}$$

$$\text{или: } Y = X_1^{0,36} \cdot X_2^{0,39} \cdot X_3^{0,33}$$

$$\text{где } E_1 = \frac{A_1}{A_0} = \frac{-0,543919}{-1,515076} = 0,36$$

$$E_2 = \frac{A_2}{A_0} = \frac{-0,584514}{-1,515076} = 0,39$$

$$E_3 = \frac{A_3}{A_0} = \frac{-0,494690}{-1,515076} = 0,33$$

Таким образом, относительная концентрация химических веществ: по сухому остатку ПДК₁ составляет 0,36 г/дм³; по жесткости ПДК₂ = 0,39 моль/м³; по железу ПДК₃ = 0,33 мг/дм³.

Величина интегрального показателя в функции содержания жесткости может быть

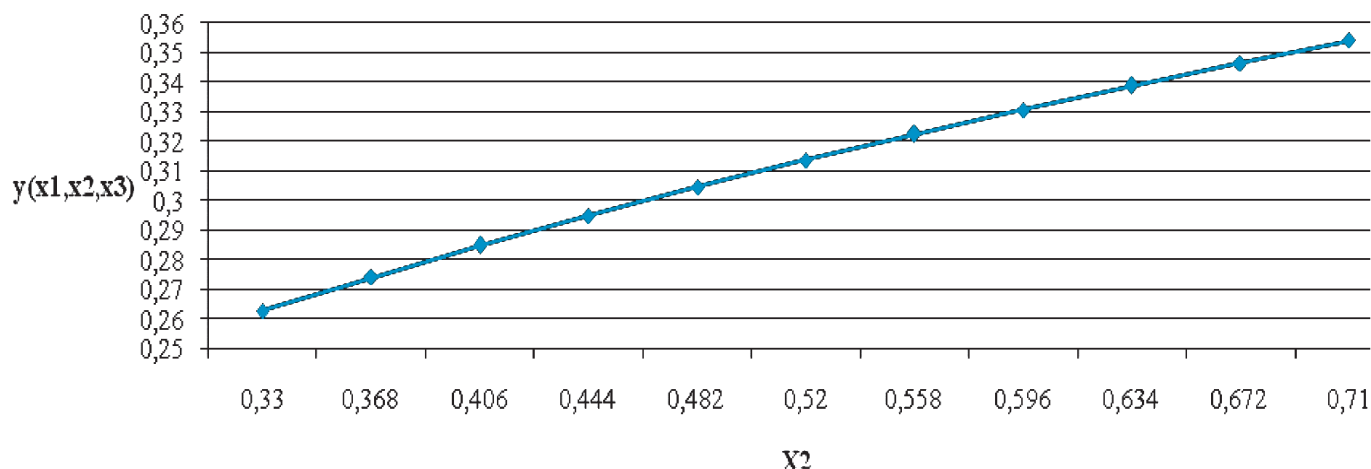


Рис. 1. График величины интегрального показателя в функции относительного содержания жесткости.

представлена графически при постоянных значениях остальных относительных концентраций загрязнений (рис. 1).

Величина уровня загрязнения водных ресурсов $POI=Y$ находится по величине интегрального показателя состояния подземных вод, который определяется по формуле:

$$POI = X_1^{0,36} \cdot X_2^{0,39} \cdot X_3^{0,33} = 0,21817^{0,36} \cdot 0,416^{0,39} \cdot 0,339^{0,33} = 0,287.$$

Заключение

Проблема улучшения качества питьевой водой имеет общегосударственное значение и требует комплексного решения. Высококачественная вода, отвечающая санитарно-гигиеническим и эпидемиологическим требованиям, является одним из неперенных условий сохранения здоровья людей. Но чтобы она приносила пользу, ее необходимо очистить от всяких вредных примесей и доставить чистой человеку, и это является основной задачей государства.

В результате проведения анализа состояния и динамики освоения водных ресурсов региона составлена методика, при которой вычисляется интегральный показатель качества воды источников водоснабжения, включенных в процесс хозяйственной деятельности, на основе построения мультипликативной функции относительных показателей качества воды (концентраций химических веществ).



Полученные коэффициенты являются показателями эффективности влияния каждого из компонентов на интегральный показатель и при этом прослеживается взаимовлияние трех рассмотренных факторов. Так как максимальным является коэффициент E_2 (показатель эффективности, соответствующий содержанию жесткости, следовательно, он имеет наибольшее влияние на два других компонента и на интегральный показатель состояния; второй по величине показатель эффективности соответствует сухому остатку, наименьший показатель эффективности соответствует содержанию железа). Полученные результаты дают возможность корректировать действия, направленные на улучшение качества питьевой воды.

Литература

1. Государственные доклады «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Республике Марий Эл» 2004–2009 гг.
2. ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. М.: Стандартинформ, 2006 г., стр 2.
3. Поздеев А.Г. Системный эколого-экономический анализ состояния водных ресурсов/ А.Г. Поздеев, Е.Ю. Разумов, Ю.А. Поздеева., Е.В. Моспанова, А.В.Башкиров. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2002. 23 с.

A.N. Nosova, E.A. Anisimov, S.I. Bastrakov, A.V. Smirnova

DRINKING WATER QUALITY IN THE REPUBLIC OF MARIJ EL

Data on public health and drinking water quality in the Republic of Marij El have been represented in the article. Systematic approach in estimation of water resources ecological state has been described (particularly integral performance index of water

quality). Problems of low-quality drinking water and its influence on health have been covered. Information support is carried on the basis of water subject monitoring system (WSMS). Judging from management objectives basic requirements of WSMS are

formed, which in turn govern tasks and procedures of the system design.

Key words: water quality, integral indicator, information support, monitoring

ЗАГРЯЗНЕНИЕ промышленных сточных вод ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ на урбанизированной территории

Приводится описание очистных сооружений г Рубцовска Алтайского края. Проведен анализ данных по содержанию тяжелых металлов на очистных сооружениях и исследован их генезис.

Введение

Одна из основных задач водоохраной деятельности – не допустить ухудшение состояния водного бассейна, а также восстановить и разумно эксплуатировать загрязненные водоемы. В общем виде водоотведение сточных вод (СВ) проводится по следующей схеме: СВ поступают в канализационную сеть, откуда направляются непосредственно в водный объект или на станцию очистки СВ, а после нее в водный объект.

Очистные сооружения канализации г. Рубцовска предназначены для очистки хозяйственно-бытовых СВ, принимаемых от населения и от промышленных предприятий, перед их сбросом в водоем. Очистные сооружения канализации с биологической очисткой расположены ниже города на р. Алей. Проектная мощность сооружений составляет 79000 м³/сут. (0,29 км³/год).

Результаты и их обсуждение

Сточные воды системой коллекторов и насосных станций подаются на очистные сооружения канализации, включающие в себя следующие ступени: механическую очистку, очистку и доочистку в биопруд с естественной аэрацией.

В состав сооружений входят:

- приемная камера;
- решетки;
- горизонтальные песколовки d=6 м (4 шт);
- преаэратор;
- первичные радиальные отстойники d=24 м (2 шт), d=30 м (2 шт);
- аэротенки двухкоридорные (4шт);

М.Э. Бутовский,

профессор кафедры «Наземные транспортные системы» технического факультета, кандидат химических наук, доцент, Рубцовский индустриальный институт

Т.С. Папина,

начальник химико-аналитического центра, доктор химических наук, Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул



- вторичные радиальные отстойники d=24 м (2 шт) d=30 м (2 шт);
- метантенки d=15 м (2 шт);
- хлораторная;
- иловые карты;
- насосная станция очищенных стоков (1 шт);
- насосная станция активного ила (1 шт);
- насосная станция избыточного ила (1 шт);
- воздуходувки (5 шт);
- биопруд с естественной аэрацией (озеро Горькое).

Комплекс механической очистки заканчивается первичными отстойниками, предназначенными для выделения из воды загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии. Процесс отстаивания рассчитан на 1,5 ч. Технологический контроль работы первичных отстойников включает оценку качества и количества задержанного осадка. Качество осадка оценивается влажностью и зольностью.

Осветленная вода поступает в сооружения биологической очистки (аэротенки). Окисление органических загрязняющих веществ СВ осуществляется биологическим

* Адрес для корреспонденции: papina@iwep.asu.ru



путем с участием простейших микроорганизмов. Помимо органических веществ переработке подвергаются некоторые неокисленные неорганические соединения, такие как сероводород, аммиак, нитраты. Избыточный ил направляется в илоуплотнитель.

СВ после вторичных отстойников хлорируются и направляются в биологический пруд с последующим отводом в р. Алей. Осадок обрабатывается в метантенках (мезофильный режим) и подсушивается на иловых площадках. Доочистка СВ происходит в биопруде. В летний период времени проходит накопление стоков в озере, а также протекает процесс доочистки. Сброс очищенных СВ в р. Алей производится в осенне-зимний период, с декабря по март.

В приемную камеру сооружений (1) поступают хозяйственно-бытовые стоки и стоки промышленных предприятий. На решетках с ручным удалением отбросов производится очистка стоков от крупных загрязнений. Задержанные загрязнения накапливаются в бункерах и по мере накопления вывозятся в отвал.

В песколовках (2) с круговым движением воды задерживается песок и прочие твердые минеральные включения размером до 0,25 мм. Под действием гидростатического давления осадок удаляется на песковые площадки, и по мере накопления и высушивания используется для благоустройства площадки. В преаэраторе (3) производится предварительная аэрация СВ атмосферным воздухом с целью повышения эффекта осаждения взвешенных веществ в первичных отстойниках. Повышению эффекта осветления способствует также подаваемый в преаэратор избыточный ил. В первичных отстойниках (4) производится осаждение мелких фракций (менее 0,25 мм) минеральных загрязнений, а также удаление крупных органических полимеров, коллоидов, плавающих веществ. Осадок удаляется в метантенки (7), где происходит его сбраживание совместно с избыточным илом, поступающим из резерву-

Ключевые слова:

тяжелые металлы,
канализационные
очистные
сооружения,
бензин,
дизельное топливо

ара активного ила [1]. Сброженный осадок удаляется на иловые площадки, где высушивается и удаляется в отвал. Полученный в результате сбраживания газ выбрасывается в атмосферу. Осветленный в первичных отстойниках сток поступает в аэротенки, где под воздействием подаваемого в аэротенки активного ила в присутствии нагнетаемого через аэрационную систему атмосферного воздуха происходит биологическая очистка СВ от растворенных органических и минеральных загрязнений путем изменения их химического состава, адсорбции, а также окисления и перевода отдельных видов загрязнений в более безопасные для окружающей среды формы. Иловая смесь поступает во вторичные отстойники (6), где происходит отделение ила от очищенной СВ. Осаждаемый ил собирается в резервуаре активного ила и возвращается в аэротенки (5), а очищенный сток поступает в резервуар насосной станции и выкачивается в биопруд. Хлорирование стоков производится в напорном коллекторе, подающем очищенную СВ в биопруд. В качестве биопруда используется естественный водоем – озеро Горькое, где в естественных природных условиях происходит дополнительная биологическая очистка СВ. Сброс производится в холодное время года с октября по май месяц.

Проектная и фактическая степени очистки СВ по показателям загрязняющих веществ приведены в *табл. 1*

Таблица 1

Проектная и фактическая степени очистки сточных вод на канализационно-очистных сооружениях (КОС) г. Рубцовска

Наименование ингредиентов	Степень очистки, %	
	До КОС	После КОС
СПАВ	80	–
Взвешенные вещества	95	94
Аммиак	95	98
БПК ₂₀	92,5	–
Железо	80	72
Азот	95	–
Хлориды	12	72
Фосфаты	90	96
АПАВ	–	99
Нефтепродукты	–	91
Фенолы	–	96
БПК ₅	–	100
Медь	–	68
Сульфаты	–	30

Таблица 2

Концентрация тяжелых металлов в СВ г. Рубцовска

Дата (месяц/ год)	До очистки, мг/л					После очистки, мг/л				
	Fe _{общ}	Zn ⁺²	Cr ⁺⁶	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Fe _{общ}	Zn ⁺²	Cr ⁺⁶	Cu ⁺²	Pb ⁺²
II/1974	0,08	<0,05	<0,01	0,002	0,004	0,05	<0,05	<0,01	0,006	0,003
IV/1974	0,13	<0,05	0,006	0,007	0,005	0,07	<0,05	0,006	0,006	0,005
V/1974	0,1	<0,05	0,0003	0,008	0,005	0,02	<0,05	0,003	0,006	0,004
V/1981	2,29	–	<0,01	0,4	0,8	0,79	–	<0,01	0,23	0,53
IV/1992	2,42	–	<0,01	0,05	0,16	1,07	–	<0,01	0,03	0,07
V/1992	2,3	<0,05	<0,01	<0,002	–	0,85	<0,05	<0,01	<0,002	–
IV/2005	1,86	0,02	<0,01	0,008	–	0,3	<0,05	<0,01	0,0034	–
IV/2009	0,91	<0,05	<0,01	0,0085	–	0,23	<0,05	<0,01	0,0038	–
IV/2010	1,97	<0,05	<0,01	0,01	–	0,27	<0,05	<0,01	0,0045	–

Таблица 3

Допустимое содержание свинца в различных марках бензина, используемого на территории России

Показатель	ТУ 38.401.58-56		ГОСТ 2084-77			ТУ 38.001-165-87				ТУ 38.101.1225-89	ТУ 38.101.1279-89
	А-72 (эт)	АИ-93 (эт)	А-72	А-76 (эт)	АИ-95	А-80	А-80 (эт)	А-92	А-92 (эт)	АИ-91	АИ-95 «Экстра»
Свинец, г/л, не более	0,17	0,37	0,013	0,17	0,013	0,013	0,15	0,013	0,015	0,013	Не содержит

В табл. 2 приведены данные аналитического контроля (1974-2010 гг.) по содержанию катионов тяжелых металлов в СВ города.

Как видно из табл. 2, за последние 35 лет проводились анализы СВ на содержание Fe_{общ}, Zn⁺², Cr⁺⁶, Cu⁺², Pb⁺². При этом после канализационных очистных сооружений происходило уменьшение концентрации катионов металлов, по-видимому, за счет

накапливания их на иловых площадках с избыточным активным илом [2, 3].

Причину появления тяжелых металлов в городских стоках можно объяснить следующим образом: наличие Fe_{общ} связано, во-первых, с коррозией трубопроводов, а во-вторых, с природными условиями (на юге Алтайского края, в Рубцовском районе имеются залежи месторождений полиметалли-





Таблица 4

Содержание тяжелых металлов в дизельных топливах [4]

V	Ni	Fe	Cu	Pb	Al	Mo
<0,5	<0,3	0,35	<0,07	<0,3	<0,7	<0,3
<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,2	<0,7	<0,3
<0,5	<0,3	0,55	0,07	0,2	<0,7	<0,3
<0,5	<0,3	0,35	0,07	0,2	<0,7	<0,3
<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,3	<0,7	<0,3
<0,5	<0,3	0,4	<0,07	0,3	<0,7	<0,3
<0,5	<0,3	0,4	0,06	0,2	<0,7	<0,3
<0,3	1,3	0,45	<0,07	0,3	<0,7	<0,3
<0,5	<0,1	0,3	0,06	0,35	<0,7	<0,3
<0,5	<0,1	0,3	0,06	1,0	<0,7	<0,3
<0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,6	<0,7	<0,3

ческих руд, ведется их добыча и обогащение), чем и объясняется наличие в стоках катионов Zn^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} .

Наличие вышеуказанных катионов металлов в СВ вызвано не только природными условиями, но и поступлением их с частью поверхностного стока, куда они попадают, в свою очередь, например, за счет разложения присадок в топливах, поступления продуктов сгорания топлив в атмосферу, на поверхность почв, а затем в стоки на канализационных очистных сооружениях.

Следует также представлять, что в топливах (бензины, дизтопливо) содержатся тяжелые

металлы; так, наличие свинца в бензинах обусловлено содержанием тетраэтилсвинца (триметилсвинца), добавляемых во время изготовления этилированных сортов бензинов [4, 5].

Допустимые содержания свинца в автомобильных бензинах, используемых на территории России, приведены в *табл. 3*, а данные о наличии тяжелых металлов в дизельном топливе в *табл. 4*.

Кроме того, возможен «проскок» тяжелых металлов из-за недостаточно эффективной работы станций нейтрализации на предприятиях, производящих гальванические покрытия

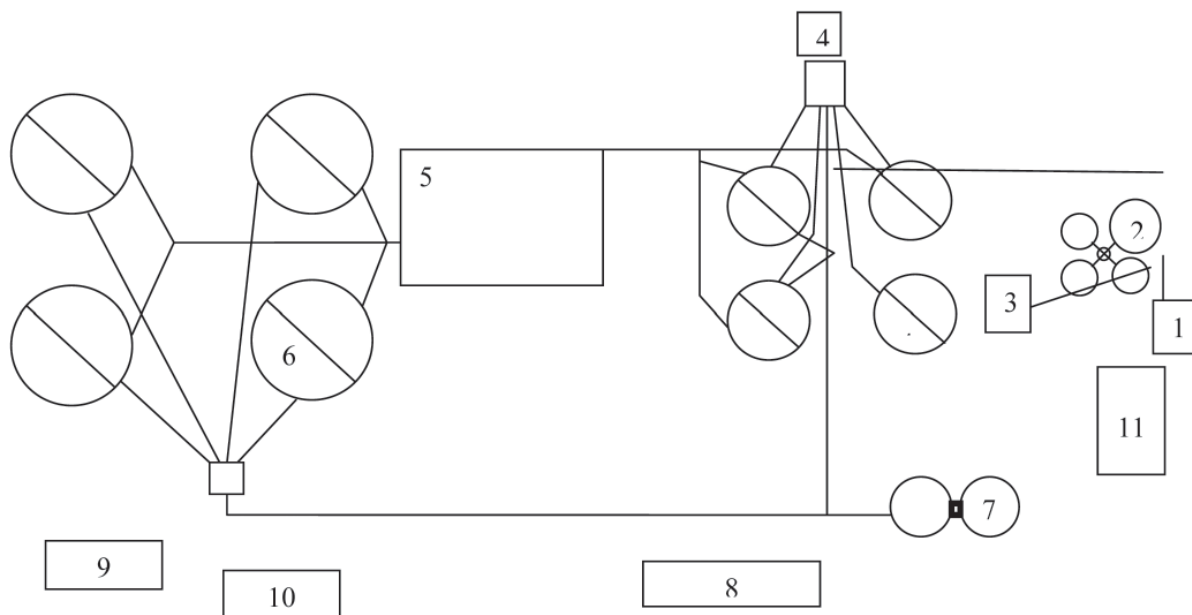


Рис. 1. Схема канализационно-очистных сооружений г. Рубцовска.

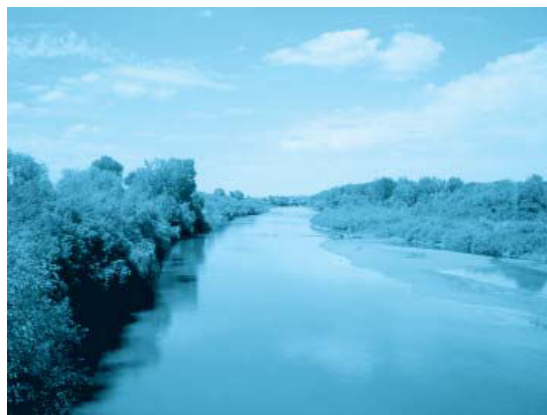
1. Приемная камера.
2. Песколовки.
3. Преаэратор.
4. Первичные отстойники.
5. Аэротенки.
6. Вторичные отстойники.
7. Метантенки.
8. Котельная.
9. Хлораторная.
10. Насосная станция очищенных стоков.
11. Здание административно-бытового корпуса.

тия (оцинкование, хромирование, никелирование и др.). Тяжелые металлы также поступают сначала в атмосферу, а затем на поверхность почв в результате сжигания большого количества угля на ТЭС. В дальнейшем они смываются поверхностным стоком в канализационные сооружения и попадают на КОС [6].

Наибольший вклад тяжелых металлов приносят техногенные выбросы: автотранспорта (в городе более 50000 автомобилей на 160000 населения), далее идут выбросы теплоэнергетики (в городе 2 ТЭС и более 120 котелен). Дополнительным источником поступления тяжелых металлов в окружающую среду прилегающих к городу территорий являются также полиметаллические рудопроявления. В этой части Алтайского региона расположен полиметаллический рудный Алтайский пояс, в пределах которого можно выделить 3 рудных района: Рубцовский, Змеиногорский, Золотушинский и несколько работающих обогатительных фабрик и рудников (Потеряевский, Таловский, Карболихиский, Змеиногорский).

Заключение

Постоянно повышенные содержания меди и свинца в СВ, поступающих после их хлорирования с очистных сооружений канализации г. Рубцовска в биологический пруд с последующим отводом в р. Алей, в первую очередь определяются техногенными выбросами (сжигание угля на ТЭС и котельных, автотранспорт). Дополнительным источником поступления тяжелых металлов в окружающую среду прилегающих к городу территорий являются полиметаллические рудопроявления.



Литература

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос, 2003. С. 276-292
2. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки. М.: ИМГРЭ, 2004. 40 с.
3. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. М.:ИМГРЭ, 2003. 89 с.
4. Анисимов И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник /И.Г.Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др. Под ред. В.М.Школьникова. М.: Изд. центр «Техинформ», 1999. 596 с.
5. Кириченко Н.Б. Автомобильные эксплуатационные материалы / Учеб. пособие для среднего профобразования. М.: Изд. Центр «Академия», 2003. 32 с.
6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 648 с.



M.E. Butovskiy, T.S. Papina

HEAVY-METAL CONTAMINATION OF WASTEWATERS IN URBAN AREAS

The article describes the treatment facilities of the city of Rubtsovsk, Altai Territory. Data on heavy metals

as well as on their genesis in wastewater treatment plants have been analyzed.

Key words: heavy metals, sewage treatment plants, petrol, diesel