

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	7	
Название статьи		Страницы	Цит.			
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ПРИРОДНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДА К УСТОЙЧИВОМУ РАЗВИТИЮ Митина Н.Н., Телитченко Л.А.				2-10	2
	ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА СТРУКТУРУ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА СПЛАВИННЫХ КАРСТОВЫХ БОЛОТ Зацаринная Д.В., Волкова Е.М., Музафаров Е.Н.				11-18	1
	ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ УГЛЕВОДОРОДАМИ: РИСК, ПРОФИЛАКТИКА И РЕМЕДИАЦИЯ Галиулин Р.В., Башкин В.Н., Галиулина Р.А.				19-24	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫЕ ОПРЕСНИТЕЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Цхай А.А., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х.				25-32	1
	ДООЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА ПОГРУЖЕННЫМИ МАКРОФИТАМИ Кирилина Т.В., Сироткин А.С., До Тхи Тху Ханг				33-38	0
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ						
	ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИД ДЛЯ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВА РЕАГЕНТАМ-ОКИСЛИТЕЛЯМ. ЧАСТЬ 1 Воинцева И.И.				39-45	5
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	ДЕГРАДАЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ МЕТАНОГЕННЫМИ МИКРОБНЫМИ СООБЩЕСТВАМИ ИЗ ИЛОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ Линькова Ю.В., Куликова И.А., Котова И.Б., Нетрусов А.И.				51-58	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	БИОПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩЕГО ШТАММА RHYLLOBACTERIUM MYRSINACEARUM DKS-1 ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ МОРСКИХ АКВАТОРИЙ Куликова И.Ю.				59-64	1
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г.				65-70	0
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНОЙ БУФЕРНОСТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ В РАВНОВЕСИИ С МИНЕРАЛЬНОЙ ФАЗОЙ ГИБСИТ Повар И.Г., Русу В.И.				71-79	1
SHORT COMMUNICATIONS						
	ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ МАЛЫХ РЕК Г. МОСКВЫ Тихонова И.О.				80-87	1
	РАЗРУШЕНИЕ БЕРЕГОВ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ Новиков В.Ю.				88-90	0
	ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД				91-94	1



Гасанова Ф.Г., Оруджев Ф.Ф., Алиев З.М., Исаев А.Б.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ управления качеством **ПРИРОДНЫХ ВОД**

в условиях перехода К УСТОЙЧИВОМУ РАЗВИТИЮ

Перечислены и кратко описаны способы повышения самоочищающей способности пресноводных водоемов, осуществляемой в результате биологического круговорота веществ, включающего процессы создания органических веществ, их трансформацию и разрушение, осуществляемые через трофические (пищевые) связи бактериального, животного и растительного населения вод. Показано, что каждый природный акваториальный и донный комплекс (ДПК) несет свою самоочистительную нагрузку в реабилитации всего водоема, поэтому районирование и комплексное исследование подводных ландшафтов с точки зрения их роли в поддержании устойчивого качества вод и равновесия экосистемы водного объекта является весьма актуальной. С этих позиций основой для принятия природоохранных решений является выявление ДПК, проявляющих максимальную самоочистительную активность и разработка мероприятий, обеспечивающих сохранность данных ДПК и расширение их площадей.

Введение

В связи с постоянно увеличивающейся антропогенной нагрузкой на водоемы и сопутствующим этому процессу нарастающим дефицитом «чистых» природных вод, очисткой стоков, экономией воды, внедрением оборотного водоснабжения на предприятиях улучшить положение можно только частично. Остаются смывы удобрений и ядохимикатов с полей, ливневые стоки с городских и промышленных территорий, загрязнения от атмосферных выпадений, водного транспорта, растущего количества рекреационных зон и т.п. Поэтому наряду с улучшением очистки сточных вод необходимо развивать и внедрять в практику знания об управлении качеством воды в водоемах, увеличивая их полезную продукцию и усиливая их замечательную способность к самоочищению.

Н.Н. Митина*,
доктор
географических наук,
ведущий научный
сотрудник,
Институт водных
проблем РАН
(ИВП РАН),
профессор кафедры,
заместитель
заведующего
кафедрой
«Управления
природными
ресурсами»,
факультет
государственного
управления, МГУ
им. М.В. Ломоносова



Самоочищение загрязненных вод осуществляется в результате биологического круговорота веществ, включающего процессы создания органических веществ, их трансформацию и разрушение, осуществляемые через трофические (пищевые) связи бактериального, животного и растительного населения вод. Именно благодаря свойству природных водоемов самоочищаться от попадающих в них бытовых и промышленных стоков на Земле еще есть чистая вода [1]. На 1-ом Всесоюзном совещании по санитарной гидробиологии в 1969 г. предложена формулировка понятия «чистой воды», в которой было закреплено, что формирование биологически чистой (полноценной) воды, не содержащей токсических и радиоактивных веществ, патогенных микроорганизмов, имеющей все необходимые соли, микроэлементы и метаболиты, протекает под влиянием гидробионтов [2]. Вода в силу своей способности самоочищаться относится к восполнимым природным ресурсам, чем она выгодно отличается

* Адрес для корреспонденции: natalia_mitina@mail.ru

от некоторых других используемых человеком ресурсов; кроме того, вода, с одной стороны – среда обитания гидробионтов, с другой – необходимый продукт питания. Процессы, определяющие качество поверхностных вод, самоочищение загрязняемых водоемов и очистку стоков, основываются на физических, химических и биологических процессах, но имеют преимущественно биологическую природу. Биологически полноценной считается вода, которая содержит не только все соли и микроэлементы, но также белки, ферменты, витамины и другие продукты жизнедеятельности гидробионтов. Существенное значение для формирования качества воды имеет выделение в нее гидробионтами протеолитических ферментов; чем выше протеолитическая активность воды, тем быстрее протекают процессы ее самоочищения [3].

Задачей управления качеством воды в природных водоемах является разработка и внедрение природоохранных мер, направленных на усиление процессов самоочищения по всему водоему, рассматривая его как экосистему, в которой протекают процессы загрязнения и самоочищения.

Результаты и их обсуждение

Управление процессами самоочищения, основанными на взаимоотношении бактерий и водорослей. Некоторые планктонные водоросли, относящиеся к миксотрофам, активно действуют на санитарно-гигиеническое состояние водоема путем выделения биологически активных метаболитов. Внесение их сопровождается цветением прудов, что способствует минерализации и дезинфекции стоков. Вселением водорослей можно влиять на скорость самоочищения небольших водоемов, например биопрудов. Установлена рациональность интродукции в аэротенки и биофильтры специально адаптированных гидробионтов для ускорения очистки токсических промышленных стоков. Показана возможность борьбы с синезелеными водорослями альгo-вирусами, с зелеными протококковыми водорослями – их эндопаразитами, а с патогенными микроорганизмами – инокуляцией водоемов бактериями-антагонистами [3].

При разработке космических технологий проводили опыты по генерации воды из продуктов жизнедеятельности человека. Вода, генерированная из урины, соответствующая всем нормам ГОСТ «Вода питьевая», оказывала неблагоприятное воздействие на дафний, которое исчезало через 20 дней после

Л.А. Телитченко,

кандидат
биологических наук,
доцент,
государственный
эксперт,
ГОСТЕХНАДЗОР

вселения синезеленой водоросли *Oscillatoria splendida*, жизнедеятельность которой сделала воду безвредной. Интересно, что артезианская вода содержит примерно тот же набор липидных фракций, что и регенерированная из урины, и подобно последней способна нарушать физиологические процессы. Очевидно, это связано с отсутствием в артезианской воде биологических антиоксидантов [4].

Эффективность инокуляции биологических прудов планктонными водорослями, т.н. альгологическим полинокулятом (АП)¹, в силу своей бактерицидности была показана на примере доочистки пруда, в который поступали сточные воды туберкулезного санатория. После внесения АП с синезелеными водорослями на 12-14 сут. микобактерии туберкулеза в опытных прудах не обнаруживаются (табл. 1). В контрольном же пруде количество микобактерий туберкулеза после трех суток изменяется мало. Попутно отметим, что при внесении АП из культур зеленых водорослей (хлореллы и сценедесмуса) возбудитель заболевания высевался и на 28-30-е сут. Это иллюстрирует большую очищающую способность АП, содержащего синезеленые водоросли, по сравнению с зелеными и жгутиковыми, которые в летние месяцы интенсивно выедаются зоопланктоном (особенно зеленые водоросли), вследствие чего значительно снижается альгологическая реаэрация воды и ухудшается ее очистка. Внесение АП в биологические пруды с мутной водой вызвало цветение и сопровождалось коагуляцией. Через 4 сут. прозрачность воды повысилась с 4 до 30 см. Многочисленные опыты позволяют сделать вывод, что применение АП ускоряет очистку в контактных биологических прудах в среднем в 1,5-2 раза. Продолжительность цикла очистки при температуре воды 18-25 °С составляет 5-8 сут, при 25-30 °С – 2-5 сут.

Более длительная экспозиция обычно сопровождается вторичным загрязнением водоемов отмирающим фитопланктоном. Этого можно избежать, если время от времени собирать и использовать микроводоросли как добавление к корму животным или как удобрение для полей. Благодаря неодинаковой терморезистентности водорослей АП может быть с успехом применен в различных климатических условиях и в разные сезоны года [3].

¹ Строго говоря, альгологический полинокулят не является сообществом только водорослей, в нем присутствуют также бактерии, жгутиковые, инфузории, коллатки, однако их количество несравненно меньше, чем водорослей.

Таблица 1

Динамика отмирания микобактерий туберкулеза в результате внесения альгологического полинокулята в биологические пруды туберкулезного санатория

Место проведения эксперимента	Вода		Исходное количество бактерий	Продолжительность экспозиции, сут.				
	T, °C	pH		3	6	9	12	14
Сентябрь								
Опытный пруд	20	7,6	11000	740	32	6	0	0
Контрольный пруд			12000	900	720	900	510	600
Октябрь								
Опытный пруд	15	7,4	580	126	17	16	17	0
Контрольный пруд			820	610	450	125	250	200

Управление процессами самоочищения водоема, основанными на разведении высшей водной растительности. Большое значение для ускорения многих процессов биологического самоочищения воды и улучшения ее питьевых качеств имеет обогащение ее кислородом, выделяющимся в процессе фотосинтеза. Установлено, что фотосинтетическая аэрация часто превосходит атмосферную или соизмерима с ней. Преобладание фотосинтетической аэрации над атмосферной отмечено в загрязненных реках, в частности Рейне, Майне, Дунае. В сильно загрязненной гавани г. Сан-Диего вода получает ежедневно в результате фотосинтеза 59,7 т кислорода, из атмосферы – 45 т (1,8 и 1,3 г/м², соответственно). В гавани Балтимора атмосферная аэрация в 3,2 раза меньше фотосинтетической. Преобладание первой над второй отмечено и в мелких эвтрофных прудах. В Волгоградском водохранилище фотосинтетическая продукция кислорода за вегетационный период достигает 10,5 млн. т (несколько более 300 г/м²) и примерно равна атмосферной. Фотосинтетическое аэрирование воды не только усиливает минерализацию органических веществ, но и ускоряет многие процессы окислительной биологической детоксикации и тем самым улучшает качество воды. Водные растения извлекают из воды не только питательные вещества, но и углеводороды, фенол, тяжелые металлы, микроэлементы и др., а также различные примеси, умягчают воду, обогащают ее кислородом. Например, установлено, что грязные воды р. Рейн можно очистить, медленно пропуская ее через сплошные заросли камыша *Scirpus lacustris* по каналу длиной 800 м (за сутки 1 м² зарослей камыша очищает 2-4 м³ воды) [5].

Очистка сточных вод должна обеспечивать их безвредность для экосистем водоемов. Поэтому правы те исследователи, которые считают, что установленные предельно допустимые концентрации (ПДК) должны

относиться не к водоемам, а к стокам. Игнорирование этого положения ведет к прогрессирующему загрязнению водоемов и деградации их биоценозов. Второй момент, который требует внимания – сами нормы ПДК. Существует ряд серьезных претензий к действующей системе ПДК, которые сводятся к следующему:

- ◆ Концентрация веществ в воде не отражает токсикологическую нагрузку на экосистему, так как не учитывает процессы аккумуляции веществ в биологических объектах и донных отложениях, т.е. предыстория, связанная с накоплением в водной среде и донных отложениях загрязняющих веществ.

- ◆ Видовая токсикорезистентность водных животных зависит не столько от специфики механизмов действия ядов, сколько от уровня организации организма и от его отношения к общему фону загрязнения, обусловленному соответствующими механизмами адаптации, сформировавшимися в результате длительного эволюционного процесса [6].

- ◆ Федеральные ПДК не учитывают специфику функционирования водных экосистем в различных природно-климатических зонах (широтная и вертикальная зональность) и биогеохимических провинциях (естественные геохимические аномалии с различным уровнем содержания природных соединений), а значит и их токсикорезистентность. Известно, что разные биогеохимические провинции (и отдельные водоемы) отличаются друг от друга по содержанию в поверхностных водах Pb в 2000 раз, Ni – в 1350, Zn – в 500, Cu – в 10 000, Cr – в 17 000 раз [7].

- ◆ Не учитываются эффекты синергизма, антагонизма, суммации.

- ◆ Не решена проблема нормы и патологии в водной токсикологии, в частности, не принимается во внимание принцип эмерджентности, т.е. качественного своеобразия функционирования и устойчивости биосистем на



разных уровнях их организации (от молекулярного до экосистемного).

◆ При обосновании ПДК не учитывается разный трофический статус экосистем, сезонные и зональные особенности, на фоне которых проявляется токсичность загрязняющих веществ. Действительно, ПДК не учитывает сезон года, что немаловажно для водоемов, расположенных в средних широтах, так как, например, повышение температуры вдвое приводит к возрастанию токсического эффекта на порядок [8]. Например, в оз. Байкал, где среднегодовая температура равна 4 °С, а максимальная не превышает 14 °С, развитие бактериопланктона, участвующего в разложении органических веществ, происходит в десятки раз медленнее, чем в мелководных водоемах средней полосы РФ; что нельзя не учитывать при установлении ПДК [9].

На производственных объектах утилизацию сточных вод, содержащих нефть, нефтепродукты и сопутствующие им загрязнители, необходимо осуществлять по биотехнологическим схемам, сочетающим механическую и естественно-биологическую очистку. Естественно-биологическая очистка используется как глубокая деградация загрязнений и включает различные типы биологических сооружений – биопруды (одно-, двух-, трех- и четырехступенчатые, одно- или двухсекционные), биоплато, ботанические площадки, окислительные каналы и др. Заселяют их чередующимися полосами макрофитов в 5-10 м по ширине акватории водоема или поясами вдоль береговой зоны, создавая барьер поступающим загрязнениям. В канале и на биологических прудах растения размещают как отдельными поясами (в зоне поступления стоков, на середине, у выхода),

так и сплошными полями. Для увеличения сроков контактирования загрязнений с биоценозом водных экосистем при проточном режиме биоинженерные сооружения имеют соотношение длины к ширине не менее 4:1 или 5:1, а занятая высшими водными растениями поверхность составляет не менее 40-60 %. Результаты исследований, выполненных для решения водоохраных задач Среднего Поволжья и сопредельных территорий, предлагаются к применению и в других районах РФ в виде [10]:

◆ биоинженерных сооружений по перехвату, сбору, очистке и обезвреживанию природных и сточных вод, загрязненных нефтью, нефтепродуктами и сопутствующими веществами многочисленных нефтепромыслов, предприятий переработки нефти и ее продуктов и приравненных к ним хозяйств в различных климатических зонах и территориях;

◆ специальных комплексных, гидротехнических и естественно-биологических схем обессоливания и детоксикации стоков от разнообразных солей, ядохимикатов, тяжелых металлов и других токсичных соединений с переводом их в безвредные продукты;

◆ технологических схем глубокой очистки диффузного поверхностного стока, смываемого с сельскохозяйственных угодий и других территорий, включая населенные пункты на малых реках, водотоках и водохранилищах, которые способствуют сбору и утилизации рассеянных загрязнений, защите основных водных ресурсов от засоления, деградации и истощения;

◆ очистных и доочистных сооружений животноводческих комплексов (свинокомплексов, ферм крупного рогатого скота, птицефабрик и звероферм), обеспечивающих



подготовку их сточных вод до норм оборотного водоснабжения, полива (орошения) любых сельскохозяйственных культур и выращивания рыбной продукции;

Оставаясь в водоеме после отмирания, водные растения отдают воде все ранее накопленное и в процессе их разложения портят воду. Целесообразно убирать их из водоема до начала отмирания и утилизировать в виде стройматериалов, сырья для производства бумаги, декоративных изделий, фитогенных удобрений, корма для животных, дичи и, наконец, для рекуперации вторичных материалов (поллютантов и др.).

Управление процессами самоочищения водоема, основанными на фильтрационной и седиментационной активности животного населения водоемов. Чистота вод – во многом результат фильтрации и седиментации, осуществляемой зоопланктоном и бентосом – ракообразными, моллюсками личинками комаров и др. Большинство из этих организмов добывает пищу, отцеживая из воды взвеси, отчасти транспортируя ее в грунт в виде фекальных и псевдофекальных комочков, способствуя захоронению вредных веществ в грунте. Работа их настолько интенсивна, что оз. Байкал исключительной чистотой своих вод во многом обязано веслоногому рачку эпишуре (*Epischura baicalensis*), который за год трижды процеживает всю воду озера. В пресных водах огромная фильтрационная работа выполняется перловицами, беззубками, дрейссеной и другими двусторчатыми моллюсками. Например, перловицы *Unio modestus* и *U. tumidus* длиной 5-6 см и такие же по размерам беззубки *Anodonta piscinalis* отфильтровывают при температуре 9-10 °С

Ключевые слова:

качество природных вод, управление водными ресурсами, самоочищение водоемов, предельно допустимые концентрации, водоросли, высшая водная растительность, гидробионты, токсикологическая нагрузка, токсикорезистентность водных животных, устойчивое развитие

до 12 л воды в сут. С повышением температуры до 20 и 30 °С количество воды, профильтровываемой этими же моллюсками, возрастает, соответственно, до 16 и 28 л в сут; крупные перловицы и беззубки, достигающие 9-11 см, могут отфильтровывать за сутки до 60-70 л воды на одну особь. Дрейссена (*D. polymorpha*) длиной 2-3 см при температуре 17-18 °С пропускает через себя за сутки до 1,5-2 л [11].

В работе о фильтрационной и минерализационной способности наиболее распространенных видов двусторчатых моллюсков (в основном дрейссены) Волгоградского водохранилища [11] показано, что при средней численности моллюсков в этом водохранилище 648 экз/м² за вегетационный период с апреля по ноябрь они отфильтровывают около 840 млрд. м³ воды, что более чем в 24 раза превышает полный объем водохранилища. Количество вещества, отцеживаемого моллюсками, достигает за вегетационный период 36 млн. т, из которых 29 (8,3 кг/м²) перемещается на грунт и минерализуют 811 тыс. т беззольного органического вещества. В расчете на 1 м² акватории отцеживается за 8 месяцев 240 м³, или 1 м³ в сут. В летнее время (июнь – август) за месяц отфильтровывается 160-180 млрд. м³ воды – 5-6 объемов всего водохранилища. Степень отфильтровывания частиц размером 1-3 мкм достигает 90-92 % с их увеличением до 20-30 мкм более 97-100 %. В Учинском водохранилище дрейссены отфильтровывают за год два объема всего водоема [12].

Огромную работу по осветлению воды выполняет зоопланктон. По расчетам [13], при 20 °С планктонные рачки фильтруют за сутки 360 мл воды на 1 мг массы; при обычной их биомассе в эвтрофных озерах около 3 мг/л весь объем воды пропускается через фильтровальный аппарат всего за 1 сут.

Очень велика в биологическом самоочищении также вододвигательная функция фильтратов и седиментаторов. Вызываемое ими перемешивание воды ускоряет процесс минерализации органики и биологической детоксикации загрязнений.

Чрезвычайно велико прижизненное инкорпорирование загрязняющих веществ гидробионтами и последующая биоседиментация, связанная с опусканием на грунт отмерших организмов, что представляет собой самостоятельный фактор улучшения качества воды, сопряженный, однако, с ухудшением токсикологической характеристики самих гидробионтов. Благодаря способности беспозвоночных и рыб накапливать микроэлементы, тяжелые металлы, в том числе ядовитые (ртуть, свинец, мышьяк, радиоактивные эле-



менты), их концентрация в тканях может в сотни тысяч раз превосходить содержание в воде. Благодаря этому многие из них полезны как источник микроэлементов, но вместе с тем употребление их в пищу может грозить отравлением тяжелыми металлами или быть опасным.

Некоторые весьма распространенные токсики (в частности, хлорорганические пестициды) накапливаются и перераспределяются в трофических цепях, причем в высших звеньях (хищные рыбы, рыбающие птицы) их концентрации могут превышать исходные значения в водной массе на пять-шесть порядков или, иначе говоря, коэффициенты накопления могут выражаться величинами порядка 10⁴-10⁶. Возникает парадоксальная ситуация: при «чистой» по всем показателям воде, уровень токсической загрязненности всей экосистемы может быть достаточно высоким, что определяет реальную опасность вредных последствий в ходе народнохозяйственного использования водоема [14].

Управление процессами самоочищения водоемов и повышения их продуктивности, основанными на трофических связях. Заросли макрофитов, если их вовремя не убирать, создают значительные помехи в эксплуатации водоемов, особенно оросительных и других водоводных каналов. Заращение снижает пропускную способность каналов и коллекторной сети, отмершие растения являются причиной их вторичного загрязнения. Заращение создает благоприятные условия для выплода в водоемах кровососущих насекомых и ухудшает условия рыболовства. В массовых количествах могут появляться в водоемах хары, рдесты, тростники, рогоз, камыш; все эти виды светолюбивы и затенение водоемов, в частности каналов, древесными насаждениями может предупреждать их развитие.

Крайне эффективным средством борьбы с заращением каналов оказались растительноядные рыбы, в частности питающийся макрофитами белый амур. Например, вследствие бурного заращения участка Каракумского канала, особенно ниже Келифского водохранилища, приходилось проделывать за вегетационный период свыше 10 тыс. км проходов механизмами, удаляющими из русла канала мягкую водную растительность. Теперь заращение предотвращается исключительно самопроизводящими стадами белого амура. Благодаря вселению белого амура предотвращено заращение оросительных каналов в Ташаузском и Чарджоуском оазисах Республики Туркменистан; в Мургабском оазисе, в кана-



лах Ала-ша-яб, Сухтыяб. Только в одной Республике Туркменистан отпала необходимость в очистке 23 тыс. км каналов; значительное количество каналов очищается белым амуром в Республике Узбекистан и др. регионах бывшего СССР. Одновременно огромная сеть каналов превращается в высокопродуктивные рыбохозяйственные угодья. Большой мелиоративный и рыбохозяйственный эффект получен при использовании растительноядных рыб для предотвращения зарастания водоемов-охладителей. Следует отметить, что интенсивное выедание белым амуром макрофитов может усиливать цветение водоемов, поскольку в распоряжении водорослей оказывается дополнительное количество биогенов. Поэтому в ряде случаев в водоемы полезно одновременно с белым амуром вводить альгофага – белого толстолобика; например, совместное вселение этих рыб в Хаузханское водохранилище привело к предотвращению его зарастания на фоне умеренного развития водорослей, поедаемых белым толстолобиком. Через три года после вселения белых амуров также практически полностью было очищено от надводной и подводной растительности одно из уральских водохранилищ-охладителей [15].

Управление процессами самоочищения водоема, основанными на создании биоинженерных систем на берегах и пляжах. Активно и постоянно размываемые берега водохранилищ необходимо укреплять, однако повсеместно это делается посредством сплошного крепления откосов камнем или бетоном (пассивные методы крепления). Помимо дороговизны, пассивные методы крепления ведут к биологическому омертвлению берегов. Гораздо дешевле и долговечнее т.н. активный метод защиты берегов – создание песчаных и гравийных пляжей в межбунных пространствах. По подсчетам Учинской лаборатории Московского водопровода [5],

только откос пляжа при высоте волны 20 см фильтрует в час 120 м³ воды на 1 км берега – крупный фактор самоочистения. Эта цифра заметно увеличивается, если учесть очистку песчаным мелководьем, прилегающим к пляжу. В межбунных пространствах, кроме того, задерживается и на месте минерализуется много загрязнений. Одновременно вместо размытой глины и почвы создаются прекрасные пляжи для купальщиков, а вносимые ими загрязнения ликвидируются на месте.

Разрушение органических веществ и ускоренная их минерализация осуществляется на искусственно созданных песчаных и мелкогравийных мелководьях на водохранилищах и перекатах на каналах.

Биоинженерные системы защиты от разрушения берегов, для обезвреживания поверхностного стока, смываемого с прилегающих территорий, основаны также на применении биологических фильтрующих заслонов, включающих отдельные виды высших водных растений – тростника обыкновенного (*Phragmites communis Trin.*), рогоза узколистного (*Typha angustifolia L.*), рогоза широколистного (*Typha latifolia L.*), камыша озерного (*Scirpus lacustris L.* и др.), кустарников и деревьев (*Salix fragilis L.*), ивы остролистной (*S. acutifolia Willd*), ракит (*S. caprea*, *S. Abbo L.*), ивы пятитычинковой (*S. pentandra L.*), ольхи серой или белой (*Alnus incana (L.) Moench*) [10]. Значительное уменьшение поступления органических веществ с берегов достигается путем раскорчевки и залужения 15-метровой полосы вдоль берега и посадки 2–3-рядной еловой лесозащитной полосы, поскольку опад вечнозеленой дре-

весной растительности, по сравнению с широколиственной, минимален.

Устойчивость берегов к эрозии определена соотношениями высоты берега, типом береговой растительности и, соответственно, корневой системой, литологическим строением берегов и углом наклона берега. Для стабилизации берегов и сокращения эрозии весьма эффективна древесная растительность как при нормальном уровне стока, так и при паводках и наводнениях [16]. На малых равнинных водоемах влияние растительности на морфологию берегов может быть определяющим – прибрежная растительность замедляет скорости течения, задерживает влекомые наносы (перегораживает течение и удерживает наносы листвой) и, таким образом, снижая боковую и русловую эрозии, связывает почво-грунты и делает их устойчивыми к водной эрозии [17]. Объем данной статьи не позволяет подробно остановиться на всех экологических проблемах в водоемах и способах их минимизации.

К другим способам управления процессами самоочистения водоема и повышения их биопродуктивности относятся: регулирование цветения в водоеме с использованием антагонизма высших растений и планктона, улучшение кислородного режима водоема путем создания перепадов, уменьшение поступления органических веществ с берегов путем раскорчевки и залужения 15-метрового участка вдоль берега и затем посадки двух-трех-рядной еловой лесозащитной полосы, разработка биологически целесообразных конструкций каналов, водохранилищ, водозаборных сооружений и др.



Так как важнейшим показателем устойчивого состояния экосистемы (в том числе и водной) является ее биоразнообразие, обеспечивающее замкнутость трофических цепей и энергетических связей, то, в свою очередь, ландшафтное разнообразие (разнообразие биотопов) является важнейшим условием сохранения требуемого биологического разнообразия. Каждый природный акваториальный и донный комплекс (ДПК) несет свою самоочистительную нагрузку в реабилитации всего водоема, поэтому районирование и комплексное исследование подводных ландшафтов с точки зрения их роли в поддержании устойчивого качества вод и равновесия экосистемы водного объекта является весьма актуальной. С этих позиций основой для принятия природоохранных решений является выявление ДПК, проявляющих максимальную самоочистительную активность и разработка мероприятий, обеспечивающих сохранность данных ДПК и расширение их площадей [18].



Деградация пресноводных экосистем сопровождается понижением продуктивности морей и океанов. Устьевые области рек, впадающих в моря и океаны, обладают уникальной структурой и природно-ресурсным потенциалом [19], формирующимися в результате сложной динамики речных и морских наносов и смешения вод, в пределах которых формируются особые пресноводно-морские экосистемы. Благодаря приносимым рекой биогенным веществам, подвижности вод, хорошо прогреваемому мелководью, особенностям гидрохимического режима устья рек обладают высокой биопродуктивностью и в то же время выполняют уникальную роль в обеспечении воспроизводства как морских, так и пресноводных экосистем, в результате чего экологическая значимость устьевых областей распространяется на обширные пространства, занятые реками, морями и океанами.

Именно устья рек подвергаются особенно сильному антропогенному воздействию – даже в районах, где береговая полоса моря промышленно не освоена и слабо заселена, загрязняющие вещества могут поступать с отдаленных участков вместе с речным стоком и накапливаться, прежде всего, в приустьевых областях. Особенно уязвимыми оказываются гидробионты, находящиеся на ранних стадиях развития, и устья рек часто становятся барьером для многих ценных видов проходных и полупроходных рыб, нерестящихся в реках. Таким образом, вследствие деградации рек экономические потери несут и страны, занимающиеся морским промыслом. Восстановление пресноводных экосистем

необходимо и для увеличения биопродуктивности морских мелководий, окраинных морей и Мирового океана в целом.

Заключение

Свойство водоемов к самоочищению, безусловно, следует использовать, но природе нужно помогать, прекратив сбрасывать сточные воды и переходя на замкнутые системы промышленного водоснабжения. Задача природоохранной деятельности на водоемах сводится к тому, чтобы, используя природные рычаги самоочистительной активности сообществ гидробионтов, населяющих водоемы, направлять природоохранную деятельность на сохранение их биоценозов. Нужно научиться внедрять разработки по активизированию природных свойств водоемов к самоочищению, расширить работы по интродукции гидробионтов в водоемы с целью интенсификации процессов самоочищения, управлять процессами зарастания, уметь их усиливать по мере надобности, понимать, какие растения и животные наиболее эффективны в каждой конкретной ситуации, убирать фитомассу из водоема до начала ее отмирания.

Необходима организация мониторинга по восстановлению биологической полноценности воды в водоемах питьевого назначения. Успех мониторинга зависит не только от своевременного анализа данных, но каждая его программа должна быть долговременной и поддерживаться в рабочем состоянии определенным уровнем финансирования и технического обеспечения. Руководствуясь этими программами, мы должны помнить, что вода относится к тем ресурсам, которые могут быть восстановлены благодаря способности водоемов к самоочищению.

Учитывая исключительную роль гидробионтов в формировании «биологически чистой» воды, следует поставить вопрос перед правительством РФ о создании гидробиологической службы при организациях, отвечающих за комплексное использование водного фонда страны.

Литература

1. Винберг Г.Г. Значение гидробиологии в решении водохозяйственных проблем // Сб. «Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод». М.: Наука, 1972. С. 4-12.
2. Унифицированные методы исследования качества вод (Часть 3. Методы биологического анализа). М.: СЭВ. 1983. 270 с.

3. Телитченко М.М. Проблемы качества воды и современные методические возможности для ее решения / М.М. Телитченко, Л.А. Телитченко // Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод М.: Наука, 1972. С. 215.

4. Телитченко М.М. Качество искусственно регенерированных вод и состояние растворенного органического вещества / М.М. Телитченко, Л.А. Телитченко, М.М. Бойченко //Сб.: Биологическое самоочищение и формирование качества воды. М.: Наука, 1975. С. 94-97.

5. Францев А.В. Некоторые вопросы управления качеством воды //Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод. М.: Наука, 1972. С. 24-28.

6. Алексеев В.А. Система токсобности и ее место в унифицированной системе качества вод СССР // Водные ресурсы, 1984. № 5. С. 76-87.

7. Волков И.В. О принципах регламентирования антропогенной нагрузки на водные экосистемы / И.В. Волков, И.Н. Заличева, В.С. Ганина и др. //Водные ресурсы, 1996. Т. 20. № 6. С. 707-713.

8. Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. М.: ВНИРО, 1997. 350 с.

9. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология. Методы. Критерии. Решения. Т. 2. М.: Наука, 2005. 680 с.

10. Морозов Н.В. Эколого-биотехнологические пути формирования и управления качеством поверхностных вод. Автореф. дис. д-ра биол. наук. М.: МГУ, 2003. 42 с.

11. Кондратьев Г.П. Фильтрационная и минерализационная работа четырех наибо-



лее распространенных видов двустворчатых моллюсков Волгоградского водохранилища // Автореф. дис. д-ра биол. наук, 1970. Саратов. ун-т. 32 с.

12. Соколова М.Ю. Продуктивность бентоса водохранилищ питьевого водоснабжения / Соколова М.Ю., Львова-Качанова А.А. // Волга-1. Проблемы изучения и рационального использования биологических ресурсов водоемов. Куйбышев: Кн. изд-во, 1971. С. 158-166.

13. Винберг Г.Г. Биологические процессы и самоочищение на загрязненном участке реки. Минск: БГУ им. В.И. Ленина, 1973. 240 с.

14. Брагинский Л.П. Формирование и контроль качества поверхностных вод. Киев: Наукова Думка, 1981. 187 с.

15. Эйвор Л.О. Макрофиты в экологии водоемов. М.: ИВП РАН, 1992. 256 с.

16. Геер В. Изменения характеристик речного русла при катастрофическом паводке / В. Геер, Дж. Карлиз, Т. Неппл, К. Брукс, Н.Н. Митина //Аридные экосистемы, 2002. № 8. С. 40-48.

17. Rosgen D. Applied river morphology. Wildland Hydrology Pagosa Springs, 1996. 720 p.

18. Митина Н.Н. Методы оценки природно-ресурсного потенциала подводных ландшафтов водохранилищ озерно-речного типа // Изв. РАН, сер. Геогр., 2003. N 2. С. 72-82.

19. Митина Н.Н. Ресурсный потенциал устьевых областей рек. //Экосистемы речных пойм: Структура, динамика, ресурсный потенциал М.: РАСХН, 1997. С. 420-453.



N.N. Mitina, L.A. Telitchenko

NATURAL WATER CONTROL IN SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Freshwater basin capacity for self-purification has been overviewed. It is reached by biological cycle including organic matter creation, transformation and decomposition implemented by trophic (food) connections of bacterial, animal and plant worlds. Every natural aquatorial and bottom complex is shown to have its own self-purification

load in the process of water basin purification. Therefore zoning and comprehensive analysis of underwater landscape is of a big importance. From this point, nature conservation activity should be based on detection of complexes with the heist self-purification capacity, maintenance of their activity and broadening of their areas.

Key words: natural water quality, water control, basin self-purification, maximum permissible concentration, algae, higher aquatic vegetation, hydrobionts, toxicological load, toxicoresistance of water animals, sustainable development

ВЛИЯНИЕ гидрологических особенностей на структуру РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА СПЛАВИННЫХ **КАРСТОВЫХ БОЛОТ**

В статье рассматриваются особенности растительного покрова карстово-суффузионных болот, показаны различия по уровню залегания болотных вод, его сезонной динамике, электропроводности и некоторым гидрохимическим показателям для разных фитоценозов на примере болот у пос. Озерный (Тульская область).

Введение

Тульская область характеризуется низкой заболоченностью. Болотные экосистемы занимают 0,07 % территории, однако различаются геоморфологическим положением, способом водно-минерального питания, характером растительного покрова, строением торфяной залежи, направлением болотообразовательного процесса.

Наименее изученными являются болота, сформированные в карстовых и карстово-суффузионных понижениях. Такие болота обнаружены и описаны в разных регионах Европейской России [1-3]. Для территории Тульской области сведения о карстовых болотах имеются в работах [4-6]. Следует отметить, что данные о гидрологических показателях болот крайне незначительны [6].

Начавшийся в 2000 г. новый этап в изучении карстовых болот, помимо изучения структуры растительности и генезиса, сопровождается постановкой мониторинговых наблюдений за динамикой уровня болотных вод, pH и некоторыми гидрохимическими показателями.

Материалы и методы исследования

Результаты современных исследований показали, что карстовые явления на территории области достаточно широко распространены, что связано с геологическими, гидрогеологическими, тектоническими

Д.В. Зацаринная*, аспирантка, Институт лесоведения РАН, научный сотрудник отдела природы, Тульский областной историко-архитектурный и литературный музей

Е.М. Волкова, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и технологии растениеводства, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

Е.Н. Музафаров, доктор биологических наук, заведующий кафедрой биотехнологии, Тульский государственный университет (ТулГУ)

особенностями [7, 8]. Однако заболачивание карстовых форм рельефа наиболее интенсивно протекает в пределах полосы распространения широколиственных лесов (Тульские Засеки), протянувшихся через центральную часть области. В настоящее время известны и в различной степени обследованы 15 комплексов карстово-суффузионных болот (примерно 120 заболоченных провалов) [9-14]. Одним из наиболее крупных является комплекс у поселка Озерный (12 км к югу от г. Тула), состоящий из 37 воронок, находящихся на разных стадиях заболачивания [12]. Данный комплекс болот явился объектом настоящих исследований. Для удобства каждой из воронок был присвоен свой номер от 1 до 37. В данной статье мы рассматриваем три модельных болота (№№ 2, 5, 10). На этих объектах проводились комплексные исследования, включающие описание и картирование растительного покрова, изучение особенностей водно-минерального питания, наблюдения за уровнем болотных вод (УБВ), pH, электропроводностью и некоторыми гидрохимическими показателями.

Анализ карт и топографическая съемка позволили уточнить расположение и относительный гипсометрический уровень болот (рис. 1). Стандартные геоботанические описания [15, 16] послужили базой для составления карт растительных сообществ модельных болот [17].

Структура растительного покрова и разнообразие фитоценозов определяются особенностями водно-минерального питания болота. Среди показателей рассматриваются уровень болотных вод и химические свойства воды. Для измерения УБВ в торфяную залежь по обычной методике [18, 19] были установлены трубки PVC диаметром 5,5 см,

* Адрес для корреспонденции: dvisloguzova@gmail.com

длиной 60 см, перфорированные по всей длине через каждые 5 см. Нижние отверстия трубок были закрыты деревянными пробками, предохраняющими от заполнения торфом, а сверху устья скважин прикрывались пластиковыми крышками для защиты от осадков и мусора. Верхние части трубок были занивелированы относительно репера, расположенного на минеральном берегу. За нулевую отметку была принята поверхность болота. При наличии мохового яруса за поверхность болота принимали поверхность сомкнутых головок сфагновых мхов. В остальных случаях под поверхностью болота понимали уплотненную поверхность, образованную переплетением корней растений и торфом. Если исследуемый участок характеризовался специфическим микрорельефом, сочетающим чередование микроповышений и микропонижений, то рассчитывали среднюю поверхность болота.

Измерения УБВ проводили при помощи линейки в 12 различных растительных сообществах в течение трех вегетационных сезонов (май-октябрь с 2006 по 2008 гг.). Частота наблюдений составила один раз в три дня. В периоды весеннего снеготаяния и летне-осенних дождей измерения проводились чаще [9, 20]. В данной работе представлены

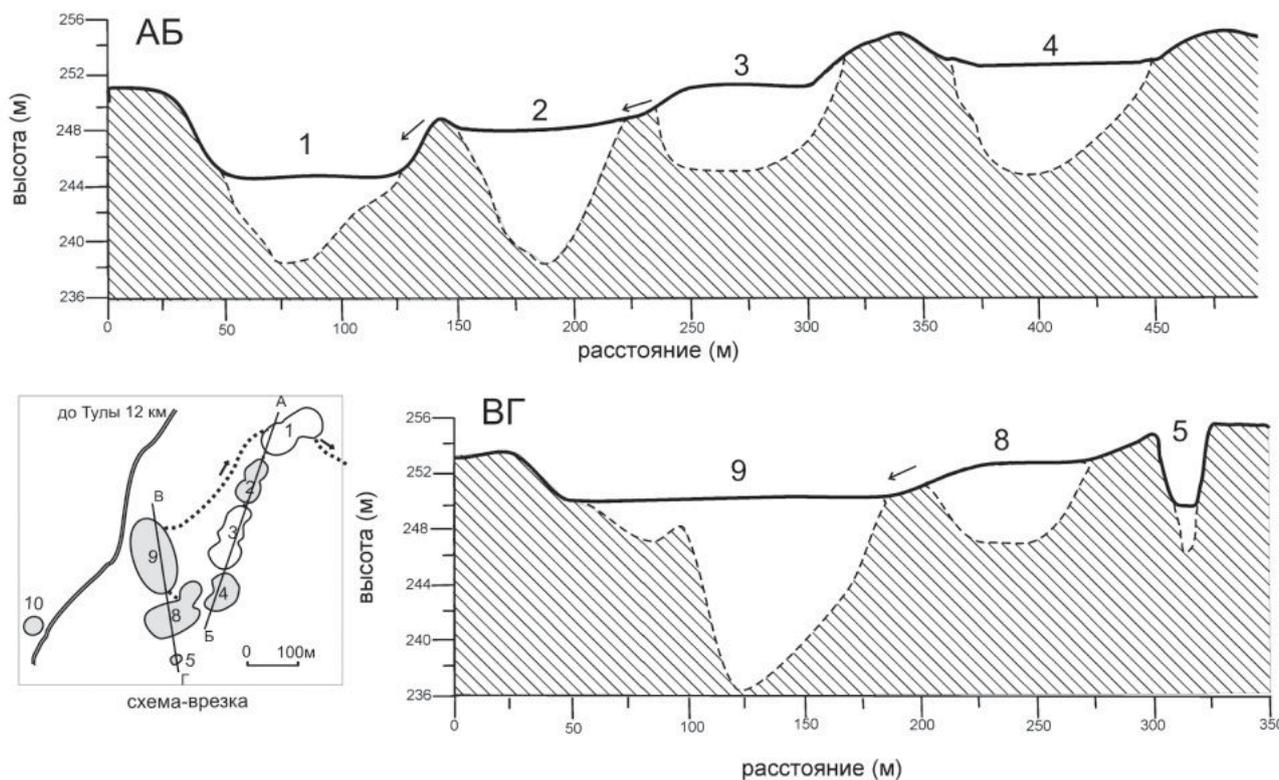
Ключевые слова:

карстово-суффозионные болота, растительные сообщества, уровень болотных вод, общая минерализация

данные по 2-м показателям – среднее значение УБВ и амплитуда колебания УБВ за период наблюдений.

Для характеристики химических свойств болотной воды были определены значения pH и общей минерализации. Параметры определяли для корнеобитаемого горизонта сплавины. С этой целью в торфяную залежь были установлены трубки, аналогичные используемым для измерения УБВ, однако они были перфорированы только на глубине 30 см. Трубки были плотно обжаты торфом, что препятствовало попаданию воды из других слоев залежи. Отбор проб воды производился при помощи желонки, имеющий вид черпака с ручкой. Исследуемые показатели измерялись pH-метр-кондуктометром Combo «Нанпа». Частота наблюдения составила 2 раза в месяц в течение вегетационных сезонов (май – октябрь) с 2007-2008 гг. [9, 20]. В работе представлены средние данные по 8 различным растительным сообществам. Кроме того, для болот № 5 (травяное сообщество), № 10 (березово-вахново-сфагновое) и № 2 (березово-телиптерисово-гипновое сообщество) был проведен анализ воды на содержание некоторых химических ионов: HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$. Для этого в июне 2010 г. на указанных болотах были отобраны образцы болотной воды с глубины 0-30 см (корнеобитаемый горизонт). Лабораторные исследования были проведены ООО «ИЛ ТЕСТ–Пушино» по ГОСТам 23268.-78, Р 52181-2003, Р 51309-99, 23268.5-78.

Рис. 1. Расположение и относительный гипсометрический уровень модельных болот.



Результаты и их обсуждение

Болота у п. Озерный (Ленинский район) имеют карстово-суффозионное происхождение [8]. Такие болота располагаются одиночно (№№ 5, 10 – рис. 1) или собраны в группы. Располагаясь по уклону поверхности, такие группы болот образуют «каскады» (один из каскадов объединяет болота 1, 2, 3 и 4; второй – болото 8 и 9; рис. 1). Болота в каскадах контактируют посредством ручьев, представляющих собой временные водотоки, состояние которых зависит от количества выпавших осадков. Кроме того, болота могут быть связаны подземным стоком, поскольку уровень залегания грунтовых вод расположен сравнительно неглубоко – средний показатель УГВ за 1988-2008 гг. на данной территории составляет 1,5 м.

Накопление в депрессиях карстово-суффозионного происхождения стекающих поверхностных и/или выклинивающихся грунтовых вод способствует болотообразовательному процессу. Как показало строение торфяных отложений, образование исследуемых болот сопровождалось накоплением в депрессиях значительного объема воды и формированием небольшого озера, на поверхности которого со временем началось образование торфяной сляпины [14]. Таким образом, торфяные отложения болот представлены сляпиной, имеющей толщину 1,5–2,5 м и плавающей на поверхности воды. Глубина депрессий – 8-10 и более метров. Их дно выстлано глиной, на которой часто имеются слои гипнового торфа.

Растительный покров сляпин достаточно разнообразен, что отражает этапы болотообразовательного процесса и особенности водно-минерального питания разных частей

болота. Рассмотрим зависимость структуры растительного покрова болот от гидрологических особенностей объектов и некоторых их гидрохимических показателей.

Болото № 5 (рис. 1) образовано в одиночном провале (площадь 0,05 га, глубина 7 м) и находится на начальной стадии заболачивания. На глубину три метра от бровки данный провал заполнен водой, на поверхности которой сформирована 40-см сляпина, состоящая из древесного опада – веток и листьев (преимущественно клена и ясеня, произрастающих на минеральном берегу). В составе торфяных отложений обнаружены споры кочедыжника, остатки хвоща, белокрыльника, злаков и других трав, зеленых мхов [14]. Современный растительный покров представлен эвтрофным травяным гигрофильным кочедыжниково-недотроговым (*Athyrium filix-femina* + *Impatiens noli-tangere*) сообществом с участием (10-15 %) *Calliergon cordifolium* (рис. 2).

Рис. 2. Карто-схемы растительных сообществ карстовых болот у пос. Озерный (1 – болото № 5, 2 – болото № 10, 3 – болото № 2). Условные обозначения:

1. Обводненная окрайка

Растительные сообщества:

2. Разнотравное (*Calla palustris*+*Solanum dulcamara*, *Calla palustris* + *Lysimachia vulgaris*, *Calla palustris*+*Scirpus sylvaticus*, *Calla palustris* + *Athyrium filix-femina*)

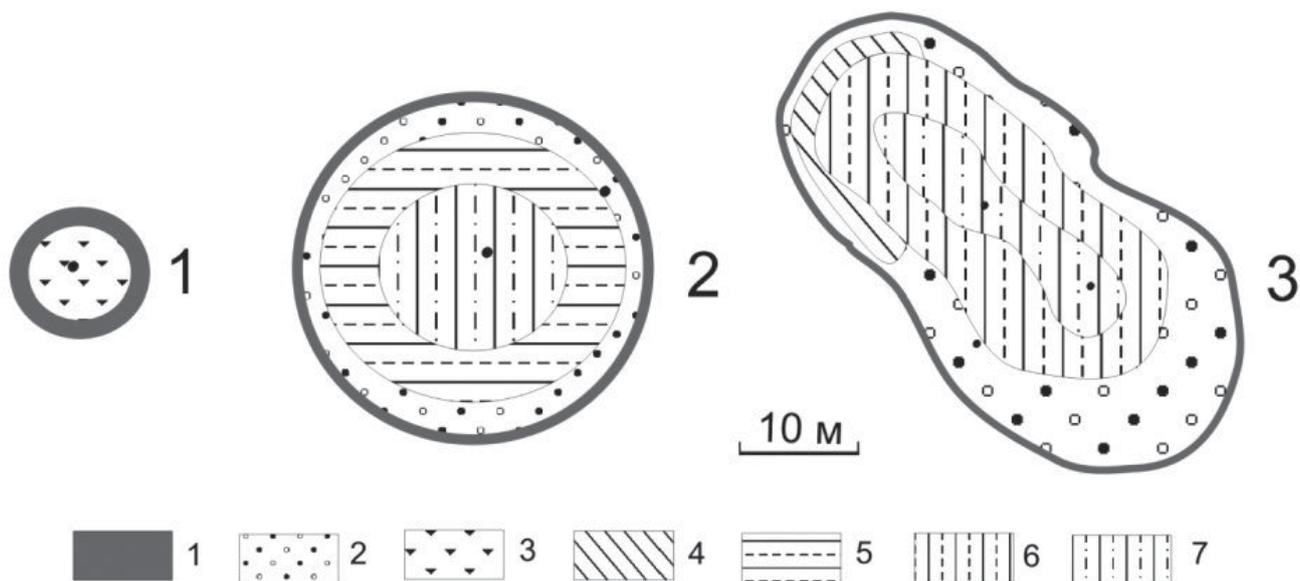
3. Кочедыжниковое (*Athyrium filix-femina*)

4. Березово-камышовое (*Betula pubescens*-*Scirpus sylvaticus*)

5. Березово-вахтово-гипновое (*Betula pubescens*-*Menyanthes trifoliata* – *Plagiomnium medium* + *Calliergon cordifolium*)

6. Березово-телиптерисово-гипновое (*Betula pubescens*-*Thelypteris palustris* + *Calliergon cordifolium*)

7. Березово-вахтово-сфагновое (*Betula pubescens*-*Menyanthes trifoliata* – *Sphagnum riparium*)



Данный фитоценоз сформирован в условиях высокого обводнения, поскольку уровень болотных вод находится на глубине (-1,2) см в течение всего периода наблюдений. Сезонные колебания этого показателя выражены очень слабо, их амплитуда составляет 3 см (рис. 3).

Показатели pH и общей минерализации – одни из наиболее высоких среди рассматриваемых модельных сообществ, их средние значения за наблюдаемый период составляют 5,8 и 86 мг/л, соответственно (табл. 1).

Максимумы этих значений приходятся на весеннее время после снеготаяния, а также на периоды после дождей.

Гидрохимический анализ болотной воды показал, что содержание гидрокарбонатов (102, 48 мг/л), нитратов (3,43 мг/л) и кальция (16,62 мг/л) максимально, а сульфатов (1,61 мг/л) и железа (1,12 мг/л) – минимально среди изученных объектов (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют о богатом водно-минеральном питании болота, что связано с активным стоком делювиальных (поверхностных) вод. Именно за счет такого стока во время снеготаяния и ливневых дождей происходит увеличение УБВ, а также значений pH, общей минерализации и содержания некоторых ионов. Вследствие небольшой площади болота, делювиальные воды, богатые минеральными веществами, распределяются достаточно равномерно по его поверхности, что проявляется в однородном растительном покрове. По мере развития сплавиного болота, сопровождающегося горизонтальным и вертикальным приростом сплавины, влияющим на распределение питающих болото вод, более резко проявляется пространственная дифференциация растительности. Это можно проиллюстрировать на примере следующих объектов.

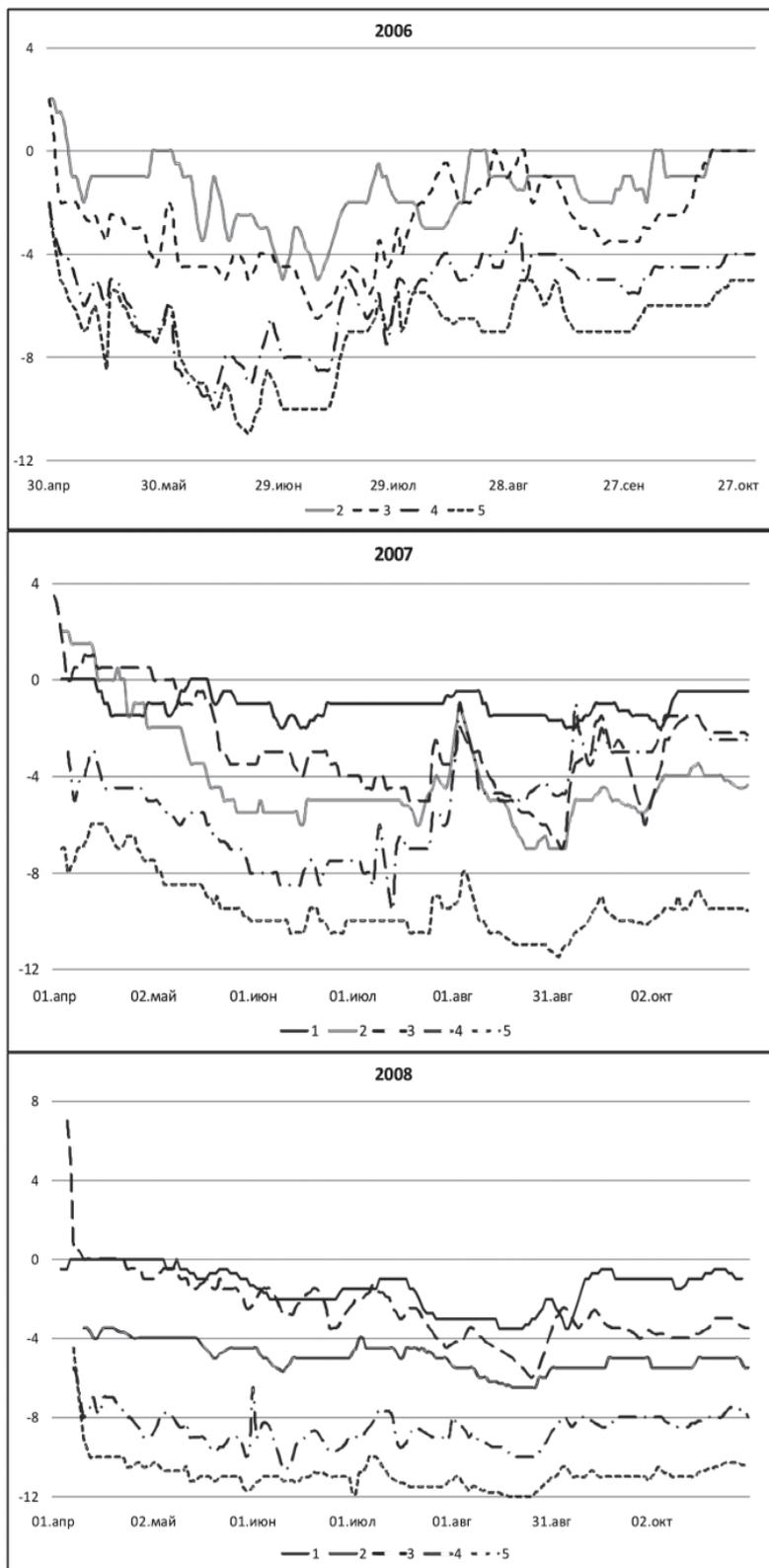


Рис. 3. Динамика уровней болотных вод в болотах № 2, 5, 10 за 2006, 2007, 2008 гг.

Условные обозначения:

- 1 – травяное сообщество (болото № 5);
- 2 – березово-вахтово-сфагновое (болото № 10);
- 3 – березово-камышовое (болото № 2);
- 4 – березово-гелиптерисово-сфагновое (болото № 2);
- 5 – березово-вахтово-сфагновое (болото № 2)

Таблица 1

Некоторые гидрохимические показатели болотных вод карстовых болот Тульской области

Объект	показатель					Ca ⁺ (мг/л)	Fe _{общ} (мг/л)
	Реакция среды, pH	Общая минерализация (мг/л)	HCO ₃ ⁻ (мг/л)	NO ₃ ⁻ (мг/л)	SO ₄ ²⁻ (мг/л)		
1	5,8	86	102,48	3,43	1,61	16,62	1,12
2	5,4	90	–	–	–	–	–
3	5,2	48	–	–	–	–	–
4	5	60	36,6	0,31	2,45	9,42	2,29
5	–	–	24,4	0,63	3,18	8,64	2,51
6	5,1	59	–	–	–	–	–

Растительные сообщества: 1 – травяное (болото № 5); 2 – березово-камышовое (болото № 2); 3 – березово-вахтово-гипновое (болото № 10); 4 – березово-вахтово-сфагновое (болото № 10); 5 – березово-телиптерисово-гипновое (болото № 2); 6 – березово-вахтово-сфагновое (болото № 2).

Болото № 10 (рис. 1) сформировано в одиночном карстовом провале площадью 0,19 га и глубиной более 7 м. Залежь представлена сплавной мощностью 1 м, сложенной травяным и травяно-сфагновым низинными видами торфа [14]. В настоящее время болото облесено березой. Современный растительный покров неоднороден и представлен березово-вахтово-гипновым (*Betula pubescens* – *Menyanthes trifoliata* – *Plagiomnium medium* + *Calliergon cordifolium*) и березово-вахтово-сфагновым (*Betula pubescens* – *Menyanthes trifoliata* – *Sphagnum riparium*) сообществами. Только в окраинных частях сформированы травяные сообщества *Calla palustris* + *Solanum dulcamara*, *Calla palustris* + *Lysimachia vulgaris*, *Athyrium filix-femina* + *Calla palustris* (рис. 2.2). Средний уровень болотных вод (рис. 3) составляет (-4,5) см за период наблюдений. Этот показатель одинаков для березово-вахтово-гипнового и березово-вахтово-сфагнового сообществ данного болота. Сезонные колебания УБВ выражены достаточно слабо, средняя амплитуда составляет 7 см – в березово-вахтово-сфагновом, 6,4 см – в березово-вахтово-гипновом фитоценозах. Гидрохимические показатели в разных сообществах различны: pH болотной воды в березово-вахтово-гипновом сообществе составляет 5,2, общая минерализация – 48 мг/л; в березово-вахтово-сфагновом центре болота среднее значение pH – 5, а содержание минеральных веществ возрастает до 60 мг/л. Как видно, в данных сообществах происходит снижение значений pH и минерализации по сравнению с травяным фитоценозом болота № 5. Эти результаты

коррелируют со снижающимися значениями содержания гидрокарбонатов (36,6 мг/л) и кальция (9,42 мг/л), и, напротив, с высокой концентрацией сульфатов (2,45 мг/л) и железа (2,29 мг/л) (табл. 1).

Болото № 2 (рис. 1) расположено в понижении, образовавшемся из нескольких объединившихся карстовых провалов. Площадь болота 0,2 га, максимальная глубина провала 8 м, мощность торфяной сплавной составляет 1,5 м. Сплавина образована осоковым, осоково-сфагновым, травяным и травяно-сфагновым (верхний горизонт) низинными видами торфа [14]. В окраинных частях, которые характеризуются более богатым водно-минеральным питанием за счет смыва с минеральных склонов, сформированы травяные (*Calla palustris* + *Solanum dulcamara*, реже *Athyrium filix-femina* + *Impatiens noli-tangere*) и березово-камышовое (*Betula pubescens* – *Scirpus sylvaticus*) сообщества (рис. 2.3). Для последнего фитоценоза характерно высокое положение болотных вод – среднее значение (-3 см). Сезонный ход выражен отчетливо – наиболее значимые максимумы отмечаются после снеготаяния (апрель). Также показано повышение уровней после сильных ливней. Амплитуда УБВ за период исследования высока – 12,6 см за счет максимального подтопления, которое отмечается в весенний период (рис. 3). Средние показатели pH (5,4) и общей минерализации (90 мг/л) высоки и сравнимы с таковыми в травяном фитоценозе болота 1, что обусловлено окраинным положением и стоком поверхностных вод (табл. 1).

С продвижением к центральной части болота травяные и березово-камышовые сообщества сменяются березово-телиптерисово-гипновым (*Betula pubescens*-*Thelypteris palustris* – *Calliergon cordifolium*) фитоценозом. Для этого сообщества характерно достаточно рав-

номерное увлажнение в течение наблюдаемого периода (рис. 3) – амплитуда УБВ составляет 6,8 см, а среднее УБВ – (-7 см). Данное сообщество отличается наиболее низким содержанием гидрокарбонатов (24,4 мг/л), кальция (8,6 мг/л). Однако количество сульфатов и железа (3,18 и 2,51 мг/л) – наибольшее среди рассмотренных объектов (табл. 1). Непосредственно в центральной части болота, в березово-вахтово-сфагновом фитоценозе (*Betula pubescens*-*Menyanthes trifoliata* – *Sphagnum riparium*) (рис. 3.2) среднее значение УБВ понижается до (-8,7 см), а амплитуда этого показателя составляет 7,2 см (рис. 3). Изменение гидрохимических характеристик рассматривалось только для березово-вахтово-сфагнового сообщества, в котором значения pH и общей минерализации равны 5,1 и 59 мг/л, соответственно (табл. 1).



Таким образом, в направлении «окрайка – центр» происходит обеднение водно-минерального питания. Это объясняется тем, что в данном направлении роль делювиальных вод в питании участков болота снижается вследствие горизонтальной фильтрации через торф, а доля атмосферных осадков, напротив, возрастает. Кроме того, с продвижением к центру болота уменьшается амплитуда УБВ, что указывает на более стабильные условия увлажнения. Последнее связано с тем, что именно в центральной части сплавины имеет максимальную толщину, благодаря чему уровневый режим более «автономен» по сравнению с окрайками.

Заключение

В ходе геоботанического картирования трех модельных объектов (площадью 0,44 га) было выделено 6 растительных ассоциаций. Такое разнообразие можно объяснить неоднородностью экологических условий, основными из которых являются степень и характер обводнения (УБВ, амплитуда УБВ), а также гидрохимические показатели (общая минерализация, pH, содержание питательных веществ).

Как показали исследования, рассмотренные сообщества можно разделить на две группировки: травяные (*Athyrium filix-femina* + *Impatiens noli-tangere*) и древесно-травяные (*Betula pubescens* – *Scirpus sylvaticus*);

♦ березово-травяно-гипновые и березово-вахтово-сфагновые (*Betula pubescens*-*Menyanthes trifoliata* – *Plagiomnium medium* + *Calliergon cordifolium*, *Betula pubescens* – *Thelypteris palustris* – *Calliergon cordifolium*, *Betula pubescens* – *Menyanthes trifoliata* – *Sphagnum riparium*).

Для первой группы характерно обильное увлажнение (среднее УБВ (-1,2) и (-3) см, соответственно, для разных сообществ), высокие показатели pH (5,4-5,8), значительная общая минерализация (86-90 мг/л).

Вторая группа сообществ характеризуется достаточно широкой экологической амплитудой – среднее УБВ варьирует от (-4,5) см до (-8,7) см. При этом значения гидрохимических показателей снижаются – pH 5,0-5,2, общая минерализация 59-60 мг/л.

Сравнение выделенных групп показывает, что в целом общая минерализация в исследуемых сообществах невелика (табл. 1) и в сравнении с обобщенными данными по России (табл. 3) занимает пограничное положение между разными типами болот.

Данные покомпонентного состава болотных вод свидетельствуют о том, что концентрации HCO_3^- и Ca^{2+} в воде также характеризуются невысокими значениями. Эти показатели по двум из трех исследуемых объектов (табл. 1) занимают промежуточное положение между мезо- и эвтрофными сообществами (табл. 2, 3), что подчеркивает минимальную роль грунтовых вод в питании исследуемых болот.

Сделанный вывод указывает на важность сохранения в естественном состоянии территорий, окружающих болота, поскольку от этого зависит трофность делювиальных вод, играющих основную роль в функционировании болотных экосистем карстовых болот. Различные антропогенные нарушения, связанные с рекреацией, рубкой окружающих

Таблица 2

Некоторые гидрохимические показатели болотных вод района Большого Васюганского болота [21]

Показатель	типы болот		
	олиготрофные болота	мезотрофные болота	эвтрофные болота
Реакция среды	<u>4,1–5,43*</u>	<u>4,6–6,7</u>	<u>6–7,3</u>
pH	4,78	5,33	6,36
Общая минерализация (мг/л)	<u>17,2–41,7</u>	<u>35,9–98,1</u>	<u>52,3–483</u>
	24,6	78,8	162
HCO_3^- (мг/л)	<u>0,6–23,1</u>	<u>2,6–54,9</u>	<u>36,6–230</u>
	10	23,2	97,5
SO_4^{2-} (мг/л)	<u>0–5</u>	<u>0–8</u>	<u>2–31</u>
	2,83	2,6	8,9
Ca^{2+} (мг/л)	<u>2,5–25</u>	<u>4,6–33</u>	<u>14–106</u>
	10,6	14,7	43,6
$\text{Fe}_{\text{общ}}$ (мг/л)	<u>2,1–4,35</u>	<u>1,3–3,31</u>	<u>0,29–1,74</u>
	2,97	2,06	1,01

*Примечание: здесь и далее над чертой – диапазон величин, под чертой – среднее значение.

Таблица 3

Некоторые гидрохимические показатели болотных вод России по обобщенным данным [22]

Показатель	типы болот		
	олиготрофные болота	мезотрофные болота	евтрофные болота
Реакция среды	<u>3,4–4,2*</u>	<u>3,9–4,9</u>	<u>5,4–7,6</u>
pH	3,8	4,5	6,7
Общая минерализация (мг/л)	<u>6–19</u> 13	<u>19–65</u> 39	<u>96–952</u> 336
HCO ₃ ⁻ (мг/л)	–	<u>4,61–21,73</u> 11,56	<u>61,02–714,06</u> 247,28
SO ₄ ²⁻ (мг/л)	<u>0,54–17,75</u> 3,23	<u>0,72–18,44</u> 3,88	<u>4,01–44,53</u> 13,95
Ca ²⁺ (мг/л)	<u>0,78–3,76</u> 2,08	<u>2,78–8,8</u> 5,3	<u>12,8–194</u> 72,3
Fe _{общ} (мг/л)	<u>0,1–2,31</u> 0,75	<u>0,3–2,46</u> 0,94	<u>0,32–0,63</u> 0,47

лесов и другими формами воздействия, будут способствовать изменению трофности питающих вод, что приведёт не только к смене растительности, но и к исчезновению ряда редких растительных сообществ, охраняемых видов растений и животных, связанных с болотными биотопами [23].

Литература

1. Гребенщикова А.А. К вопросу о развитии болот в карстовых воронках Ивановской области // Советская ботаника, 1939. № 1 С. 117-120.
2. Пьявченко Н. И. Торфяники Русской лесостепи; М.: АН СССР, 1958. 190 с.

3. Хмелев К.Ф. Торфяные болота центрального черноземья. Автореф. дис. д-ра биол. наук. Воронеж, 1975. 38 с.

4. Abich H. Uber einen in der Nahe von Toula Stattgefundenen Erdfall. //Melanges physiques et chimiques de l'Academie des Sciences" de S.-P., 1854. V. II. P. 252–279.

5. Крубер А.А. О карстовых явлениях в России // Землеведение, кн. IV; Москва, 1900. С. 21–34.

6. Рождественский Н.В. Фалдинские и Тихвинские провалы // Изв. Тульского общества любителей естествознания. Тула, 1912. Вып. 1. С. 51-62.

7. Волкова Е.М. Принципы районирования болот Тульской области / Е.М. Волкова, О.В. Бутова, Д.В. Вислогузова //Естественные и технические науки, 2003, № 4. С. 34-38.

8. Чикишев А.Г. Проблемы изучения карста Русской равнины. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979. С. 304.

9. Вислогузова Д.В. О сезонной динамике болотных вод в карстовых болотах у пос. Озерный, Тульская область // Природа Тульской области. Сб. науч. тр. 2007. Вып. 1. Тула: Гриф и К. С. 3–9.

10. Вислогузова Д.В. Растительность и мониторинг экологических условий сплавинных карстовых болот в Тульской области / Д.В. Вислогузова, Е.М. Волкова, А.А. Сирин // Мониторинг и оценка состояния растительного мира. Материалы международ. науч. конф. Минск, 2008. С 242-244.

11. Волкова Е.М. О разнообразии болот Белевского района Тульской области / Е.М. Волкова, Д.В. Вислогузова, Е.Р. Барбашов // Исследования природы Тульской области и сопредельных территорий.// Сб. науч. тр. 2008. Вып. 1, Тула С. 149–162.



12. Волкова Е.М. Изменение состояние карстовых провалов и болот у пос. Озерный (Ленинский район, Тульская область) за последние 100 лет / Волкова Е.М., Вислогузова Д.В. // Исследования природы Тульской области и сопредельных территорий. Сб. науч. тр. 2008. Вып. 1, Тула. С. 134–148.



13. Волкова Е.М. Возникновение, развитие и современное состояние карстовых болот у д. Кочаки (Щекинский район, Тульская область) / Е.М. Волкова, Е.С. Бурдыкина // Природа Тульской области. Сб. науч. тр. 2007. Вып. 1. Тула: Гриф и К. С. 88–105

14. Волкова Е.М. О развитии сплавинных карстовых болот у пос. Озерный (Ленинский район, Тульская область) / Е.М. Волкова, Е.В. Моисеева // Природа Тульской области. Сб. науч. тр. 2007. Вып. 1. Тула: Гриф и К. С. 106–115.

15. Полевая геоботаника. Под общ ред. Лавренко Е.М., Корчагина А.А. Т3 М.-Л. 1964. С. 530.

16. Полевая геоботаника / Под ред. Лавренко Е.М., Корчагина А.А. М.- Л 1972. Т. 4. 336 с.

17. Юрковская Т.К. География и картография растительности болот Европейской России и сопредельных, территорий. Спб, 1992. 256 с.

18. Вомперский С.Э. Формирование и режим стока при гидрлесомелиорации / С.Э. Вом-

перский, А.А. Сирин, А.И Глухов. М.: Наука. 1988. 168 с.

19. Наставление гидрометеорологическим станциям и постам.: Гидрометеорологические наблюдения на болотах. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. Изд. 3-е, перер. и доп. Вып. 8. 360 с.

20. Вислогузова Д.В. Эколого-гидрологические наблюдения на карстовых болотах Тульской области (на примере системы болот у пос. Озерный) // Исследования природы Тульской области и сопредельных территорий. Сб. науч. тр. Тула. 2008. Вып. 1, С. 130–133

21. Шварцев С.Л. Геохимия природных вод района Большого Васюганского болота / С.Л. Шварцев, Н.М. Рассказов, Т.Н. Сидоренко, М.А. Здвижков //Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития, 2002. Томск; Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, С. 139-149

22. Ефремова Т.Т. Водные ресурсы болот России и оценка их химического состава / Т.Т. Ефремова, С.П. Ефремов, Н.В. Мелентьева // География и природные ресурсы, 1998. № 2 С. 78-84

23. Красная книга: Особо охраняемые природные территории Тульской области. Тула: Гриф и К. 2007.



D.V. Zatsarinaya, E.M. Volkova, E.N. Muzafarov

HYDROLOGICAL FEATURE INFLUENCE ON VEGETATION STRUCTURE OF FLOAT KARST MIRES

Plant community peculiarities of karst mires have been discussed in the article. Water level, seasonal, and conductivity differences for various

phytocenoses have been shown, mires near Ozernyi settlement (Tula region) were taken as examples.

Key words: karst mires, plant communities, water level, conductivity

ЗАГРЯЗНЕНИЕ водной среды УГЛЕВОДОРОДАМИ: риск, профилактика и ремедиация

Представлены данные по наиболее значительным аварийным разливам углеводородов (нефти и газового конденсата) в водную среду в различных регионах страны.

Обосновывается риск загрязнения водной среды углеводородами и описываются профилактические и ремедиационные меры по предупреждению аварийных разливов углеводородов в водную среду и ликвидации их экологических последствий.

Введение

Общеизвестно, что наиболее серьезное загрязнение водной среды углеводородами происходит при аварийных разливах нефти и газового конденсата. При этом углеводороды, поступая в различные водные объекты (озера, реки, моря), образуют плавающую на воде пленку, растворенные или эмульгированные формы, а также могут быть представлены осевшими на дно или адсорбированными донными отложениями тяжелыми фракциями [1]. Углеводороды в водной среде оказывают прямое или косвенное негативное воздействие на обитающие в ней организмы (гидробионты). Так, при разливе 1 т нефти может образоваться пленка, способная покрыть до 12 км² водного зеркала, что приводит к нарушению жизненно важных обменных процессов между атмосферой и гидросферой, повышению температуры поверхностного слоя воды, ухудшению газообмена и т.д., и, в конечном счете, к гибели гидробионтов [2].

Цель настоящей работы состояла в анализе, систематизации и обобщении информации, касающейся проблемы загрязнения водной среды углеводородами и ее решения.

Логика указанной проблемы требовала изложения данной информации в следующей последовательности:

1) представить вышеназванные загрязнители водной среды: нефть и газовый конденсат, как углеводородсодержащие химические вещества;

Р.В. Галиулин*,

доктор географических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональной экологии, Учреждение Российской академии наук Институт фундаментальных проблем биологии РАН (ИФПБ РАН)

В.Н. Башкин,

доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональной экологии, Учреждение Российской академии наук Институт фундаментальных проблем биологии РАН (ИФПБ РАН)



2) привести примеры наиболее значительных аварийных разливов углеводородов в водную среду;

3) обосновать риск загрязнения водной среды углеводородами;

4) описать профилактические меры по предупреждению аварийных разливов углеводородов в водную среду;

5) описать ремедиационные меры по ликвидации экологических последствий аварийных разливов углеводородов в водную среду.

Результаты и их обсуждение

Нефть и газовый конденсат как углеводородсодержащие химические вещества. Основной частью нефти являются углеводороды со средним их содержанием в 80 % [3]. При этом общее число индивидуальных углеводородных соединений, входящих в состав нефти, достигает 1000; они различаются по молекулярной массе в ряду от C₅H₁₂ (пентан) до C₄₀H₈₂ (тетраоктан) и по строению молекул. Среди углеводородов выделя-

* Адрес для корреспонденции: galiulin-rauf@rambler.ru

ют следующие группы: алканы (парафины, алифатические углеводороды и углеводороды метанового ряда) с общей формулой C_nH_{2n+2} ; цикланы (нафтеновые углеводороды, циклические) – C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} ; арены (ароматические углеводороды) – C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-18} , что служит основой для выделения различных типов нефти по соотношению этих трех групп веществ.

Газовый конденсат представляет собой смесь жидких углеводородов (C_5H_{12} + высшие гомологи), выделяющихся из природных газов при эксплуатации газоконденсатной залежи в результате снижения пластовых давлений и температуры. Наиболее распространены газовые конденсаты с преобладанием метановых углеводородов при значительной доле нафтенных углеводородов. Молекулярная масса газового конденсата колеблется в пределах 92-158 атомных единиц массы. Газовый конденсат имеет меньшую по сравнению с нефтью плотность, составляющую, соответственно, 0,7-0,8 и 0,8-1,1 г/см³.

Аварийные разливы углеводородов в водную среду. В 2003 г. в Иглинском районе Республики Башкортостан вследствие порыва нефтепровода был загрязнен приток р. Сим (бассейн р. Волга) нефтью до 22 ПДК (предельно допустимая концентрация) [4]. В том же году в районе пос. Яя Кемеровской области также в результате порыва нефтепровода произошло загрязнение р. Яя (бассейн р. Обь) нефтью, составившее 150 ПДК в 25 км ниже места аварии [5]. В 2004 г. в районе с. Бугры (Кинельский район Самарской области) в результате несанкционированной (криминальной) врезки в нефтепровод был загрязнен нефтью приток р. Самара (бассейн р. Волга) в количестве, составившем даже через несколько суток 70 ПДК в 6 км от места аварии [6]. В 2005 г. также в результате несанкционированной врезки в магистральный конденсатопровод в Октябрьском районе Оренбургской области произошел разлив газового конденсата с попаданием его в протоку, соединяющую 2 водных объекта – озеро и реку (бассейн р. Урал) [7]. Сброс газового конденсата в водную среду составил 18,5 т с площадью загрязненного водного зеркала 7000 м², содержанием углеводородов в 2900 раз превышающим ПДК и толщиной их пленки от нескольких мм до 1,5 см. В том же году в районе пос. Тахтамукай (Республика Адыгея) в результате несанкционированной врезки в магистральный нефтепровод произошла утечка нефти, попавшая в оросительный канал, через который производится забор воды из р. Кубань

Р.А. Галиулина,
научный сотрудник
лаборатории
функциональной
экологии,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт
фундаментальных
проблем биологии
РАН (ИФПБ РАН)

(бассейн Азовского моря) на рисовые поля [8]. На поверхности воды наблюдалась пленка углеводородов толщиной до 5 мм и их концентрация достигала 21 ПДК.

В 2006 г. в районе пос. Абриково (Дебесский район Удмуртской Республики) при производстве ремонтных работ по устранению несанкционированной врезки в магистральный нефтепровод произошел разлив нефти с загрязнением притока р. Чепца (бассейн р. Волга) до 18 ПДК ниже места аварии [9]. В том же году около дер. Тимирово (Туймазинский район Республики Башкортостан) произошел порыв на магистральном нефтепроводе с попаданием нефти в приток р. Усень (бассейн р. Волга) с уровнем загрязнения, составившим даже через несколько суток 56 ПДК [10]. В оз. Чертово, находящемся в черте г. Самара в результате несанкционированной врезки в нефтепровод вылилось около 5 т нефти, концентрация которой в воде оказалось свыше 100 ПДК [11]. В 2008 г. в районе с. Рубас (Дербентский район Республики Дагестан) в результате порыва на магистральном нефтепроводе в р. Рубас (бассейн Каспийского моря) попала нефть в объеме 100-150 т, содержание которой в устье реки достигло более 100 ПДК [12]. В 2010 г. в г. Донецк (Ростовская область) на поверхности р. Большая Каменка (бассейн р. Северский Донец) было зафиксировано нефтяное пятно протяженностью около 4,5 км, образовавшееся в результате утечки углеводородов из проходящего по дну реки нефтепровода, поврежденного вследствие несанкционированной врезки [13].

Следует отметить, что аварийные ситуации, как правило, создаются неожиданно и развиваются стремительно с попаданием одновременно больших количеств углеводородов в водную среду и поэтому возникает риск ее загрязнения, проявляемый в виде негативного воздействия данных химических веществ на гидробионты и пищевые цепи человека.

Риск загрязнения водной среды углеводородами. Известно, что водная среда является местом обитания очень большого числа различных гидробионтов, в том числе ихтиофауны. Вместе с тем, вода – необходимый компонент жизни и всех видов наземных организмов и человека. В этой связи важно представлять риск негативного воздействия углеводородов на ихтиофауну и также на такие пищевые цепи, как «вода-человек» и «рыбная продукция-человек». Известно, что рыба на ранних стадиях жизни (икра и личинки) более чувствительна к воздействию нефти, чем взрослые особи рыбы, и

поэтому часть ихтиофауны может погибнуть при соприкосновении с экстремально высокими концентрациями нефти [14]. Однако при аварийном загрязнении водной среды углеводородами смертельному риску подвержены и взрослые особи рыб. Так, например, экологическим следствием аварийного разлива нефти в приток р. Самара (бассейн р. Волга) явилось обнаружение там погибшей рыбы [6]. Согласно [1], при концентрации углеводородов в воде выше $0,10 \text{ г/м}^3$ портятся ее вкусовые качества, а при $0,08-0,10 \text{ г/м}^3$ мясо рыбы приобретает неприятный привкус. Не случайно ПДК углеводородов в воде установлена по лимитирующему органолептическому показателю вредности, характеризующему изменение запаха, привкуса и пищевой ценности воды под действием данных химических веществ. Исследования [15], проведенные в юго-восточной части Азовского моря, установили факт накопления парафинов, нафтеновых и ароматических углеводородов в мышцах, печени и гонадах промысловых рыб – судака, осетра и сельди. В особях судака с патологией крови и печени концентрации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), входящих в состав нефти, в мышцах, печени и гонадах были в 1,6-2,0 раза выше, чем в особях с отсутствием выраженной патологии. Здесь концентрации ПАУ в рыбе рассчитывались в единицах бенз(а)пирена, известного канцерогенного вещества. Исследования [16], проведенные в районе побережья Каспийского моря (Республика Дагестан), показали, что высокие концентрации углеводородов в рыбной продукции могут выступать как фактор возникновения злокачественных новообразований в организме человека.

Как видно из вышеизложенного, загрязнение водной среды углеводородами представ-

ляет серьезную опасность для ихтиофауны и человека. Между тем, анализ литературы показал, что проблема аварийных разливов углеводородов в водную среду решается путем принятия соответствующих профилактических и ремедиационных мер.

Профилактические меры по предупреждению аварийных разливов углеводородов в водную среду. Как следует из вышеприведенных примеров, определенная часть аварийных разливов углеводородов происходила в результате несанкционированных врезок в трубопроводы с целью хищения их перекачиваемого содержимого, что наносит не только значительный материальный ущерб компаниям, эксплуатирующим трубопроводы, но и загрязняет водную среду с серьезными экологическими последствиями. Для предотвращения подобных инцидентов необходима надежная система непрерывного дистанционного контроля технического состояния трубопроводов с функциями обнаружения утечек и охраны [17]. В настоящее время на трубопроводах эксплуатируются системы, работа которых основана на различных физических принципах: 1) акустические системы, регистрирующие в соответствующем диапазоне частот волны, сформированные утечками, 2) параметрические системы, основанные на измерении давления и расхода продукта перекачки и др. Анализ технических характеристик вышеуказанных систем показывает, что они обеспечивают регистрацию крупных утечек, сопровождающихся падением давления, и имеют предел чувствительности, который составляет около 1 % производительности трубопровода. При этом утечки с низкой интенсивностью (менее 1 %), характерные для несанкционированных врезок, такие системы не регистрируют.



Между тем, недавно на действующих трубопроводах были проведены комплексные испытания новой системы мониторинга технического состояния трубопроводов с функциями обнаружения утечек и охраны, получившей название «Инфразвуковая система мониторинга трубопроводов» (ИСМТ) [17]. В данной системе используется метод регистрации инфразвуковых колебаний, которые распространяются внутри трубопровода на расстояния до нескольких сотен километров. Благодаря слабому затуханию инфразвуковых волн эта система способна обнаружить утечку из трубопровода, механическое воздействие на стенку трубы, а также источники «шума», формирующиеся на значительном удалении от места его регистрации. ИСМТ состоит из модулей регистрации (инфразвуковые антенны), модулей обработки (многофункциональные высокопроизводительные контроллеры), компьютера управления, программного обеспечения и канала связи. Данная система осуществляет:

- 1) постоянный дистанционный контроль состояния трубопровода в режиме реального времени;
- 2) регистрацию утечки (в течение 1-2 мин.), в том числе с низкой интенсивностью (0,04 % производительности трубопровода);
- 3) охрану трубопровода в режимах регистрации механических воздействий (в течение 1-2 мин), подъезда автотранспорта и подхода людей;
- 4) определение местоположения движущихся или остановившихся внутритрубных устройств (с периодичностью локации 5 мин.);
- 5) регистрацию механических дефектов трубопровода в виде геометрических изъянов его стенки и т.д.

Следует отметить, что несанкционированные врезки в трубопроводы, как правило, производят с применением приспособлений (трубы, запорная арматура) из несертифици-



рованных материалов, которые не рассчитаны на действующее давление и перекачиваемое содержимое [18]. Поэтому в любой момент возможно разрушение или поломка приспособлений из таких материалов, приводящее к неконтролируемому выбросу углеводородов и возникновению аварийной ситуации. Именно по этой причине, при производстве ремонтных работ по устранению несанкционированной врезки в трубопровод в Удмуртской Республике, произошел разлив нефти с загрязнением водного объекта в бассейне р. Волга [9]. Между тем согласно [18], при обнаружении несанкционированной врезки ее оперативно можно устранить посредством установки специальных защитных конструкций, прошедших гидравлические испытания и позволяющих не выводить из эксплуатации трубопроводы до проведения плановой остановки и вырезки поврежденного участка. Защитные конструкции могут быть различного исполнения, что зависит от вида врезки и ее местоположения относительно кольцевого и продольного швов трубопровода. Так, например, если сварные стыки не позволяют установить защитную конструкцию с усиливающейся накладкой, то применяются конструкции в виде обжимной муфты.

Ремедиационные меры по ликвидации экологических последствий аварийных разливов углеводородов в водную среду. Как известно, количество аварийных ситуаций нельзя планировать, а избежать их практически полностью невозможно, и поэтому закономерно возникает задача ликвидации экологических последствий разливов углеводородов в водную среду. К числу ремедиационных мер по ликвидации данных последствий следует отнести:

- 1) установку боновых (плавающих) заграждений, имеющих различные модификации (постоянной плавучести, надувные, приливные, всплывающие и др.), изготавливаемые из специальной ткани, обладающей высокой прочностью и стойкостью к воздействию углеводородов и служащих для ограничения распространения их пленки по поверхности воды и способствующих их концентрированному сбору, а также использование сорбентов (торфяной бертинат – обезвоженный торф, аэросил – пирогенная двуокись кремния, бутадienstирольный каучук и др.), упрощающих и ускоряющих процедуру механического удаления углеводородов с водного зеркала [19];

- 2) применение углеводородокисляющих биопрепаратов, представляющих собой лиофильно высушенную (при низкой темпе-

ратуре и в вакууме) биомассу активных штаммов, главным образом бактерий, использующих углеводороды в качестве единственного источника углерода и энергии [20]. В состав биопрепаратов входят азотно-фосфорные соединения для стимулирования роста численности микроорганизмов, а также нейтральный сорбент, обладающий плавучестью для удерживания бактерий на поверхности углеводородной пленки.

Так, в вышеописанных примерах для ликвидации последствий аварийных разливов нефти и газового конденсата использовались боновые заграждения на различных водных объектах бассейнов рек Урал [7] и Волга [6, 9, 10], Каспийского [12] и Азовского морей [8] и применялись сорбенты в одном из водных объектов бассейна р. Обь [5]. Однако установка боновых заграждений не всегда приводит к желаемому эффекту. Так, в случае аварийного разлива нефти в р. Рубас вследствие сильного шторма был отмечен выход углеводородов из-под боновых заграждений в Каспийское море и их распространение вдоль морского побережья [12].

Между тем считается, что уровень загрязнения воды углеводородами, соответствующий их пленке толщиной до 1 мм уже не позволяет использовать водные объекты для хозяйственных целей [20]. Именно при таком уровне загрязнения воды в результате аварийных разливов нефти и газового конденсата возможно применение углеводородокисляющих биопрепаратов. Примером последнего является вышеописанный случай, имевший место в Оренбургской области, когда ликвидация экологических последствий аварийного разлива газового конденсата в протоку, соединяющую 2 водных объекта – озеро и реку (бассейн р. Урал), производилась следующим образом [7]. Первоначально с помощью установки боновых заграждений был осуществлен сбор углеводородов из воды, а изолированный дамбами проток обрабатывался минеральными (аммофос, калий аммофос и диаммофос) и органическими (гуматы) удобрениями с целью активизации естественных углеводородокисляющих микроорганизмов. Собственно микробиологическая очистка протоки производилась с помощью биопрепарата «Деворойл», обладающего высокой адаптационной способностью к окислению углеводородов данного типа газового конденсата. В ходе проведенной работы была удалена основная масса газового конденсата, т.е. концентрация углеводородов в воде протоки за 1,5 мес. воздействия биопрепарата снизилась до 1,2-2,0 ПДК.



Заключение

Таким образом, аварийные разливы углеводородов, характеризующиеся экстремально высоким загрязнением водной среды (до сотен и тысяч ПДК) и негативным влиянием на ихтиофауну и пищевые цепи человека, относятся к числу чрезвычайно опасных инцидентов. В настоящее время аварийные разливы углеводородов, в частности, вследствие несанкционированных врезок в трубопроводы могут быть предупреждены путем внедрения принципиально новой системы мониторинга технического состояния трубопроводов с функциями обнаружения утечек и охраны. Ликвидация экологических последствий аварийных разливов углеводородов в водную среду может быть осуществлена посредством применения углеводородокисляющих биопрепаратов.

Литература

1. Сверлова Л.И. Загрязнение природной среды и экологическая патология человека / Л.И. Сверлова, Н.В. Воронина. Хабаровск: ООП ККГС. 2001. 216 с.
2. Алексеева Т.А. Проблемы защиты водной среды от загрязнения нефтью и нефтепродуктами / Т.А. Алексеева, Л.М. Масаева // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 5. С. 21-24.
3. Российская газовая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 2004. 527 с.
4. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в марте 2003 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, Б.С. Летников // Метеорология и гидрология. 2003. № 6. С. 96-101.
5. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в декабре 2003 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, Б.С. Летников // Метеорология и гидрология. 2004. № 3. С. 105-109.
6. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в октябре 2004 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, Б.С. Летников // Метеорология и гидрология. 2005. № 1. С. 108-113.
7. Гендель Г.Л. Особенности проведения работ по очистке земель, нарушенных и загрязненных в результате аварии на конденсатопроводе / Г.Л. Гендель, И.Е. Клейменова, А.А. Донецкова, Н.Г. Беликова, И.Б. Ивановская // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2006. № 6. С. 66-69.

8. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в августе 2005 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.А. Асташкина // Метеорология и гидрология. 2005. № 11. С. 103-108.
9. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в январе 2006 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.Н. Сегида // Метеорология и гидрология. 2006. № 4. С. 109-114.
10. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в марте 2006 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.Н. Сегида // Метеорология и гидрология. 2006. № 6. С. 111-116.
11. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в апреле 2006 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.Н. Сегида // Метеорология и гидрология. 2006. № 7. С. 109-114.
12. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в феврале 2008 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, А.Б. Иванов // Метеорология и гидрология. 2008. № 5. С. 103-107.
13. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в марте 2010 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, А.Б. Иванов // Метеорология и гидрология. 2010. № 6. С. 101-107.
14. Ахмедова Г.А. Оценка экологического воздействия на акваторию моря в связи со строительством поисковой скважины структуры Центральная на лицензионном участке в российском секторе Среднего Каспия / Г.А.

Ключевые слова:

водная среда,
нефть,
газовый конденсат,
аварийные разливы,
риск,
профилактические
и ремедиационные
меры

- Ахмедова, С.Ю. Штунь, С.А. Гусейнова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 8. С. 5-9.
15. Кленкин А.А. Загрязнение приоритетными токсикантами промышленных рыб юго-восточной части Азовского моря / А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 9. С. 39-46.
16. Гасангаджиева А.Г. Загрязнение побережья Каспийского моря нефтяными углеводородами и тяжелыми металлами и заболеваемость населения Северного Дагестана злокачественными новообразованиями / А.Г. Гасангаджиева, Г.М. Абдурахманов, П.И. Габибова, П.М. Даниялова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2006. № 11. С. 77-79.
17. Супрунчик В.В. Безопасность трубопроводного транспорта углеводородов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 6. С. 51-54.
18. Шепинов Д.Н. Защитные конструкции для предотвращения аварий трубопроводов в местах несанкционированных врезок / Д.Н. Шепинов, А.А. Бауэр, В.М. Кушнаренко, Ю.А. Чирков // Территория НЕФТЕГАЗ. 2010. № 11. С. 70-74.
19. Куликова И.Ю. Современные технологии очистки почвенных территорий и водных акваторий от нефтяного загрязнения / И.Ю. Куликова, И.С. Дзержинская // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 5. С. 72-75.
20. Коронелли Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводородов в окружающей среде (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 579-585.



R.V. Galiulin, V.N. Bashkin, R.A. Galiulina

POLLUTION OF WATER ENVIRONMENT BY HYDROCARBONS: RISK, PREVENTION AND REMEDIATION

Data on the most considerable emergency floods of hydrocarbons (oil and gas condensate) to water environment in various regions of the country have been presented. The risk of water environment pollution by

hydrocarbons has been proved. The prevention and remediation measures on warning of emergency floods of hydrocarbons to water environment and liquidation of their consequences are described.

Key words: water environment, oil, gas condensate, emergency floods, risk, prevention and remediation measures



Электродиализные опреснительные установки с применением ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Разработаны эффективные методы синтеза новых интерполимерных ионообменных мембран с улучшенными физико-механическими и электрохимическими характеристиками. На пилотных электродиализных ячейках изучены их основные физико-химические характеристики. В результате проведенных исследований разработан электродиализный аппарат для разделения воды и органических жидкостей и описан принцип его действия.

Введение

Современные проблемы производства чистых и сверхчистых веществ, обессоливания воды, концентрирования пищевых и других растворов, очистки промышленных сточных вод могут быть решены с применением мембранной технологии, которая включена в перечень критических технологий, отнесенных к приоритетным направлениям развития науки и техники XXI века. Такие методы разделения жидких и газообразных сред, природных вод и промышленных растворов базируются на разных принципах разделения и механизмах переноса молекул, ионов, частиц, но все они имеют общий фрагмент системы – мембрану [1]. Ее химическая природа, структура и функциональные свойства определяют область применения. Широкое распространение экологически чистой электромембранной технологии для подготовки воды различного класса чистоты (от умягченной питьевой до деионизованной), для разделения и очистки органоинеральных смесей в пищевой, медицинской, фармацевтической промышленности, для химического синтеза, использование их в химических источниках тока привело к интенсивному развитию методов синтеза и модифицирования синтетических ионообменных мембран. При создании высокоэффективных мембран определенного целевого назначения возникает комплекс разнообразных физико-химических и материаловедческих проблем, для решения кото-

Е.Е. Ергожин,
академик НАН
Республики
Казахстан,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий
лабораторией
ионообменных смол
и мембран,
Генеральный
директор АО
«Институт
химических наук
им. А.Б. Бектурова»

Т.К. Чалов*,
доктор химических
наук, профессор,
главный научный
сотрудник
лаборатории
ионообменных смол
и мембран,
АО «Институт
химических наук
им. А.Б. Бектурова»

А.А. Цхай,
доктор технических
наук, Директор
ТОО «Мембранные
технологии»



рых необходимы фундаментальные исследования их структуры и функциональных свойств.

Актуальной проблемой для потребителей является выбор селективных мембран нового поколения с оптимальным набором свойств, обеспечивающих высокую эффективность и экономичность того или иного процесса. В этих условиях перед специалистами стоит важная задача создания сбалансированных мембранных структур. При этом необходимо найти компромисс между статической обменной емкостью (СОЕ), гидрофильностью, термомеханической стабильностью материала и его проводящими свойствами: селективностью, электропроводностью, диффузионной и электроосмотической проницаемостью. Важнейшей проблемой является выбор наиболее значимых их свойств, всесторонне характеризующих технологические качества синтезированных образцов и позволяющих проводить сравни-

* Адрес для корреспонденции: chalov.45@mail.ru

тельные исследования новых образцов с аналогами, производимыми за рубежом.

Поэтому нами разработаны методы получения новых ионообменных материалов на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА). Присутствие в их структуре функциональных групп одинаковой активности позволяет получать полиэлектролиты с равномерным распределением поперечных связей, следствием чего являются высокие термо- и химическая стойкость, механическая прочность.

Материалы и методы исследования

Синтез интерполимерных мембран проводили в трехгорлом реакторе с полимерным связующим – поливинилхлоридом (ПВХ) в общем растворителе. В реактор помещали ПВХ, ДГЭР или ЭД-20, ВЭМЭА, аллилбромид (АБ) и амин, предварительно

Т.В. Ковригина,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

К.Х. Хакимболатова,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

растворенный в диметилформамиде (ДМФА). Температуру реакции поддерживали на уровне 70 °С в течение 3-часового перемешивания. Затем реакционную массу отливали на гладкую поверхность и сушили под УФ-светом [2].

Водопроницаемость, электросопротивление [3] определяли на приборах, сконструированных в лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова». Данная ячейка позволяет определять электросопротивление ртутно-контактным методом. Перед измерением мембраны на сутки заливали 0,1 н раствором хлорида натрия. Для сравнения использовали известные промышленные мембраны (табл. 1–3).

Определение прочности на разрыв проводили на маятниковом динамометре РМП-50, имеющем 2 шкалы: 0-20 кг и 0,5 кг. Скорость движения 50 мл/мин. Испытание устойчивости на изгиб проводили на приборе «Фельцер» типа ДФР/ДФП, предназначенном для соответствующих испытаний целлюлоида.



Таблица 1

Удельные характеристики промышленных (МК-40, МА-40) и синтезированных (Ионал-К, Ионал-А) мембран в различных растворах

Электролит	Мембрана	Концентрация, г-экв/л	Коэффициент водопроницаемости, см ² ·сек./г	Удельная водопроницаемость, см ³ ·сек./г
ZnSO ₄	МК-40	0,04	8,4 · 10 ⁻¹¹	5,4 · 10 ⁻¹²
	МА-40		1,6 · 10 ⁻¹⁰	1,1 · 10 ⁻¹¹
	Ионал-К		7,6 · 10 ⁻¹²	8,1 · 10 ⁻¹³
	Ионал-А		2,6 · 10 ⁻¹¹	2,1 · 10 ⁻³
K ₂ Cr ₂ O ₇	МК-40	0,10	1,6 · 10 ⁻¹⁰	1,1 · 10 ⁻¹¹
	МА-40		1,6 · 10 ⁻¹⁰	9,3 · 10 ⁻¹²
	Ионал-К		2,4 · 10 ⁻¹²	1,5 · 10 ⁻¹³
	Ионал-А		1,3 · 10 ⁻¹²	8,9 · 10 ⁻¹³
Al ₂ (SO ₄) ₃	МК-40	0,04	1,6 · 10 ⁻¹⁰	1,1 · 10 ⁻¹¹
	МА-40		4,3 · 10 ⁻¹¹	9,3 · 10 ⁻¹²
	Ионал-К		6,5 · 10 ⁻¹¹	4,8 · 10 ⁻¹²
	Ионал-А		3,4 · 10 ⁻¹²	8,4 · 10 ⁻¹³
CuSO ₄	МК-40	0,10	8,4 · 10 ⁻¹¹	5,3 · 10 ⁻¹²
	МА-40		8,4 · 10 ⁻¹¹	5,7 · 10 ⁻¹²
	Ионал-К		6,6 · 10 ⁻¹²	2,3 · 10 ⁻¹⁴
	Ионал-А		6,2 · 10 ⁻¹²	3,5 · 10 ⁻¹³
NiSO ₄	МК-40	0,04	8,4 · 10 ⁻¹¹	5,9 · 10 ⁻¹²
	МА-40		4,3 · 10 ⁻¹¹	3,0 · 10 ⁻¹²
	Ионал-К		5,1 · 10 ⁻¹²	7,8 · 10 ⁻¹³
	Ионал-А		1,2 · 10 ⁻¹²	7,2 · 10 ⁻¹³
H ₂ SO ₄	МК-40	0,04	7,8 · 10 ⁻¹¹	5,9 · 10 ⁻¹²
	МА-40		8,3 · 10 ⁻¹¹	5,4 · 10 ⁻¹²
	Ионал-К		6,8 · 10 ⁻¹²	3,2 · 10 ⁻¹³
	Ионал-А		9,2 · 10 ⁻¹²	9,2 · 10 ⁻¹⁴

Таблица 2

Электропроводность мембран МА-41 ($\chi \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и Ионал-А в отсутствии и присутствии алкилсульфоната натрия в равновесном растворе хлористого натрия

Солевая форма мембраны	Электропроводность при концентрации хлористого натрия в равновесном растворе, моль/л					
	0,01	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00
МА-40						
Хлор	3,5	4,2	5,6	6,5	8,7	9,3
Хлор+алкилсульфонат	0,2	1,2	2,3	3,8	4,6	6,5
Ионал-А						
Хлор	4,8	4,8	4,8	5,9	8,9	9,5
Хлор+алкилсульфонат	0,5	1,5	2,6	4,2	4,5	6,8



Таблица 3

Снижение влагоемкости мембран (% от исходного значения) в растворах алкилсульфоната натрия

Марка мембраны	Исходная влагоемкость, %	Содержание алкилсульфоната натрия, М	
		$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$
МА-40	40	5,5	7,8
МА-41	40	3,7	4,9
МК-40	40	3,2	6,7
Ионал-А	42	3,5	4,0
Ионал-К	42	3,0	5,2

Результаты и их обсуждение

Для установления оптимальных условий синтеза интерполимерных мембран на основе ДГЭР или ЭД-20, ВЭМЭА, АБ и различных ди- и полиаминов (полиэтиленполиамин (ПЭПА), полиэтиленимино (ПЭИ) и гексаметилендиамина (ГМДА)) в присутствии ПВХ исследовали влияние концентрации реагирующих компонентов, температуры, продолжительности процесса, природы и количества растворителя. При увеличении содержания ВЭМЭА в реакционной смеси СОЕ мембраны повышается в присутствии ПЭИ от 1,2 до 4,7; ПЭПА – от 1,0 до 4,0; ГМДА – от 1,4 до 5,2 мг-экв./г (рис. 1).

Снижение СОЕ и повышение электросопротивления отмечено при увеличении содержания ПВХ в исходной смеси от 20 до 30 масс. % (рис. 2).

Использование ПЭПА, ПЭИ или ГМДА в качестве сшивающих агентов, содержащих аминогруппы различной основности, позволяет получать ионообменные мембраны, значительно различающиеся по своим электрохимическим и физико-механическим свойствам. Набухаемость полученных материалов, определяемая плотностью поперечных связей полиэлектролита и количеством гидрофильных аминогрупп, максимальна у образцов на основе ПЭПА. Из синтезированных мембран максимальное значение СОЕ и удельной электропроводности имеют пленки на основе ПЭИ, что обусловлено большей концентрацией в нем атомов азота [4, 5]. Нами показано, что оптимальными условиями синтеза являются нагрев реакционной смеси при постоянном перемешивании до 60–70 °С в течение 6–7 ч.

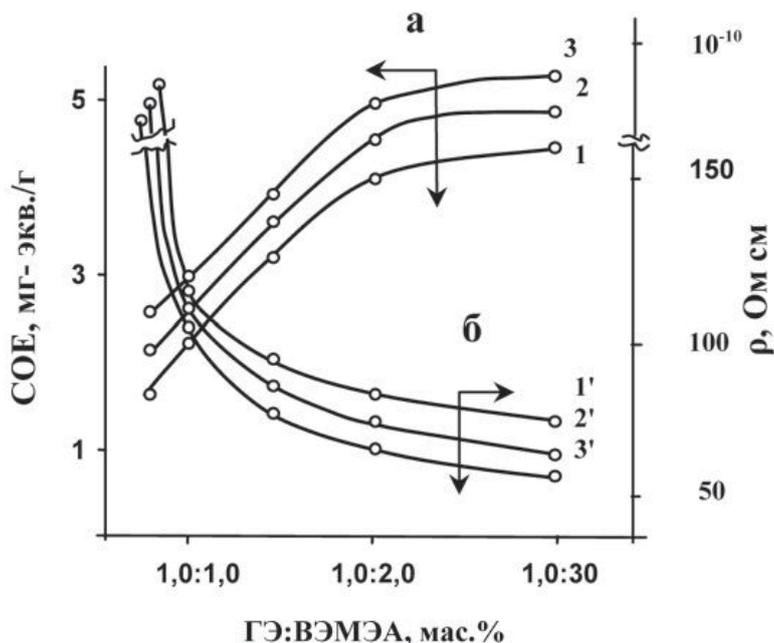


Рис. 1. Зависимость СОЕ (1– 3) и удельного электросопротивления (1'– 3') мембран на основе ДГЭР, ВЭМЭА, АБ в присутствии ГМДА (1,1'), ПЭПА (2,2'), ПЭИ (3,3') от содержания амина.

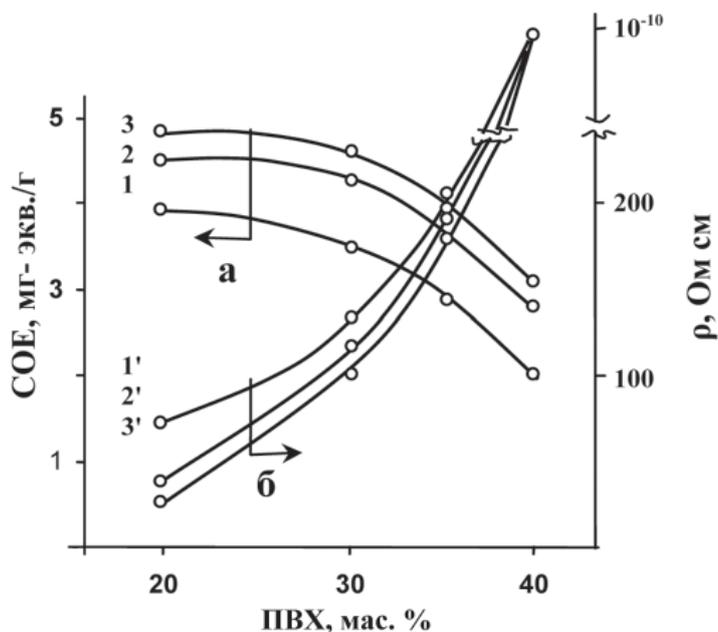


Рис. 2. Влияние содержания ПВХ на СОЕ (1–3) и удельное электросопротивления (1'–3') мембран на основе ДГЭР, ВЭМЭА, АБ в присутствии ГМДА (1,1'), ПЭПА (2,2'), ПЭИ (3,3').

Электродиализное опреснение минерализованной воды осуществляется при pH 6,5–8,5, поэтому использование ионообменных мембран, содержащих сильнодиссоциирующие функциональные группы, является наиболее оптимальным. Для увеличения их основности проводили N-алкилирование известными алкилирующими агентами (табл. 4).

Основным требованием, предъявляемым к ионообменным мембранам, является возможность их использования в агрессивных средах. Полученные материалы устойчивы в растворах минеральных кислот, щелочей, кипящей воде. Неодинаковая стабильность обусловлена различной плотностью макромолекулярных сеток.

Установлено, что добавление аллилбромиды к исходной смеси приводит к снижению СОЕ анионообменных мембран и незначи-

тельному снижению удельного электросопротивления вследствие уплотнения полимерной матрицы при постоянной концентрации ПВХ (30 масс. %) в исходной реакционной смеси ($T=80^{\circ}\text{C}$, $t=7$ ч). Показано, что мембраны на основе продуктов поликонденсации ЭД-20, ВЭМЭА и АБ в присутствии 10 масс. % различных полиаминов имеют повышенные электрохимические свойства: электросопротивление (ρ) от 40–50 Ом·см, СОЕ от 2,6 до 4,8 мг-экв./г. Причем образцы, синтезированные на основе ПЭИ или ГМДА, обладают большей обменной емкостью и меньшими значениями электросопротивления, чем мембраны, полученные в присутствии ПЭПА. Последний является смесью алифатических аминов и поэтому конечные продукты имеют неоднородную фазу.

Увеличение концентрации ВЭМЭА более 2,0 масс. % приводит к образованию продукта с высокой набухаемостью и низкой механической прочностью. Предел прочности на разрыв снижается при содержании ВЭМЭА от 1,0 до 4,0 масс. % в исходной смеси от 70 до 20 кг/см².

Повышение температуры реакции от 40 до 80 °C приводит к росту СОЕ и снижению электросопротивления для образцов всех видов. При температуре 80 °C идет образование мембран с высокой СОЕ и низкими значениями электросопротивления. Дальнейшее повышение температуры вызывает преждевременное гелеобразование. Интерполимерные мембраны на основе ЭД-20, ВЭМЭА и АБ с высокой СОЕ и удовлетворительными электрохимическими показателями образуются в течение 7 ч.

Свойства интерполимерных мембран, синтезированных на основе ЭД-20, ВЭМЭА и АБ в присутствии полиаминов, приведены в табл. 5.

Сопоставление свойств известных анионообменных мембран и полученных на основе

Таблица 4

Свойства алкилированных мембран

Мембрана на основе	СОЕ _{исх.} , мг-экв./г		Алкилирующий агент	СОЕ _{алк.} , мг-экв./г		СОЕ после контакта с					
	1	2		1	2	5 н NaOH		5 н H ₂ SO ₄		1 н HNO ₃	
						1	2	1	2	1	2
ПЭПА	4,0	–	CH ₃ I	3,4	0,6	3,3	0,6	3,2	0,6	3,0	0,3
			(CH ₃) ₂ SO ₄	3,2	0,5	3,2	0,5	3,0	0,4	2,9	0,2
			ЭХГ	3,2	0,7	3,2	0,7	3,0	0,6	3,0	0,5
ПЭИ	4,7	–	CH ₃ I	4,0	0,6	4,2	0,6	4,0	0,5	4,0	0,3
			(CH ₃) ₂ SO ₄	3,9	0,6	4,3	0,5	4,2	0,5	3,9	0,2
			ЭХГ	4,1	0,5	4,0	0,6	3,9	0,3	3,9	0,3

Примечание: 1 – СОЕ_{HCl}, 2 – СОЕ_{NaCl}, мг-экв./г.

Таблица 5

Электрохимические свойства интерполимерных мембран на основе ВЭМЭА, ЭД-20, АБ и связующего ПВХ, полученные в присутствии различных полиаминов

Мембраны на основе ВЭМЭА:ЭД-20: АБ в присутствии	СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв./г	Электро-сопротивление, Ом·см	Число переноса, %	Удельная водо-проницаемость, К 10 ⁻¹⁴ , см ³ ·сек/г
ПЭПА	2,9	90	0,98	1,3
ГМДА	3,2	65	0,97	1,8
ПЭИ	4,6	54	0,98	1,9
МА-40	3,4	240	0,94	–

производных эписхлоргидрина, ВЭМЭА и некоторых полиаминов показывает значительное преимущество последних по основным механо- и электрохимическим показателям [6, 7].

Размер пор в мембранах играет важную роль и определяет область их применения. Так, для процесса нанофильтрации и обратного осмоса размер пор должен составлять 0,2–1,5 нм, диализа и электродиализа – 2–5 нм, ультрафильтрации – 5–50 нм, микрофильтрации – 100–5000 нм. Микрофотографии образцов ионообменных мембран (рис. 3), снятые методом сканирующей электронной микроскопии, показывают, что увеличение в 10000 раз не дает возможности наблюдать нанопоры и образующиеся кластеры ионных пар – фиксированного к матрице иона и компенсирующего его заряд противоиона. Исследование пористой структуры синтезированных интерполимерных мембран на основе ВЭМЭА, ЭД-20, АБ и аминов методом ртутной порометрии (рис. 4) показало [8], что они содержат преимущественно поры радиусом 2,6 нм и в меньшем количестве

поры радиусом 1,9 и 5,4 нм. Относительная удельная пористость данных мембран составляет, соответственно, 6,8–1,0 см³/г. Размер мелких пор, характерных для промежутков между полимерными цепями и их пучками, составляет 1,5–10 нм, а размер крупных пор для полимерных цепей и частиц сшивающего агента – более 10 нм.

На основании проведенных исследований установлено, что синтезированные ионообменные материалы являются близкими по структуре к мембранам гомогенного типа, что значительно расширяет область их применения в электродиализных установках нового поколения.

Важное направление использования электродиализных установок – очистка сточных вод. Электродиализ применяется для обессоливания сточных вод гальванического производства (гальванических стоков). Также мембранный электролиз используется для очистки сточных вод, содержащих ценные компоненты (например, драгоценные металлы), перед последующим извлечением этих компонентов. По сравнению с обратным осмосом электродиализ имеет преимущество в том, что позволяет использовать химически более стойкие мембраны, поэтому процесс электродиализа может осуществляться

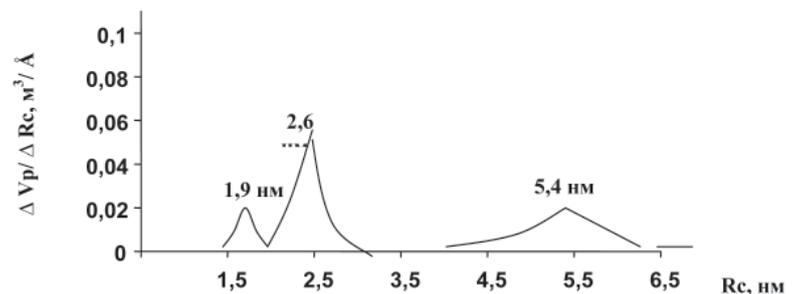


Рис. 4. Распределение пор по радиусу в синтезированных ионообменных мембранах на основе ВЭМЭА, ЭД-20, АБ и ПЭПА.

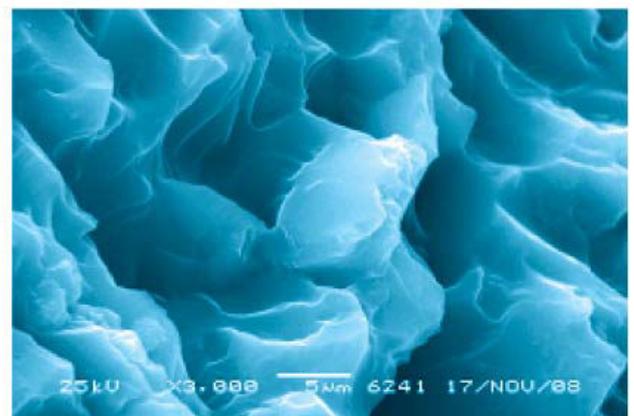
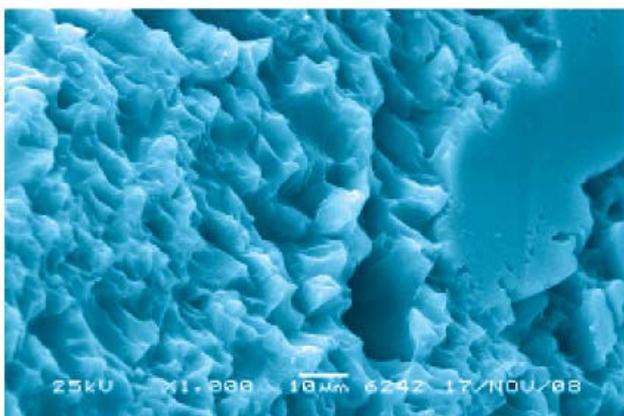


Рис. 3. Микрофотографии образцов синтезированных ионообменных мембран.

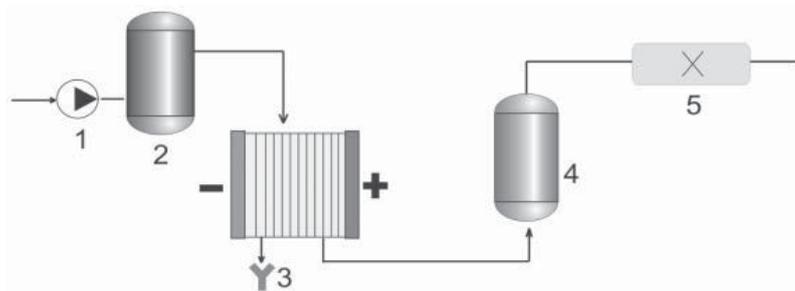


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема очистки и обессоливания воды и органических жидкостей: 1 – насос, 2 – фильтр предварительной очистки, 3 – электродиализатор-концентратор, 4- фильтр с активированным углем, 5 – стерилизатор.

Технические характеристики аппарата

Размер мембран, мм 80×180

Число рабочих камер 30

Число ступеней 3

Напряжение на электродах, В 10-25

Рабочий ток, А 0,5-1,5

Производительность по диализатному тракту, л/час 3-6

при очень малых или, наоборот, больших значениях рН раствора.

Ионитовые мембраны для процесса электродиализа должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью и химической стойкостью. Селективность ионообменных мембран, т.е. способность пропускать ионы с зарядом одного знака, обусловлена наличием в них фиксированных ионогенных групп, электрическое поле которых препятствует прохождению через мембрану ионов с зарядом того же знака, что и заряд иона, фиксированного в полимерной матрице мембраны.

Для осуществления процесса регенерации воды из органической жидкости предложена схема очистки и обессоливания воды (рис. 5): исходная вода насосом 1 подается на фильтр предварительной очистки 2, затем на электродиализатор-концентратор 3. После этого опресненная вода поступает на фильтр с активированным углем 4 для доочистки и придания воде улучшенных вкусовых качеств, а затем через стерилизатор 5 поступает в сборник очищенной воды. В целях изучения процесса получения воды из органических жидкостей нами разработан 30-камерный трехступенчатый электродиализный аппарат с непроточными камерами концентрирования. Основным элементом электродиализного аппарата является прямоугольная рамка-прокладка из полиэтилена высокого давления с сепаратором-турбулизатором из безузелковой сетки.

Через диализатные камеры непрерывно прокачивается исходный раствор определённой концентрации с постоянной скоростью. При подаче электрического тока на мембранный пакет происходит направленный перенос электролита за счет электромиграции ионов, а также воды за счет осмотического и электроосмотического переноса. Образующийся за счет этих потоков избыток раствора самоотекотом переливается в рассольный коллектор. По прошествии определенного периода времени от момента подачи тока на мембранный пакет в его камерах наступает динамическое равновесие. При этом концентрация рассола и его объем достигают стационарного значения для данных условий.

На рис. 6 представлена схема трактов электродиализного аппарата. Исходная жидкость поступает в анодную камеру, затем последовательно проходит через три ступени опреснения по диализатному тракту и далее через катодную камеру поступает в емкость чистой воды. В смежных с диализатными камерами (рассольных) образуется концентрированный раствор.

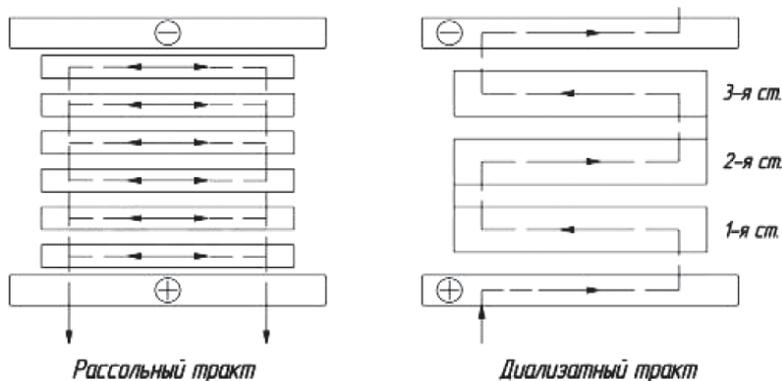


Рис. 6. Схема трактов в электродиализном аппарате.

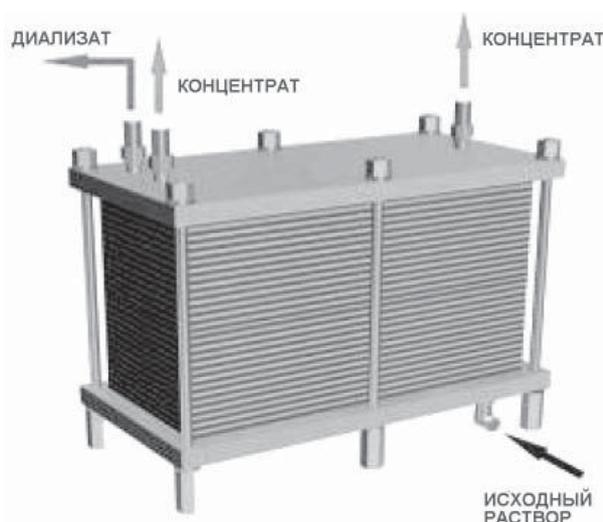


Рис. 7. Трехступенчатый электродиализный аппарат с непроточными камерами концентрирования.

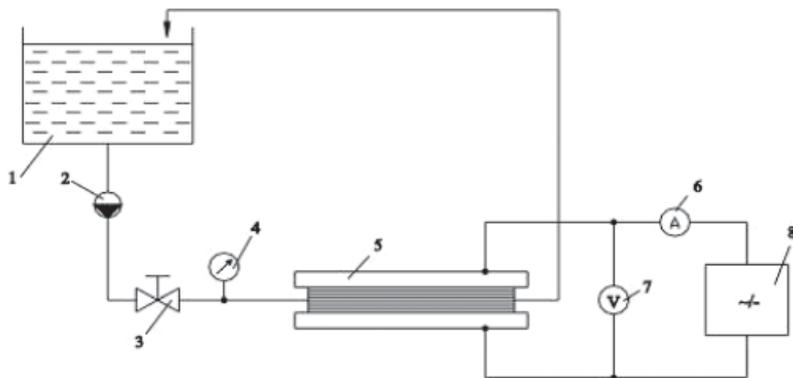


Рис. 8. Схема лабораторного стенда: 1 – бак с водой; 2 – насос; 3 – регулирующий вентиль; 4 – манометр образцовый; 5 – экспериментальный аппарат; 6 – амперметр; 7 – вольтметр; 8 – источник постоянного и переменного тока.

Нами проведена сборка электродиализного аппарата с непроточными камерами концентрирования (рис. 7) и изготовлен источник его питания.

На рис. 8 приведена принципиальная схема лабораторного стенда. Вода из бака 1 под давлением, создаваемым насосом 2, подается в экспериментальный аппарат 5. Давление воды регулируется вентилем 3 по показаниям образцового манометра 4, далее производились замеры объема воды в единицу времени.

На рис. 9 представлен действующий образец электродиализного аппарата и синтезированные нами образцы ионообменных мембран.

Заключение

Таким образом, разработаны эффективные методы синтеза новых интерполимерных ионообменных мембран с улучшенными физико-механическими и электрохимическими характеристиками [9–11]. На пилотных электродиализных ячейках изучены их основные характеристики. В результате проведенных исследований разработан электродиализный аппарат для разделения воды от органических жидкостей и описан принцип его действия.

Литература

1. Sata T. Ion Exchange Membranes. Preparation, Characterization, Modification and Application // Tokuyama Research, Japan, 2004. 314 p.
2. Салдадзе К.М. Ионообменные высокомолекулярные соединения / К.М. Салдадзе, А.Б. Пашков, В.С. Титов М.: Госхимиздат, 1960. 355 с.

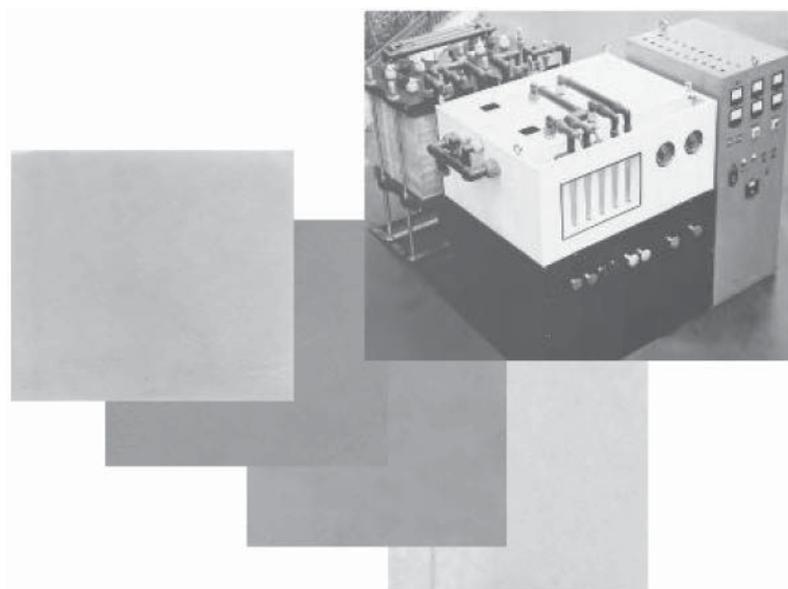
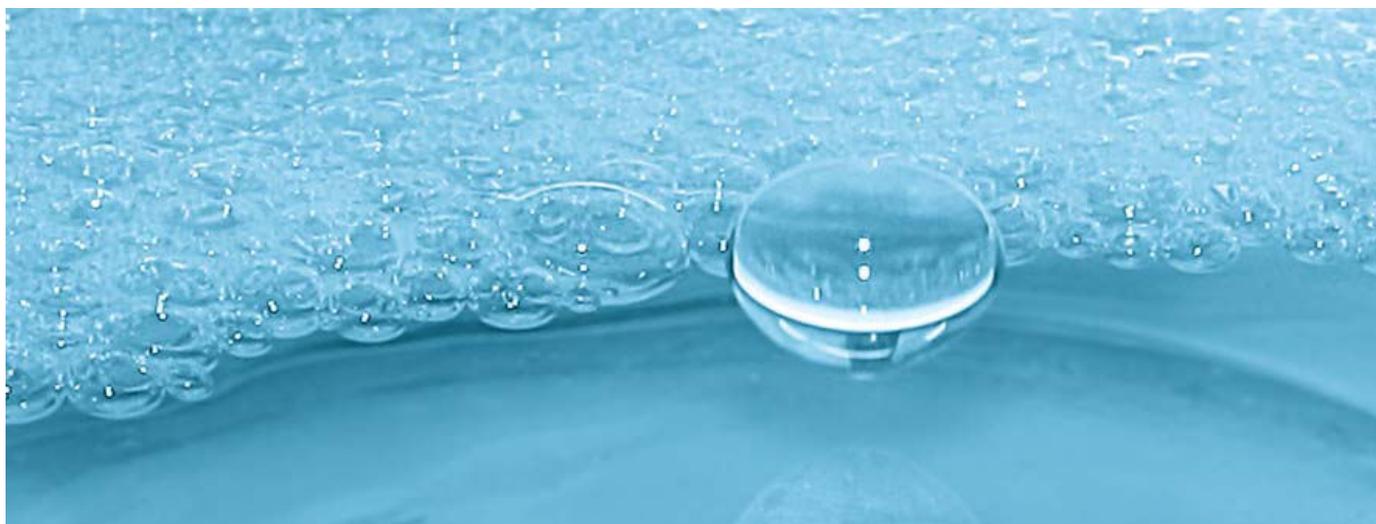


Рис. 9. Электродиализная установка ЭДУ 1 – 400×60 и мембраны для очистки воды от примесей и органических растворителей.



3. Чалов Т.К. Высокопроницаемые полиэлектролиты и ионообменные мембраны на основе некоторых кислород – и азотсодержащих соединений. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Алматы, 2005. 40 с.

4. Ergozhin E.E. Ion-exchange materials on base of nitrogen- and oxygen- bearing compounds and some polyamines / E.E. Ergozhin T.K, Chalov., A.A. Tskhay., T.V. Kovrigina., K.Kh. Khakimbolatova // The III Intern. Scientific Conf. «Modern Tendencies of Development of Science in Central Asia» To the 70th Anniversary of Korean Diaspora's Residing in Central Asia. Almaty, 2007. Abstract Book. P. 129-130.

5. Чалов Т.К. Интерполимерные анионообменные мембраны на основе глицидиловых и аллильных соединений / Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, Б.Е. Бегенова, К.Х. Хакимболатова. // Мат. Научно-практ. конф. молодых ученых. КазНУ им. аль-Фараби. 2006. С. 72.

6. Инновационный патент РК № 21336. Способ получения интерполимерных мембран / Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х.; опубл. 15.06.09, Бюл. изобр. № 6.

Ключевые слова:

мембраны,
статическая
обменная емкость,
селективность,
электродиализ

7. Инновационный патент РК № 23162. Способ получения интерполимерных мембран / Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Бегенова Б.Е., Хакимболатова К.Х., Изатбеков Е.У.; опубл. 15.11.10, Бюл. изобр. № 11.

8. Вольфович Ю.М. Метод эталонной контактной порометрии // Труды Всерос. научн. конф. «Мембраны-2007». М. 2007. С. 93.

9. Ergozhin E.E. Ion-exchange membranes on the basis of nitrogen- and oxygen containing compounds and some polyamines / E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina // Межд. конф. «PERMEA 2009», 2009. Прага. С. 29.

10. Ергожин Е.Е. Интерполимерные мембраны с наноразмерными порами / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, Е.У. Изатбеков // V Всероссийская Каргинская конф. «Полимеры – 2010». М. 2010. С. 107.

11. Ергожин Е.Е. Электрохимия мембранных процессов / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, А.А. Цхай, Т.В. Ковригина // Известия научно-техн. общества «Кахак». 2010. № 5. С.75-79.



E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, A.A. Tshaj, T.V. Kovrigina, K.H. Hakimbolatova

ELECTRODIALYSIS DESALINATION PLANTS BASED ON INTERPOLYMER MEMBRANES

Effective methods for interpolymer ion exchange membrane synthesis with modified physical-mechanical and electrochemical properties has been developed. Their basic physicochemical properties have

been investigated using pilot electro dialysis cells. As a result electro dialysis apparatus for water separation from organic liquids has been constructed with description of its operating principals.

Key words: membranes, static exchange capacity, selectivity, electro dialysis



ДООЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД от соединений азота и фосфора ПОГРУЖЕННЫМИ МАКРОФИТАМИ

Оценивалась возможность использования высших водных растений рода *Ceratophyllum* для доочистки от биогенных веществ коммунально-бытовых сточных вод после их предварительной очистки в биофильтре. Экспериментально исследованы особенности выведения соединений азота и фосфора из сточных вод с участием сообщества макрофитов и микробиоценоза.

Введение

В целях сохранения и восстановления качества водных объектов предъявляются высокие требования к содержанию биогенных веществ в очищенных сточных водах, что нередко предполагает помимо основной биологической очистки использование доочистки. В последние годы большое внимание уделяется разработкам биогидробиотического способа очистки или доочистки сточных вод [1-6]. Преимущественные особенности данного способа заключаются в отсутствии значительных затрат на строительство и эксплуатацию сооружений, удаление загрязняющих веществ без применения сложных технологий, а использование макрофитов, полностью погруженных в воду, устраняет проблему использования растений в зимний период.

Известно, что качество воды в процессе ее очистки макрофитами регулируется не только фильтрационными свойствами высших водных растений (ВВР), их способностью поглощать биогенные элементы, но и их возможностью служить нагрузкой, создавая в системах очистки условия, аналогичные реактору с прикрепленной биомассой, участвующей в процессах микробного окисления загрязняющих веществ [2, 3].

Цель данной работы заключалась в оценке возможности использования высших водных растений рода *Ceratophyllum* для доочистки от биогенных веществ сточных вод (СВ) после их предварительной очистки в биофильтре.

Т.В. Кирилина*

аспирант кафедры
промышленной
биотехнологии,
Казанский
государственный
технологический
университет

А.С. Сироткин,

доктор технических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой
промышленной
биотехнологии,
Казанский
государственный
технологический
университет

До Тхи Тху Ханг,

бакалавр кафедры
промышленной
биотехнологии,
Казанский
государственный
технологический
университет



Задачи исследования включали:

- ♦ анализ эффективности снижения концентрации соединений азота и фосфора в СВ в процессе их доочистки макрофитами в динамических и статических условиях эксперимента,
- ♦ выявление роли нитрифицирующего микробиоценоза в удалении соединений азота в системах очистки с высшими водными растениями,
- ♦ оценку степени адаптации выбранных макрофитов *Ceratophyllum demersum* и *Ceratophyllum submersum* к СВ.

Материалы и методы исследования

Экспериментальные исследования возможности доочистки коммунально-бытового стока от соединений азота и фосфора макрофитами предполагали использование ВВР растений на заключительном этапе технологической схемы обработки СВ.

* Адрес для корреспонденции: tvkirilina@mail.ru

В качестве ВВР были выбраны макрофиты – растения рода *Ceratophyllum*: роголистник темно-зеленый *Ceratophyllum demersum* и роголистник светло-зеленый *Ceratophyllum submersum*. Роголистники относятся к полностью погруженным в воду растениям, встречающимся в природных условиях Среднего Поволжья.

ВВР помещались в 4-х-секционный проточный резервуар, разделенный перегородками, разработанный в биоинженерной лаборатории кафедры химической кибернетики Казанского государственного технологического университета под руководством доц. Мухачева С.Г. Последняя, 5-я секция резервуара служила накопительной емкостью, из которой вода удалялась в канализацию. Благодаря уменьшению высоты перегородок по ходу потока, вода последовательно перетекала из секции в секцию и контактировала с макрофитами (рис. 1).

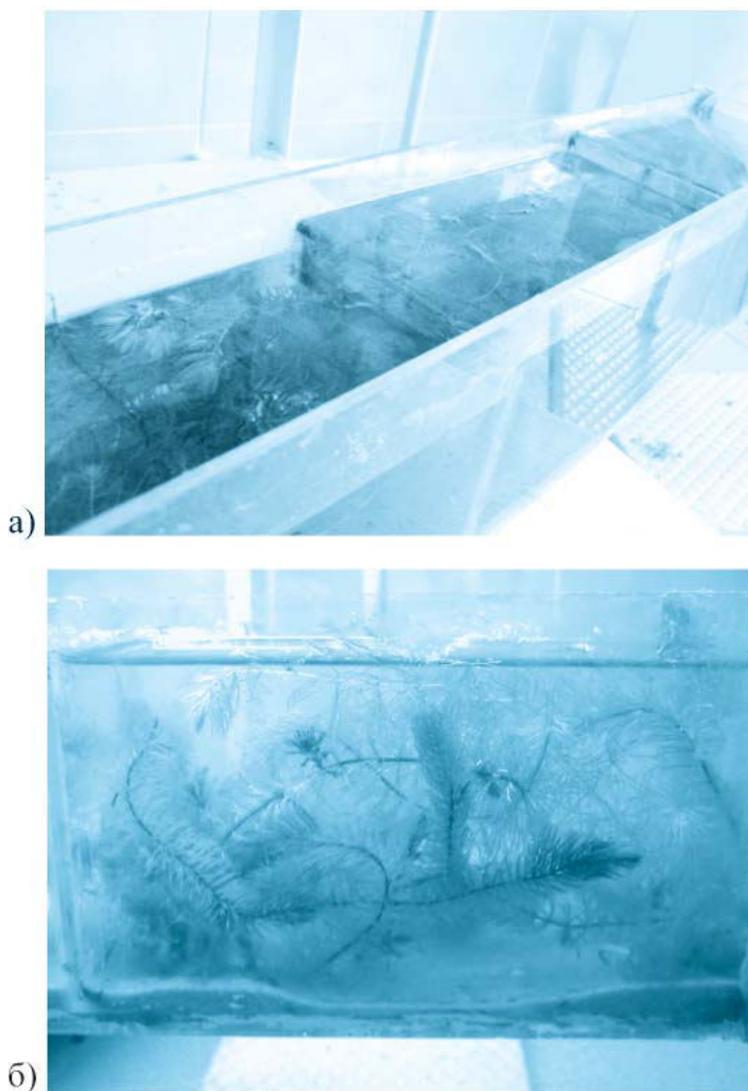


Рис. 1. Внешний вид системы доочистки сточных вод: а) секционированный резервуар с макрофитами; б) одна из секций резервуара.

Рабочий объем резервуара составлял 6,9 дм³, общая фитомасса (*Ceratophyllum demersum* и *Ceratophyllum submersum*) на начальный момент времени – 59,5 г. Плотность фитомассы в 1-й, 2-й, 3-й и 4-й секциях составляла 6,6 г/дм³, 6,5 г/дм³, 10,3 г/дм³ и 12,3 г/дм³, соответственно.

На протяжении 35 сут. экспериментальных исследований температура очищаемой воды изменялась в диапазоне от 21 до 26 °С. Доочистка воды макрофитами проводилась в условиях естественной фотопериодичности. В процессе экспериментальных исследований анализу подвергалась СВ, поступающая в систему доочистки с ВВР после стадии основной очистки в биофильтре. Состав поступающей воды был непостоянен, что связано с различными режимами работы и условиями эксплуатации биофильтра (табл. 1).

Таблица 1

Показатели сточных вод, поступающих на доочистку водными макрофитами

Гидрохимические показатели качества воды	Концентрация, мг/дм ³
ХПК	менее 40
аммонийный азот	не более 7,54
азот нитритов	0,5–8,3
азот нитратов	2,3–6,6
фосфаты	3,5–16,2

В процессе исследований изучали закономерности снижения концентрации биогенных веществ в воде. С 1 по 26 сут. эксперимента время пребывания СВ в емкости с растениями варьировалось в диапазоне от 8 до 9 час. Начиная с 27 сут. время пребывания воды в системе сократили до 6 ч. в связи с адаптацией макрофитов к СВ и отсутствием источников аммонийного азота в поступающем стоке.

Процесс доочистки контролировали по физико-химическим параметрам – концентрации аммонийного азота, азота нитритов, нитратов, фосфат-ионов, а также по приросту фитомассы растений и их общему состоянию.

Результаты и их обсуждение

Анализ изменения концентраций соединений азота в процессе непрерывной доочистки высшими водными растениями СВ, предварительно очищенных в биофильтре, был затруднен в связи с непостоянством состава воды, поступающей на доочистку (табл. 1). Однако результаты про-

Таблица 2

Изменение концентрации различных форм азота в сточных водах в процессе 35-сут. эксперимента доочистки их макрофитами

Время пребывания, сутки	8-9 ч.						6 ч	
	6	11	14	15	19	26	33	34
Кинетика концентрации аммонийного азота								
Поступающая вода	0,4	3,7	7,5	3,5	0,1	1,1	не обн.*	не обн.
Доочищенная вода	не обн.	0,2	не обн.	не обн.				
Кинетика концентрации азота нитритов								
Поступающая вода	8,3	0,7	0,6	1,9	2,6	2,5	1,5	0,5
Доочищенная вода	3,6	5,3	3,3	3,3	не обн.	4,0	0,1	не обн.
Кинетика концентрации азота нитратов								
Поступающая вода	3,5	3,7	-	5,0	6,1	9,0	6,6	3,8
Доочищенная вода	1,7	2,7	-	5,6	6,4	8,7	10,4	7,5

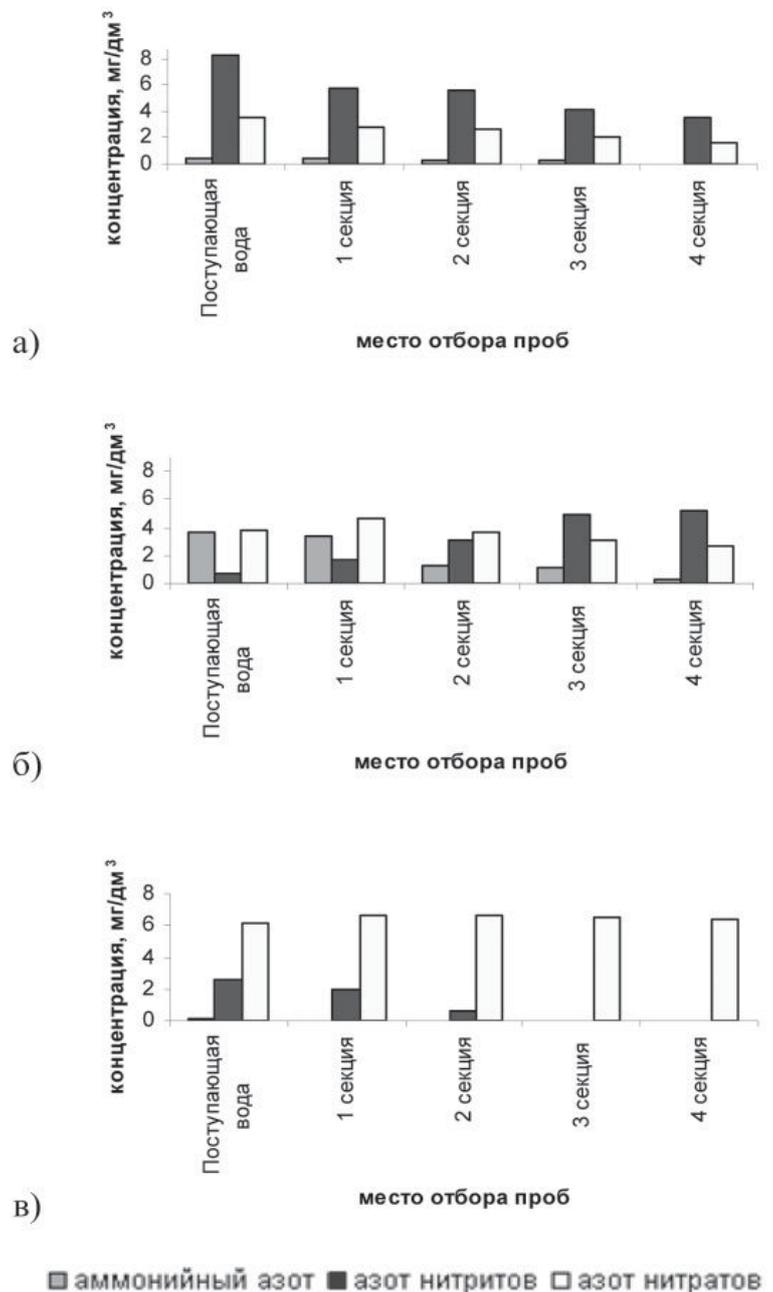
*не обн. – не обнаружено

веденных экспериментальных исследований позволили выявить определенные закономерности (табл. 2).

Согласно полученным экспериментальным данным, несмотря на изменение концентрации аммонийного азота в поступающей воде в широком диапазоне – от нуля до 7,5 мг/дм³, эффективность его удаления в процессе эксперимента составляла 99,5 % (табл. 2). Отмечено, что на 6, 19, 33 и 34 сут. процесса доочистки наблюдалось снижение концентрации азота нитритов в СВ, однако на протяжении других временных интервалов происходило ее увеличение. Следует уточнить, что повышение содержания азота нитритов наблюдалось в тех случаях, когда в поступающей воде содержался аммонийный азот, что, вероятно, было связано с микробным окислением ионов аммония в нитриты (табл. 2). Данный факт подтверждается литературными данными о возможности формирования на поверхности растений микробиоценоза, участвующего в протекании процесса нитрификации [2, 3].

Кинетика концентраций соединений азота на 6 сут. эксперимента при концентрации аммонийного азота в поступающей воде, равной 0,4 мг/дм³, демонстрировала снижение концентраций соединений всех форм азота (рис. 2а). Однако на 11 сут. процесса доочистки сточных вод ВВР снижение более высокой концентрации аммонийного азота в поступающей воде в процессе доочистки сопровождалось увеличением концентрации азота нитритов. Данный факт свидетельствовал о протекании первой стадии процесса нитрификации, а поглощение азота нитратов

Рис. 2. Кинетика концентрации азота на а) 6 сут., б) 11 сут. и в) 19 сут. эксперимента. →



макрофитами на данном этапе эксперимента превосходило процесс микробного окисления нитритов в нитраты (рис. 2б).

Обнаружено, что на 19 сут. экспериментальных исследований при незначительном содержании аммонийного азота в поступающей воде концентрация азота нитритов снижалась, а концентрация азота нитратов практически не изменялась (рис. 2в). Очевидно, в данном случае в процесс снижения концентрации азота вносили вклад и макрофиты, и нитрифицирующий микробиоценоз.

Следует отметить, что содержание растворенного в воде кислорода, образуемого в процессе фотосинтеза макрофитов, являлось достаточным для протекания обеих стадий процесса нитрификации (табл. 3) [7].

В результате определения концентрации фосфатов в СВ, пребывающей в системе очистки в течение 6-9 ч., было установлено ее снижение в среднем на 2,3 мг при начальной концентрации, изменяющейся в диапазоне от 3,0 мг/дм³ до 14,1 мг/дм³ (рис. 3). Однако на 11 сут. доочистки концентрация фосфатов уменьшилась с 16,2 мг в поступающей воде до 8,1 мг в 4-й секции емкости с макрофитами. Это могло быть связано со стимулированием накопления растениями биогенных элементов увеличением их концентрации в среде [6]. Максимальный вклад в удаление фосфатов вносила 3-я секция доочистки с начальной плотностью фитомассы 10,3 г/дм³, что соответствует литературным данным о зависимости эффективности поглощения фосфатов от густоты биомассы [6].

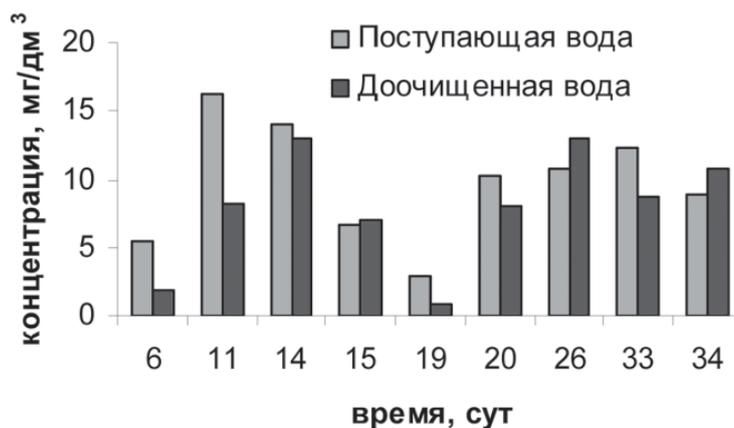


Рис. 3. Кинетика концентрации фосфатов в сточных водах в процессе 35-сут. эксперимента доочистки их макрофитами.

Таблица 3

Концентрация растворенного кислорода в системе доочистки сточных вод макрофитами (разовые измерения)

Секция	1	2	3	4
Концентрация кислорода, мг/дм ³	2,7	3,1	2,8	3,3

Таблица 4

Посекционное поглощение биогенных элементов *Ceratophyllum demersum* и *Ceratophyllum submersum*, мг/сут.

Биогенные элементы	Секция (плотность фитомассы, г/дм ³)			
	1 (6,6)	2 (6,5)	3 (10,3)	4 (12,3)
N-NO ₂	0,9	не менее 0,6	не менее 0,5	не менее 0,2
N-NO ₃	3,1	4,7	3,8	4,1
PO ₄ ³⁻	1,0	0,8	1,1	1,5



На заключительном этапе исследований оценивали закономерности поглощения соединений азота и фосфора в статических условиях эксперимента. Посекционное изменение концентраций биогенных элементов в воде за 24 ч. представлено в *табл. 4*.

Согласно экспериментальным данным с увеличением плотности фитомассы растений не отмечено повышения эффективности удаления соединений азота (*рис. 3*) [1]. В статических условиях эксперимента наблюдалась наибольшая эффективность снижения концентрации азота нитратов. Сопоставление способности роголистника к выведению биогенных веществ из СВ в статических условиях демонстрирует меньшее снижение концентрации фосфатов, чем в динамических условиях эксперимента. Вероятно, это связано с тем, что в ночные часы процессы поглощения резко замедляются, а в ряде случаев наблюдается преобладание процессов выде-

ления отдельных элементов в воду над их поглощением [8].

Как показали наблюдения за ВВР, роголистник темно-зеленый *Ceratophyllum demersum* не только адаптировался к СВ, но и продолжал расти; длина стебля за период проведения опыта увеличилась в среднем на 21,9 % (*рис. 4а*). Состояние роголистника светло-зеленого *Ceratophyllum submersum* оценивалось как удовлетворительное (*рис. 4б*).

Заключение

Экспериментально исследованы особенности выведения биогенных веществ из СВ с помощью *Ceratophyllum demersum* и *Ceratophyllum submersum*. В процессе исследований было отмечено снижение концентраций азота и фосфора.

На протяжении 35-сут. эксперимента доочистки макрофитами СВ, время пребывания которых в системе изменяется в диапазоне от 6 до 9 ч., эффективность удаления аммонийного азота составляла 99,5 %. В статических условиях очистки эффективность поглощения азота нитратов составляла в среднем 3,9 мг/сут. при плотности фитомассы 8,7 г/дм³, а в динамических условиях эксперимента снижение концентрации азота нитратов происходило лишь до адаптации макрофитов к СВ, после чего наблюдался прирост концентрации нитратов в результате деятельности нитрифицирующего микробиоценоза в сообществе с водными растениями.

В процессе экспериментальных исследований эффективность удаления фосфатов изменялась в диапазоне от 7,7 до 72,7 % при их концентрации в поступающей воде от 14,1 мг/дм³ до 2,8 мг/дм³, соответственно.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность эффективного использования роголистника для доочистки СВ от основных биогенных веществ.

Литература

1. Вайсман Я.И. Использование водных растений для доочистки сточных вод / Я.И. Вайсман, Л.В. Рудакова, Е.В. Калинина // Экология и промышленность России, 2006. № 11. С. 9-11.
2. Савельева Л.С. Очистка сточных вод на биоплато / Л.С. Савельева, А.Н. Эпов // Экология и промышленность России, 2000. № 8. С. 26-28.
3. Кравец В.В. Высшая водная растительность как элемент очистки промышленных сточных вод / В.В. Кравец, Л.Б. Бухгалтер,

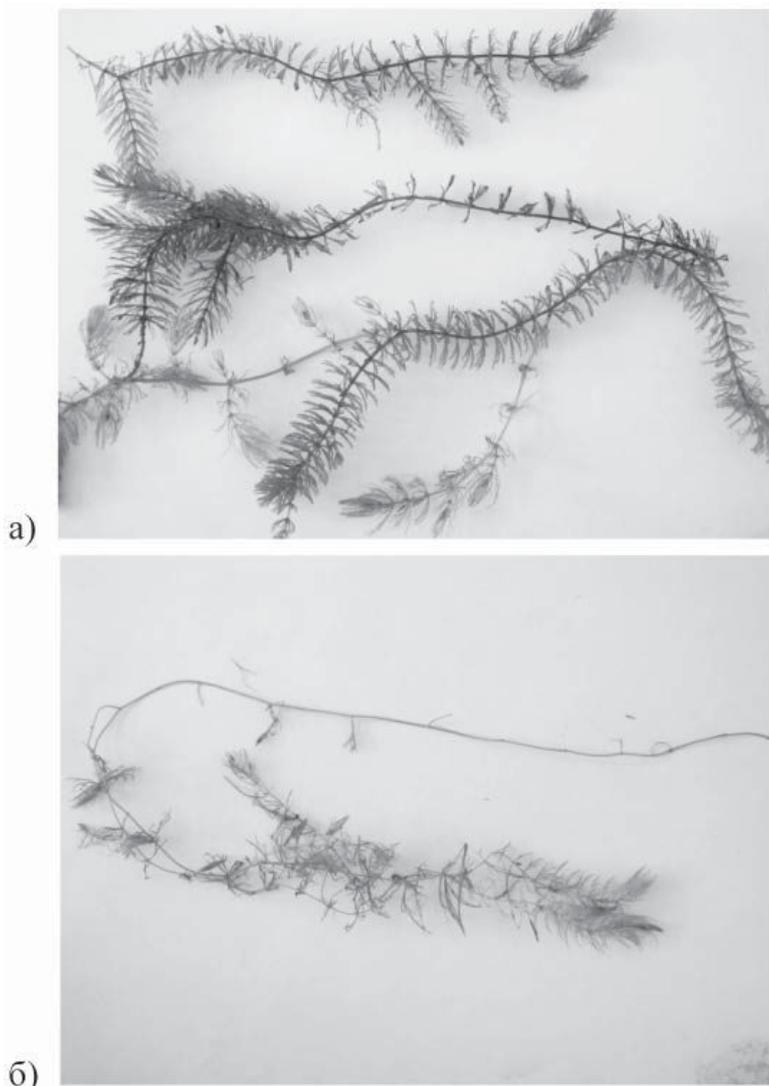


Рис. 4. Внешний вид макрофитов на 35 сут. эксперимента: а) роголистник темно-зеленый, б) роголистник светло-зеленый.



А.П. Акользин, Б.Л. Бухгалтер // Экология и промышленность России, 1999. № 8. С. 20-23.

4. Крот Ю.Г. Использование высших водных растений в биотехнологиях очистки поверхностных и сточных вод // Гидробиологический журнал, 2006. Т. 42. № 1. С. 47-58.

Ключевые слова:

коммунально-бытовые сточные воды, доочистка, биогенные вещества, высшие водные растения, нитрификация

5. Калайда М.Л. Биоплато как способ доочистки дренажных вод города и сточных вод промышленных предприятий / М.Л. Калайда, Л.К. Говоркова, С.Д. Загустина, М.Ф. Хамитова // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики, 2009. № 7-8. С. 123-129.

6. Диренко А.А. Использование высших водных растений в практике очистки сточных вод и поверхностного стока / А.А. Диренко, А.А. Кнуса, Е.М. Коцарь // С.О.К. 2006. № 5. Электронный ресурс: <http://www.c-o-k.ru/showtext/?id=1331&from=online¶ms=num%3D5>.

7. Сидоренко О.Д. Микробиология / О.Д. Сидоренко, Е.Г. Борисенко, А.А. Ванькова, Л.И. Войно. М.: ИНФРА-М, 2005. 287 с.

8. Эйнон Л.О. Соотношение поглощения фосфора, азота и углерода водными макрофитами // Водные ресурсы, 1990. № 5. С. 85-92.



T.V. Kirilina, A.S. Sirotkin, Do Thi Thu Hang

WASTEWATER POST-TREATMENT FROM NITROGEN AND PHOSPHORUS COMPOUNDS BY MACROVEGETATION

Possibility of using water plants of *Ceratophyllum* stem for domestic wastewater post-treatment (after biofilter treatment) from biogenic substances has been estimated. There

have been carried out experimental studies of peculiarities of nitrogen and phosphorus compound removing from wastewater by macrophytic assemblage and microbiocoenosis.

Key words: domestic wastewater, post-treatment, biogenic substances, water plants, nitrification

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид **ДЛЯ ОЧИСТКИ** И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ как альтернатива реагентам-окислителям

Часть 1

Посвящается памяти П. А. Гембицкого

Описаны свойства полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГхл) – полимерного биоцидного препарата широкого спектра действия, который используется в качестве действующего вещества в составе многих современных дезинфекционных средств (более 60).

Показана принципиальная возможность использования ПГМГхл в качестве биоцидного флокулянта для эффективного и безопасного обеззараживания питьевой воды. Описан положительный опыт украинских специалистов по использованию ПГМГхл в качестве реагента неокислительного действия для обеззараживания воды централизованного водоснабжения.

Согласно требованиям Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) и здравого смысла питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом отношении, безвредна по химическому составу и должна обладать благоприятными органолептическими свойствами. Мероприятия, рекомендуемые ВОЗ для обеспечения требуемого качества питьевой воды, подразумевают, в частности, уменьшение количества химических реагентов, добавляемых в воду с целью ее очистки от химических и биологических загрязнителей [1].

Однако опасность заболевания населения от микробиологических загрязнений природной воды гораздо больше, чем при загрязнении питьевой воды химическими соединениями различной природы, поэтому с позиций профилактики эпидемических ситуаций самой главной стадией подготовки воды является ее обеззараживание [2, 3]. Но таких реагентов, которые бы эффективно обеззара-

живали воду и не загрязняли ее продуктами химического взаимодействия с содержащимися в воде примесями, чрезвычайно мало: традиционно используемые в водоподготовке реагенты-окислители (хлор, озон, гипохлорит, диоксид хлора) активно взаимодействуют с растворенными в воде органическими веществами с образованием еще более токсичных веществ [4-8].

Серьезной альтернативой реагентам окислительного действия можно считать полигуанидины [9, 10], поскольку эти высокомолекулярные вещества сочетают свойства биоцида и флокулянта и при этом не только не инициируют образование в воде токсичных побочных продуктов дезинфекции, но удаляют из воды некоторые вредные химические вещества, в том числе соли тяжелых металлов, не коррозионноактивны, не требуют особых мер предосторожности при применении, транспортировке и хранении.

В настоящее время в России и в Украине накоплен большой положительный опыт по использованию полигуанидинов в процессах водоподготовки, рассмотрению которого посвящен данный обзор.

Реагенты-окислители в водоподготовке. С начала XX века во всем мире в системах централизованного водоснабжения воду традиционно хлорируют; например, в США на крупных водопроводах 98,6 % питьевой воды подвергается хлорированию; озонирование составляет 0,37 %, остальные методы –

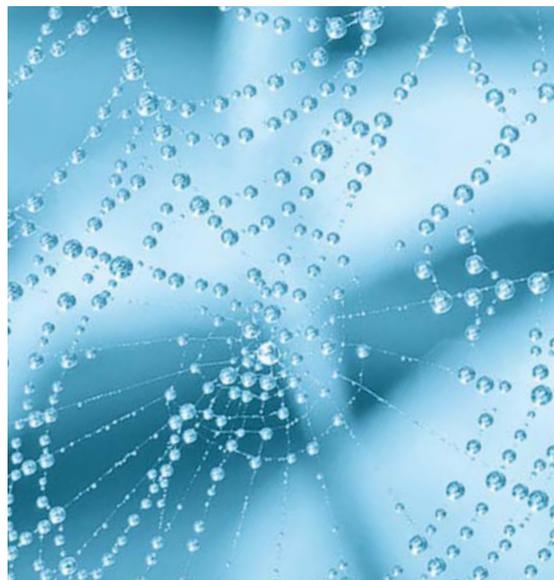
И.И. Воинцева*,
доктор
химических наук,
ООО «Эвима-М»

* Адрес для корреспонденции: voin-irina@yandex.ru

0,75% [3, 11]. Благодаря эффективности и способности консервировать очищенную воду хлор получил широкое распространение в технологиях водоподготовки: хлорирование позволяет снизить цветность и мутность воды, устранить запах и привкус. Следует отметить, что хлор не всесилен, т.к. споры, вирусы, цисты простейших и яйца гельминтов обладают высокой резистентностью к действию хлора.

Хлорирование – наиболее изученный, эффективный и экономичный метод обеззараживания питьевой воды в сравнении с любыми другими известными методами. Соблюдение технологического регламента применения хлора обеспечивает микробиологическую безопасность воды в каждой точке распределительной сети в любой момент времени благодаря эффекту последствия. Все остальные методы обеззараживания воды, в том числе озонирование и ультрафиолет, не обеспечивают обеззараживающего последствия и, следовательно, требуют хлорирования на одной из стадий водоподготовки [12, 13].

Одним из серьезных недостатков хлорирования воды является образование побочных продуктов – галогенсодержащих соединений, значительную часть которых составляют тригалогидметаны: хлороформ, дихлорбромметан, дибромхлорметан и бромформ, предельно допустимые концентрации которых установлены в различных странах в пределах от 0,001 до 0,2 мг/л. Если же необходимую дозу хлора вводят в воду не сразу, а поэтапно в 2-3 приема, то на первом этапе хлорирования вследствие недостатка окислителя образуются нелетучие хлорорганические соединения, еще более токсичные, чем тригалогидметаны (значения ПДК $\sim 10^{-10}$ – 10^{-14} мг/л) [1, 13, 14].



Ключевые слова:

полигексаметилен-
гуанидин
гидрохлорид,
питьевая вода,
альтернативный
метод
обеззараживания
воды

Образование токсичных соединений обусловлено взаимодействием хлора с растворенными в воде органическими веществами природного происхождения (гуминовые и фульвиновые кислоты, танины, белковые вещества, хлор- и фосфорсодержащие пестициды, нефтепродукты, продукты метаболизма фито- и зоопланктона, иные органические примеси). Количество образующихся в воде хлорорганических соединений пропорционально уровню загрязнения источников питьевого водоснабжения органическими веществами и дозам хлора, которые используются при хлорировании воды. Всего из воды было выделено и идентифицировано 235 хлорорганических соединений, многие из которых обладают канцерогенными, тератогенными и мутагенными свойствами, эмбриотоксическим, гонадотоксическим действием, понижают иммунитет, вызывают аллергические реакции, могут вызывать бесплодие, нарушение обмена веществ и деятельности эндокринной системы, инициировать развитие раковых заболеваний, наследственные изменения, вплоть до врожденных уродств [13-17].

В качестве альтернативы хлорированию питьевой воды обсуждается возможность ее озонирования [14, 18, 19]. Как обеззараживающий реагент озон в 15-20 раз активнее хлора, эффективен по отношению к хлоррезистентным бактериям, гарантирует высокий уровень обеззараживания воды. Однако озон токсичнее хлора, коррозионноактивен, не обладает пролонгированным действием и не предотвращает биообрастание в системах водораспределения. Озонирование природных вод с высоким содержанием органических примесей приводит к образованию продуктов их окисления (альдегидов, кетонов, галогенсодержащих органических кислот, бромформа, ацетоуксусных кислот и др.), которые относятся к сильным гепато-, гено-, и нейротоксинам, канцерогенам и мутагенам прямого действия. В результате указанных недостатков, а также из-за высокой энергоемкости процесса и высокой стоимости оборудования озонирование воды не нашло широкого применения даже в экономически развитых странах.

Таким образом, применение реагентов-окислителей в технологиях очистки природных вод, изначально направленное на обеспечение эпидемической безопасности воды и снижение инфекционной заболеваемости населения, может привести к ухудшению показателей качества воды по токсикологическим параметрам, содействуя формированию у населения неинфекционной заболеваемости. Поэтому чрезвычайно актуальной

задачей является разработка новых технологий очистки и обеззараживания воды с использованием реагентов с широким спектром и пролонгированностью биоцидного действия, мало опасных для человека и окружающей среды, не образующих в воде токсичных продуктов.



Наиболее перспективными реагентами неокислительного действия для обеззараживания воды, отвечающими необходимым требованиям, могут служить полигуанидины, главным представителем которых является полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГхл).

Синтез, строение и свойства ПГМГхл.

ПГМГхл впервые был синтезирован Bolton и Coffman в США в 1943 г. [20], но, по-видимому, из-за высокой токсичности исходных веществ и сложности синтеза в США эта работа не получила дальнейшего развития; в качестве биоцидов в США и Европе используются, в основном, бигуаниды и другие низкомолекулярные гуанидинсодержащие соединения.

В конце 60-х годов прошлого века в Институте нефтехимического синтеза РАН П.А. Гембицким был разработан и внедрен в производство простой, дешевый и экологически безопасный способ получения ПГМГхл высокотемпературной поликонденсацией гексаметилендиамина с гуанидингидрохлоридом, в результате которого получается либо разветвленный, растворимый в воде полимер с молекулярной массой (ММ) от 1000 до 150000 у.е. либо сшитый продукт [21-24].

Уже первые исследования показали, что по своему биоцидному действию ПГМГхл эффективнее хлорамина в 2 раза, фенола – в 5 раз. Водные растворы полимера с концентрацией 0,05-0,10 % в течение 5-10 мин вызывают гибель коринебактерий дифтерии, золотистого стафилококка, шигелл Зонтага и Флекснера, сальмонелл Гартнера и Бреслау, ботулинических бактерий, вульгарного протей, брюшнотифозной, чудесной, кишечной и синегнойной палочки. Биоцидные свойства ПГМГхл усиливаются при повышении температуры до 40-50 °С и с увеличением рН среды от 3 до 10-11; мало изменяются в присутствии белковой нагрузки [25, 26].

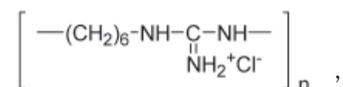
Работы Гембицкого по синтезу ПГМГхл и его производных открыли новое направление в дезинфекционной практике. В России полигуанидины нашли широкое применение в качестве действующего вещества в составе многочисленных дезинфицирующих средств и полифункциональных добавок в различные технологические процессы и компози-

ционные материалы – в сельском хозяйстве, медицине, пищевой промышленности, в производстве текстильных материалов, бумаги, лаков и красок, резины, при обработке древесины, кожи и меха, в библиотечном деле, реставрации и строительстве, гальваническом производстве [27]; в Украине – для очистки и обеззараживания воды [28].

В настоящее время ПГМГхл выпускается разными товаропроизводителями под торговыми марками ПОЛИСЕПТ®, БИОПАГ®, БИОР-1®, АКВАТОН-10®. Товарный продукт представляет собой твердую субстанцию с молекулярной массой (ММ)~10000 или более удобный для использования 25-30 % водный раствор.

Отличительной особенностью полигуанидинов является сочетание высокой биоцидной активности в отношении микроорганизмов (бактерий, вирусов, грибов) с низкой токсичностью для человека и животных. Такое сочетание свойств обусловлено его макромолекулярной природой и химическим строением повторяющегося звена макромолекулы.

В работах [29, 30] развиты представления, согласно которым макромолекула полигуанидина представляет собой хорошо сбалансированную систему, в которой гуанидиновая группировка несет большой положительный заряд и обеспечивает биоцидные свойства полимера; гексаметиленовая цепочка регулирует гидрофильно-гидрофобный баланс молекулы и совместно с анионом контролирует его токсичность:



где n=30-90.

Механизм биоцидного действия полигуанидинов подобен четвертичным аммониевым соединениям (ЧАС) и носит мембранотоксический характер: гуанидиновые поликатионы адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки; диффундируют через стенку клетки; связываются с кислотными фосфолипидами, белками цитоплазматической мембраны, что приводит к ее разрыву. В результате происходит блокада гликолитических ферментов дыхательной системы, потеря патогенных свойств и гибель микробной клетки.

В работе [31] нарушение контура мембраны и деструктивные изменения микробной клетки под влиянием ПГМГхл наблюдали экспериментально с помощью электронной микроскопии при изучении воздействия сублетальных доз реагента на суспензии бактерий и спор некоторых особо опасных инфекций.

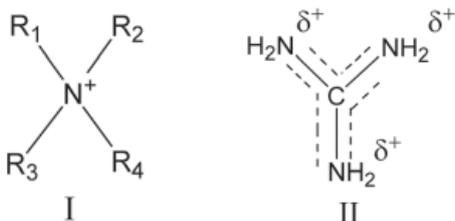
Таблица 1

Минимальная бактериостатическая концентрация (МБСК), мкг/мл

Вид микроорганизма	ПГМГхл	Хлор-гексидин	СЕПТАБИК
Staphylococcus aureus	0,6	2,0	0,7
Pseudomonas aeruginosa	9,7	25,0	23,0
Serratia marcescens	12,1	15,0	-
Proteus vulgaris	1,2	15,0	90,0
Klebsiella pneumoniae	0,2	6,2	11,0
Escherichia coli	0,3	10,5	-
Candida geotrichum	9,8	15,0	-
Salmonella thymum	18,0	40,0	6,0

В табл. 1 показано, что эффективность ПГМГхл в отношении различных микроорганизмов выше (МБСК ниже), чем у его низкомолекулярного аналога (хлоргексидина) и ЧАС (СЕПТАБИКА).

Повышение биоцидной активности ПГМГхл по сравнению с низкомолекулярными биоцидами обусловлено кооперативным (многоточечным) взаимодействием соседствующих по цепи гуанидиновых группировок поликатиона с микробной клеткой. Повышение активности полигуанидинов по сравнению с ЧАС обусловлено еще и особенностями строения гуанидиновой группировки: в отличие от катиона ЧАС, где большой положительный заряд локализован на одном атоме азота (I), в катионе гуанидиния положительный заряд делокализован и распределен между тремя атомами азота (II), а также дополнительно делокализован по системе σ -связей углеводородного (гексаметиленового) радикала. Делокализация положительного заряда смягчает действие биоцида и снижает его токсичность.



Макромолекулярная природа реагента обуславливает внутримолекулярное взаимодействие отдаленных по цепи фрагментов макромолекулы, конформационные превращения полимерных цепей, изменение комплементарности поликатиона и белковых макромолекул бактериальной клетки, что способствует дальнейшей делокализации положительного заряда и снижению токсичности соединения.

ПГМГхл – твердое вещество светлого цвета (гранулы или брикеты) без запаха; не растворим в органических растворителях, гигроскопичен, хорошо растворяется в воде (до 50 % при 60 °С); термически устойчив – температура размягчения 150-160 °С, температура начала потери массы при нагревании на воздухе > 300 °С, температура вспышки ~400 °С.

Благодаря наличию большого положительного заряда полимер обладает свойствами катионного полиэлектролита, флокулянта и поверхностно-активного вещества, а также весьма реакционноспособен и легко вступает в различные химические реакции, приводящие к получению композиционных материалов с биоцидными свойствами, которые могут быть использованы, в частности, для обеззараживания питьевой воды [27].

Биоцидное действие и токсичность ПГМГхл.

Экспериментальные исследования показали, что ПГМГхл обладает широким спектром биоцидного действия – в равной степени действуют на анаэробную и аэробную микрофлору, в небольших концентрациях уничтожают вегетативные формы грамположительных и грамотрицательных бактерий; липофильные вирусы; патогенную грибковую микрофлору; губительно действуют на возбудителей венерических заболеваний человека (гонококк и трихомонада); вызывают гибель типовых штаммов энтеробактерий, стафилококков, эффективен в отношении вирусов полиомиелита, герпеса, СПИДа, гепатита А и В, гриппа, ротавируса [32-34].

ПГМГхл обладает фунгицидными свойствами и эффективен в отношении плесневых и дрожжеподобных грибов и дерматофитов, поражающих продукты питания, сельхозпродукты, древесину, бумагу, документы на пленочных носителях и др. [35, 36].

Изучение токсических свойств с оценкой общетоксических, специфических и отдаленных эффектов [32, 37], показало, что по острой токсичности при введении в желудок в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 ПГМГхл относится к III классу умеренно опасных соединений: среднесмертельная доза (LD₅₀) для крыс составляет 815±85 мг/кг, для морских свинок – 986 мг/кг. В работе [35] показано, что значение LD₅₀ для ПГМГхл может быть повышено до 2500 мг/кг очисткой полимера от низкомолекулярных примесей переосаждением из 25 %-ного раствора NaCl; одновременно повышается его биоцидная активность.

При нанесении ПГМГхл на кожу, в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, ПГМГхл относит-

ся к IV классу малоопасных соединений ($LD_{50} = 8900 \pm 259$ мг/кг). Полимер не растворим в жирах, но хорошо растворяется в воде и может всасываться через неповрежденные кожные покровы; при этом пути поступления в организм установлено наличие кумулятивного эффекта ($K_{\text{кум}} = 2,65$). Однако в силу низкой величины коэффициента распределения масло/вода и большой ММ транскутантная резорбция ПГМГхл происходит в первые 5-30 мин контакта; высыхая, препарат образует на коже полимерную пленку, которая препятствует его дальнейшей резорбции через кожу.

Порог хронического действия для ПГМГхл при нанесении на кожу составляет 50 мг/кг; эмбриотоксическое, мутагенное и канцерогенное действие не обнаружено. В работе [38] было обнаружено слабое сенсибилизирующее действие ПГМГхл.

По результатам проведенных исследований обоснованы следующие гигиенические нормативы для ПГМГхл в объектах окружающей среды: ПДК в воздухе рабочей зоны – 2 мг/м³ (ГН 2.2.5.1314-03); ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,03 мг/м³ (ГН 2.1.6.1339-03); ПДУ на кожных покровах человека – 0,01 мг/см².

В 1992 г. на кафедре коммунальной гигиены Московской медицинской академии им. И.М.Сеченова [39] была проведена санитарно-гигиеническая оценка ПГМГхл, которая позволила экспериментально обосновать ПДК препарата в питьевой воде и в воде водоемов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения.

Согласно гигиеническому сертификату [40] «ПГМГ- стабильное в водной среде соединение, не придает посторонних запахов, привкуса и окраски в концентрациях, имеющих практическое значение; улучшает качество воды по мутности, цветности, на 30-40 % уменьшает содержание остаточного алюминия; при контакте не менее 1 ч. обеспечивает обеззараживание воды. Оптимальная доза для обработки воды – 1,5 мг/л». Комиссия по санитарному нормированию МЗ России утвердила ПДК в питьевой воде – 1,0 мг/л (III класс опасности, лимитирующий признак вредности – общесанитарный) и сделала заключение о том, что ПГМГ не вызывает отдаленных эффектов в концентрациях, превышающих ПДК в 10 раз.

В опытах по изучению влияния ПГМГхл на санитарный режим водоемов были испытаны концентрации от 1,5 до 15 мг/л; пороговая концентрация определена на уровне 5 мг/л. В условиях санитарно-токсикологического эксперимента (острый, подострый и хронические опыты) было установлено, что

ПГМГхл является умеренно токсичным и мало кумулятивным соединением: LD_{50} для белых крыс и морских свинок составляли, соответственно, 760 и 900 мг/кг, коэффициент кумуляции при введении в желудок 5,0.

В подострых и хронических опытах на теплокровных животных при введении в желудок доз 1/10-1/5000 от LD_{50} проводились динамические наблюдения с использованием 25 тестов, что позволило изучить возможное неблагоприятное действие вещества на организм по общетоксическим и специфическим показателям. В результате исследований установлено, что пороговая доза вещества составляет 1 мг/кг, а недействующая доза – 0,15 мг/кг. В качестве ОБУВ для ПГМГхл в воде принята доза 3 мг/л по санитарно-токсикологическому признаку вредности.

Полученные результаты были положены в основу гигиенического нормирования ПГМГхл в воде [41, 42]: ПДК_в в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,1 мг/л (по общесанитарному признаку вредности); ПДК_{р.х.} в воде рыбохозяйственных водоемов – 0,01 мг/л (по санитарно-токсикологическому признаку вредности). Такие же нормативы установлены для ПГМГхл в Украине [43].

Во второй части обзора будут рассмотрены работы украинских ученых по изучению и использованию ПГМГхл в качестве основного реагента для очистки и обеззараживания воды централизованного водоснабжения.

Литература

1. Guidelines for Drinking-Water Quality / Third Edition Incorporating the 1-st and 2-nd Addenda. Vol.1. Recommendations. WHO: Geneva, Switzerland. 2008. 668 p.
2. Tardiff R.G. Balancing Risks from Chemical Carcinogens at Waterborne Infectious Micro-



bes: A Conceptual Framework./ EPA Advisory Committee to Negotiate the Disinfection By-products Rule. Report. – USEPA, 1993.

3. Water in a Changing World / The United Nations World Water Development. Report 3 (WWDR 3). Paris: UNESCO, 2009. 350 p

4. Стрикаленко Т.В. К анализу проблемы внедрения новых технологий обеззараживания воды // Водопостачання та водовідведення, 2009. № 1. С. 35-42

5. Михайловский Н.Я. Токсикологическая характеристика качества воды, формирующегося при ее обработке на водопроводных сооружениях // Профилактическая токсикология, 1984. Т. 2, Ч. 2. С. 47-55

6. Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical & Microbial Risks./ Ed. By Gunther F.Craun. Washington: ILSI Press. 1993. 690 p.

7. Алешин В.М. Достоинства и недостатки промышленных методов обеззараживания воды / В.М. Алешин, С.В. Волков, Ф.Я. Гильбух // Водоснабжение и санитарная техника, 1996. № 12. С. 2-7

8. Авчинников А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды (обзор) // Гигиена и санитария, 2001. № 1. С. 11-18

9. Мариевский В.Ф. Новые технологии водоподготовки с позиций концепции ВОЗ «управления рисками» / В.Ф. Мариевский, А.М. Сердюк // Вода и водоочистные технологии, 2006. № 3 (19). С. 23-29

10. Мариевский В.Ф. Повышение эпидемической и химической безопасности воды как задача выбора новых реагентов для дезинфекции / В.Ф. Мариевский, И.И. Даниленко, А.И. Баранова // Профилактична медицина, 2009. № 3 (7). С. 53-62

11. Survey of Water Disinfection Practices // Report AWWA Water Quality Disinfection Committee, J. AWWA. 2002. № 9

12. Слипченко А.В. Современное состояние методов окисления пресной воды и перспективы хлорирования / А.В. Слипченко, Л.А. Кульский, Е.С. Мацкевич // Химия и технология воды, 1990. Т. 12, № 4. С. 326-350

13. Мазаев В.Т. Руководство по гигиене питьевой воды и питьевого водоснабжения / В.Т. Мазаев, А.П. Ильницкий, Т.Г. Шлепина. М.: ООО «Медицинское информационное агентство», 2008. 320 с.

14. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants // Fifth Ed. / ILSI: Black & Veatch Corp., 2010. 1062 p.

15. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды, 1991. Т. 13, № 11. С. 1013-1022

16. Чернышева Н.Н. Гуминовые вещества природных вод – возможный источник токсических веществ при водоочистке / Н.Н.



Чернышева, Л.Д. Свинцова Т.М. Гиндулина // Химия и технология воды, 1995. Т. 17, № 6. С. 601-608

17. Монтиель А. Дезинфекция воды хлором / ВОЗ, Европейское региональное бюро, 1995. 21 с.

18. Бо Д. Практика озонирования в обработке питьевых вод / Д. Бо, Г.Н. Герасимов // Водоснабжение и санитарная техника, 2000. № 1. С. 26-29

19. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. 4-е изд., перераб. и дополн. Киев: Наукова думка, 1983. 528 с.

20. Bolton E.K. Polymeric guanidines and process for preparing the same / Bolton E. K., Coffman D.D // US 2,325,586, 1943

21. Гембицкий П.А. О синтезе поли(алкиленгуанидинов) и поли(алкиленбигуанидинов) / П.А. Гембицкий, Я.И. Корявов, Н.М. Ерусалимский, В.Е. Лиманов, Д.С. Жук // ЖПХ. 1975. Т. 48. № 8. С. 1833-1836

22. Гембицкий П.А., Синтез метацида / П.А. Гембицкий, Л.Ф. Бокша, Г.Ф. Болденков, С.И. Мурмыло, Д.С. Жук // Химическая промышленность. 1984. № 2. С. 82-84

23. Сафонов Г.А. Способ получения дезинфицирующего средства / Г.А. Сафонов, П.А. Гембицкий, О.Ю. Кузнецов, В.Г. Клюев, Т.А. Калинина, А.В. Родионов // Авт. св. СССР 1616898. 1990

24. Базарон Л.У. Молекулярно-массовые характеристики ПГМГхл / Базарон Л.У., Стельмах С.А. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 11. С. 1906-1910

25. Жук Д.С. Бактерицидное средство / Жук Д.С., Гембицкий П.А., Скворцова Е.К., Лиманов В.Е., Нехорошева А.Г., Волкова А.П // Авт. св. СССР 247463. 1969

26. Скворцова К.Е. Бактерицидные свойства производных гуанидина / Скворцова К.Е., Нехорошева А.Г., Гембицкий П.А. // В сб. ВНИИДис «Проблемы дезинфекции и стерилизации» М.: ВНИИДис. 1975. Вып. 24. С. 58-60

27. Воинцева И.И. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы / Воинцева И.И., Гембицкий П.А. М.: ЛКМ-пресс. 2009. 303 с

28. Сборники научных статей: «Акватон-10» (реагент комплексного действия) в водоподготовке». Вып. 1. Киев. НТЦ «Укрводбезпека». 2004. 80 с.; Вып. 2. Киев. НТЦ «Укрводбезпека». 2005. 64 с.; «Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров» Вып.3. Киев. НТЦ «Укрводбезпека». 2006. 80 с.

29. Баркова Н.П. Закономерности биологического действия и квантово-механические

- характеристики перспективных антисептических препаратов как основа новых принципов их отбора // Автореф. Дис. д-ра. мед. наук., Иркутск, Сиб. Отд. РАМН. 1997. 41 с.
30. Баркова Н.П. Квантово-механические характеристики и токсичность гуанидинсодержащих антисептиков / Баркова Н.П., Богачук Г.П. // Гигиена и санитария. 1995. № 4. С. 38-40
31. Герасимов В.Н. Микробиологические, биофизические и биохимические исследования механизма действия дезинфектанта «метацид» на бактерии / Герасимов В.Н., Лущиков С.Б., Бабич И.В., Гаевская Г.В. // Дезинфекционное дело. 1998. № 2. С. 19-24
32. Баркова Н.П. // Результаты исследований перспективных солей ПГМГ с целью внедрения в народное хозяйство // Ангарск: Сиб. Отд. РАМН. 1992г, 142с.
33. Лопырев В.А., Антоник Л.М., Воронков М.Г., Коган А.С., Ушаков Р.В., Фадеев Т.В., Карнаухов А.Т., Соколов Б.Н., Белых О.Н., Баркова Н.П., Царев В.Н., Шамеев А.Ю., Юревич В.П., Гембицкий П.А., Топчиев Д.А. // Применение солей ПГМГ в качестве препаратов, обладающих антимикробной активностью по отношению к анаэробной и смешанной инфекции // Пат. 2143905 РФ, 1997
34. Пантелеева Л.Г. // Вирулицидная активность катионных ПАВ и дезинфицирующих средств на их основе // Дезинфекционное дело. 2006. №1. С.34-36
35. Гембицкий П.А., Снежко А.Г., Кузнецова Л.С., Пантюшенко В.Т., Пустовалов И.В., Колбасов В.П. // Сп. получения дезинфицирующего средства // Пат.212 2866 РФ. 1998
36. Максименко Н.А., Сахарова С.Н., Гембицкий П.А., Топчиев Д.А. // Средство для защиты древесины // Авт.св. СССР 1698061. 1991.
37. Баркова Н.П. // Токсикологические исследования перспективных солей ПГМГ // Гигиена и санитария. 1989. №2. С.14-15
38. Г.Н.Заева, М.М.Мальцева, Г.П. Панкратова, Р.П. Родионова, О.И. Березовский // О токсичности и опасности ПГМГхл в воздухе рабочей зоны // В Сб.статей «Экологически безопасные полимерные биоциды» Вып.1, ИЭТП, М., 2000. с.44-52
39. Кондрашов С.А. // Гигиеническая оценка нового полимерного флокулянта ПГМГ // Гигиена и санитария. 1992. №3. С. 11-13,
40. Гигиенический сертификат для очистки питьевой воды централизованного водоснабжения № 1В-11/897 от 29.07.1994г
41. Кротов Ю.А., Карелин А.О., Лойт А.О. // Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. С.-П., «Мир и семья». 2000. С. 239
42. Гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ГН 2.1.5.1315-03 от 27.04. 2003 г.
43. Гигиеническое заключение государственной санитарно-эпидемиологической экспертизы на «Реагент комплексного действия «Акватон-10» (действующее вещество ПГМГхл) в соответствии с ТУ 24.1.25274537-005-2003 и изменения №1 к нему № 5.03.02.-0455336 от 06.11.2007 г.



I.I. Vointseva

POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE HYDROCHLORIDE AS REAGENT-OXIDIZERS ALTERNATIVE FOR WATER PURIFICATION AND DISINFECTION. Part 1

Polyhexamethyleneguanidine hydrochloride properties have been characterized. This polymeric biocidal substance with broad spectrum of operation is currently used in many disinfectant agents (more than 60). Possibility of using

polyhexamethyleneguanidine hydrochloride as biocidal flocculant for effective and safe water disinfection has been shown. Positive experience of the Ukrainian coworkers on polyhexamethyleneguanidine hydrochloride usage as nonoxidizing

reagent for water disinfection has been declared.

Key words: polyhexamethyleneguanidine hydrochloride, drinking water, alternative approach to water disinfection

ДЕГРАДАЦИЯ азокрасителей и ароматических аминов метаногенными микробными СООБЩЕСТВАМИ ИЗ ИЛОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Из метаногенных илов очистных сооружений выделены микробные консорциумы, с высокой скоростью разлагающие азокрасители и ароматические амины. Описаны процессы деколоризации и приведены схемы деструкции трёх азокрасителей. Показано, что сульфаниловая кислота и 1,4-фенилендиамин в условиях метаногенеза устойчивы к деструкции и накапливаются в среде. Выявлены отличия морфологических признаков образцов исходных илов и адаптированных к ароматическим субстратам микробных сообществ. Описан процесс биодеградации аминокрасителей.



Введение

Азокрасители присутствуют в сточных водах многих производств (текстильных, типографских, пищевых), продуктами их деструкции являются ароматические амины, которые содержатся также в стоках химической и фармацевтической промышленности [1]. Для удаления азокрасителей из окружающей среды используются физико-химические (адсорбция, осаждение, химическое окисление и восстановление, фото- и электрохимическое разложение) и биологические методы. Однако в связи с такими ограничениями в использовании физико-химических методов, как высокое энергопотребление, образование токсичных интермедиатов и высокая стоимость технологий, в последнее время большое внимание уделяют методам с использованием микроорганизмов, способных к деградации азокрасителей [1].

Как правило, для очистки сточных вод используют биореакторы различных технологических типов с естественно сложивши-

Ю.В. Линькова*,
научный сотрудник
кафедры
микробиологии
биологического
факультета,
МГУ
им. М.В. Ломоносова

И.А. Куликова,
выпускница кафедры
микробиологии
биологического
факультета,
МГУ
им. М.В. Ломоносова

мися микробными консорциумами. В состав таких консорциумов входят гидролитические, ацидогенные и метаногенные микроорганизмы [2]. Благодаря комбинации катаболических возможностей в анаэробных условиях может происходить полное разрушение сложного вещества до самых простых (полная минерализация), что недоступно чистым культурам микроорганизмов из-за термодинамических ограничений. Метаногенные микробные консорциумы способны к расщеплению различных ароматических соединений с образованием биогаза. Они не нуждаются в экзогенных акцепторах электронов, поскольку CO_2 образуется при брожениях, входящих в одну из стадий биодеградации ароматики [3].

Целью данной работы было изучение процессов расщепления азокрасителей и продуктов их деструкции – ароматических аминов илами различных очистных сооружений.

* Адрес для корреспонденции: linkovay@gmail.com

Материалы и методы исследования

Источники биологического материала и условия культивирования. В работе использовали неадаптированные анаэробные илы двух видов: флокулярный активный ил очистных сооружений Курьяновской станции аэрации, обрабатывающей бытовые сточные воды (ил КСА), и гранулированный метаногенный ил из анаэробного EGSB-реактора (реактора с расширенным и взвешенным слоем гранул), очищающего стоки пивоваренного завода «Эфес Пилснер» (ил EP). Инкубацию илов осуществляли в минеральной среде [4] при температуре 30 °С и начальном pH 7,0 в темноте в статичных условиях.

Основные реактивы. В качестве субстратов применяли пищевые азокрасители Ponceau S и Tartrazine (Acrus, США) и кислотный азокраситель Methyl Red (MR), широко использующийся в текстильной промышленности (Acrus, США), 2-, 3- и 4-аминобензойные кислоты (2-, 3- и 4-АБК), сульфаниловую кислоту, 1,4-фенилендиамин и *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамин (ДМФ) (Aldrich, США).

Аналитические методы. Концентрацию ароматических соединений в культуральной жидкости определяли при соответствующих длинах волн на спектрофотометре «Shimadzu UV-1202» (Япония) (см. *Результаты и обсуждение*). Отобранные пробы центрифугировали при 10000 об/мин в течение 5 мин, затем 100 мкл пробы разбавляли в 2 мл фосфатного буферного раствора (0,1 М, pH 7,0) и измеряли в кварцевой кювете длиной 1 см. Анализ содержания газов проводили на газовом хроматографе ЛХМ 8 МД, модель 3 с катарометром (Россия), газ-носитель – аргон, скорость газа-носителя – 20 мл/мин, при температуре 50 °С. Колонки длиной 2 м заполнены порпаком QS. Объем пробы газа составлял 0,2 мл. Концентрацию аммония определяли по методу Несслера [5].

Результаты и их обсуждение

Деструкция азокрасителей MR, Ponceau S, Tartrazine илами очистных сооружений. Первый этап разрушения азокрасителей в анаэробных условиях заключается в восстановительном разрыве азосвязи, сопровождающемся обесцвечиванием и образованием ароматических аминов [1, 6]. Ил КСА обесцвечивал все три азокрасителя практически без лаг-периода, но с разной скоростью. MR полностью обесцветился через 3, Ponceau S – через 10, а Tartrazine –

И.Б. Котова,
кандидат биологических наук, доцент
кафедры микробиологии биологического факультета,
МГУ
им. М.В. Ломоносова

А.И. Нетрусов,
доктор биологических наук, профессор,
заведующий кафедрой микробиологии биологического факультета,
МГУ
им. М.В. Ломоносова

через 12 сут. Спектрофотометрический анализ культуральной жидкости показал, что деколоризация MR микробным консорциумом КСА сопровождалась исчезновением пика максимума поглощения этого азокрасителя (431нм) и появлением новых пиков, соответствующих максимумам поглощения интермедиатов: ДМФ (242 нм и 297 нм) и 2-АБК (310 нм). После окончания обесцвечивания MR (уравнение 1) началось выделение метана (рис. 1) как за счет деметилирования ДМФ до 1,4-фенилендиамина (уравнение 2), так и за счёт последующей полной минерализации 2-АБК (уравнение 3). 1,4-фенилендиамин был устойчив к дальнейшему разложению и накапливался в культуральной жидкости.

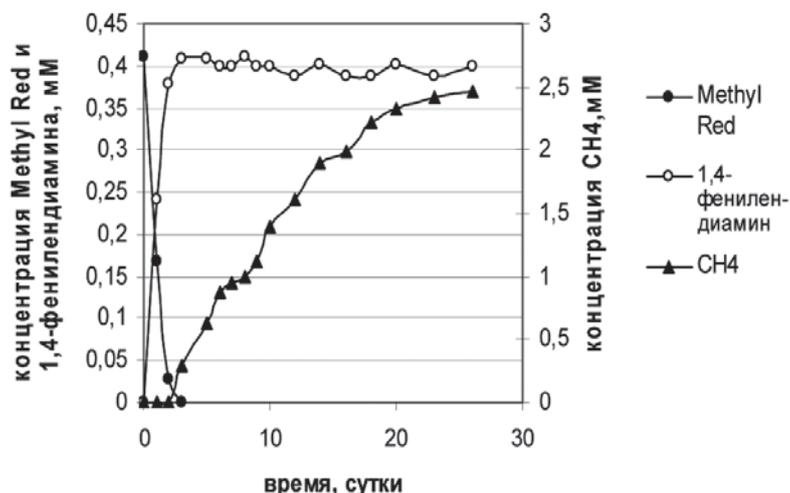
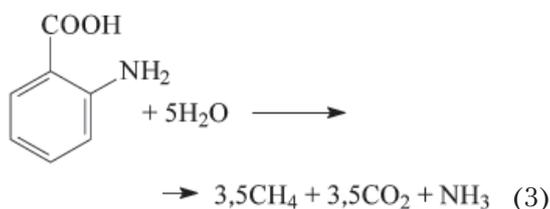
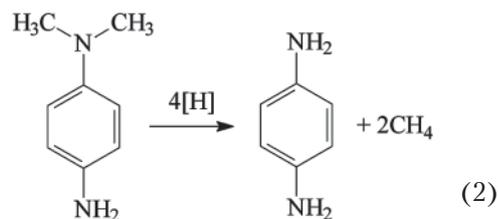
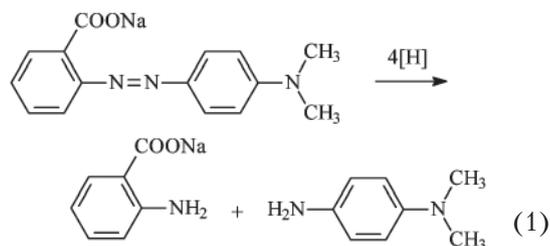


Рис. 1. Разложение азокрасителя MR под действием анаэробного метаногенного консорциума КСА.

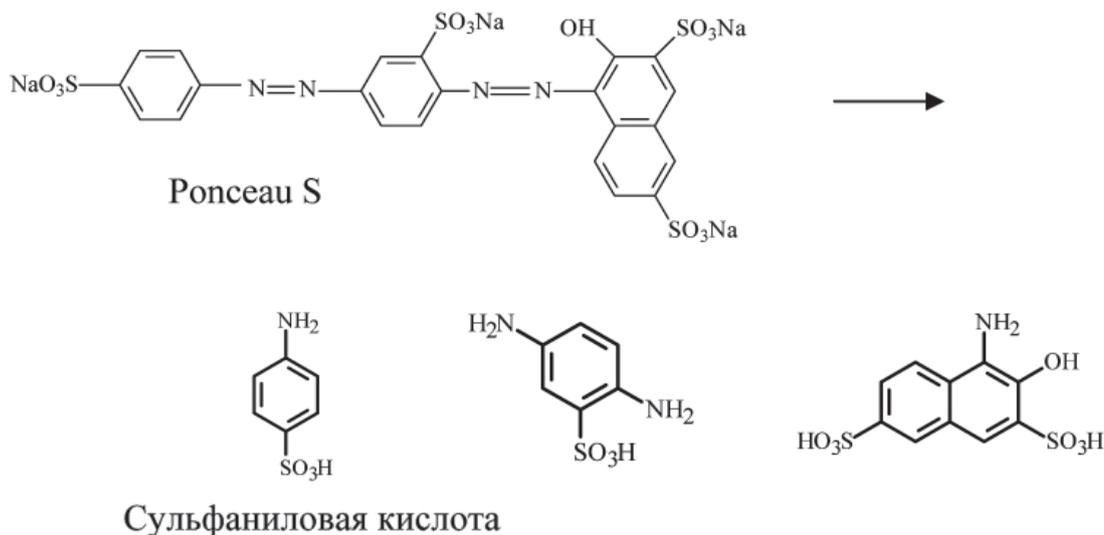


Рис. 2. Предполагаемая схема распада Ponceau S.

Количество образовавшегося метана после завершения биodeградации ароматических аминов было в 5,45 раз больше исходного количества MR. Это соответствовало теоретически рассчитанному соотношению (5,5 раз) по уравнениям деметилирования ДМФ до 1,4-фенилендиамина (уравнение 2) и минерализации 2-АБК (уравнение 3).

Под действием ила КСА в варианте, расщепляющем Ponceau S, на 3 сут. цвет культуральной жидкости с красного изменился на оранжевый. При этом регистрировали исчезновение основных пиков максимумов поглощения Ponceau S (352 нм и 520 нм), а также образование в качестве интермедиата сульфаниловой кислоты (250 нм). Концентрация сульфаниловой кислоты в культуральной жидкости со временем повышалась, что свидетельствовало о ее накоплении. Устойчивость этого соединения подтверждается и литературными данными [7]. Одновременно с исчезновением пика 384 нм культуральная жидкость становилась бесцветной. После этого (на 10 сут.) начиналось активное образование биогаза путем разложения не иден-

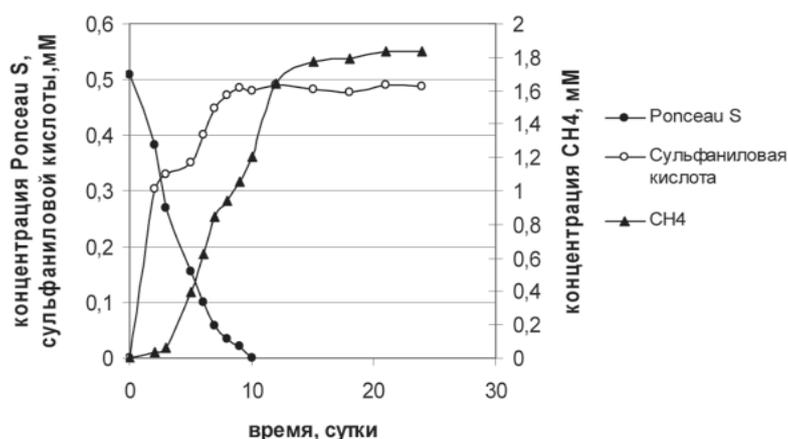


Рис. 3. Разложение азокрасителя Ponceau S под действием анаэробного метаногенного консорциума КСА.

тифицированных нами продуктов конверсии Ponceau S (рис. 2, 3).

Из-за существенного расхождения теоретически рассчитанных (8 ммоль) и экспериментально определённых (3,8 ммоль) количеств образовавшегося метана следует, что минерализация этих неидентифицированных интермедиатов не является полной.





Рис. 4. Предполагаемая схема распада. Tartrazine.

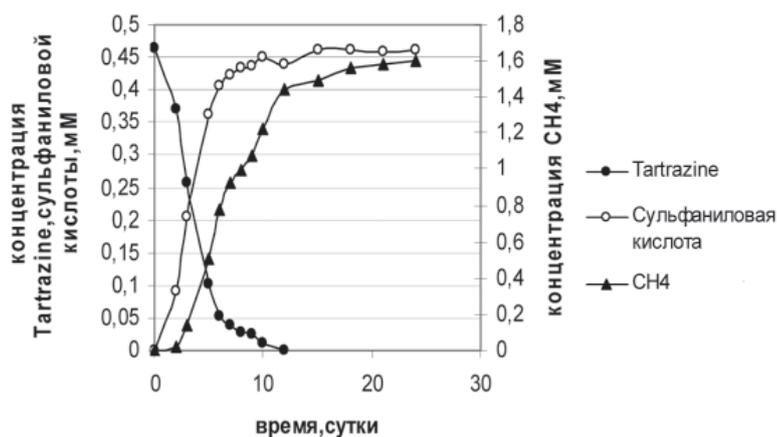


Рис. 5. Разложение азокрасителя Tartrazine под действием анаэробного метаногенного консорциума КСА.

Микробный консорциум КСА полностью обесцвечивал краситель Tartrazine на 12 сут., при этом спектрофотометрическое сканирование культуральной жидкости показывало образование сульфаниловой кислоты, которая, как и в случае Ponseau S, накапливалась в культуральной жидкости (рис. 4). Разложение другого, не идентифицированного нами, интермедиата приводило к образованию метана илом КСА (рис. 5).

Неполная минерализация интермедиатов в данном случае, очевидно, также приводила к тому, что полученное экспериментальным путём значение количества метана (3,5 ммоль) не соответствовало теоретически рассчитанному (5 ммоль).

Таким образом, микробное сообщество КСА обесцвечивало азокрасители и образовывало метан со скоростью, уменьшающейся в ряду: MR (на 3 сут.) > Ponseau S (на 10 сут.) > Tartrazine (на 12 сут.).

Обесцвечивание MR илом EP наблюдали на 3 сут., при этом в культуральной жидкости регистрировали появление ДМФ и 2-АБК (рис. 6).

Оба вещества накапливались и не разлагались в культуральной жидкости в течение 40

сут. В то же время, по имеющимся литературным [6-8] и нашим данным (см. выше) в других условиях возможно последующее деметилирование ДМФ до 1,4-фенилендиамина [6, 7] и минерализация 2-АБК [8].

Полная деколоризация Ponseau S сообществом EP происходила только на 27 сут. Спектрофотометрический анализ показал присутствие в культуральной жидкости тех же интермедиатов деструкции (рис. 7), что и в случае расщепления данного красителя илом КСА, однако выделения метана, отличного от фоновых значений, не наблюдали.

Tartrazine сообществом EP не обесцвечивался. Таким образом, в случае ила EP ни одно из веществ не подвергалось полной минерализации, что подтверждается равенством концентраций метана и углекислого газа в опытных и контрольных вариантах. Данный ил, как и ил КСА, обесцвечивал MR быстрее, чем Ponseau S.

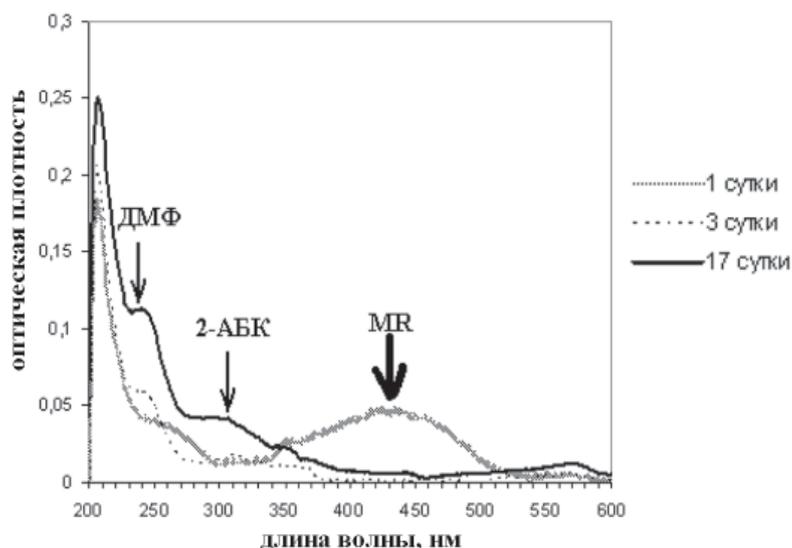


Рис. 6. Динамика изменения спектральных характеристик культуральной жидкости сообщества из ила EP (жирной стрелкой обозначен максимум поглощения азокрасителя, тонкими – продуктов его распада).

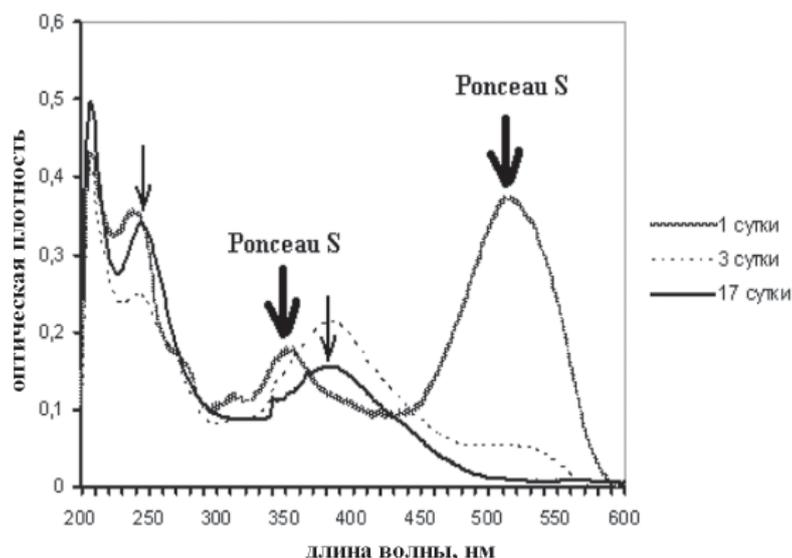


Рис. 7. Динамика изменения спектральных характеристик культуральной жидкости сообщества из ила ЕР (жирными стрелками обозначены максимумы поглощения азокрасителя, тонкими — продуктов распада).

Метан является конечным продуктом биодеградации азокрасителей в микробных консорциумах из ила КСА. Для определения влияния активности последней стадии в цепи реакций полной минерализации азокрасителей (метаногенеза) на скорость первого этапа (восстановительное расщепление азосвязи) для азокрасителей Ponceau S и Tartrazine был проведен эксперимент с внесением в сообщество КСА ингибитора метаногенной активности бромэтансульфоновой кислоты (БЭСК) в концентрации $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. БЭСК добавляли в варианты с азокрасителем в момент внесения инокулята (10 % от объема среды) или сразу после исчезновения окраски культуральной жидкости. Внесение БЭСК в момент посева несколько замедлило полное обесцвечивание Ponceau S (с 10 до 12 сут.) и Tartrazine (с 12 до 24 сут.) по сравнению с вариантами без БЭСК. Независимо от времени внесения БЭСК динамика изменения спектральных характеристик культуральной жидкости была одинаковой. Таким образом, внесение ингибитора метаногенеза приводило к снижению скорости восстановления азосвязи в этих пищевых азокрасителях. В то же время ранее полученные данные для технического азокрасителя MR [7] свидетельствуют о том, что при полном подавлении метанообразования азокраситель подвергался полному обесцвечиванию со скоростью, сравнимой со скоростью процесса в микробном сообществе, обладающем метаногенной активностью. Одной из причин этого может быть более сложная химическая структура пищевых азокрасителей Ponceau S и Tartrazine по сравнению с MR.

В процессе биоконверсии азокрасителей оба консорциума претерпевали определённые морфологические изменения. Так, в сообществе КСА, обесцвечивающем Ponceau S, снижалось общее количество микроорганизмов и начинали преобладать цилиндрические клетки, собранные в цепочки (рис. 8). При инкубации консорциума с двумя другими красителями наряду с уменьшением общего количества клеток наблюдали преобладание цилиндрических и кокковых форм. При инкубации ила ЕР со всеми красителями начинали доминировать кокковые формы и уменьшалось общее число микроорганизмов. При этом на 52 сут. в консорциуме с MR прекращалось обесцвечивание новых порций азокрасителя, что могло быть связано с токсичностью накапливающихся в культуральной жидкости аминокислотных соединений.

Таким образом, в сообществах в течение первых нескольких суток контакта с азокрасителями снижалось общее число клеток и происходила смена доминирующих групп микроорганизмов, что свидетельствует о токсическом и селективном эффекте таких субстратов.

Деструкция ароматических аминов — продуктов расщепления азокрасителей илами очистных сооружений. Ароматические амины-ксенобиотики, использованные нами в качестве субстратов, содержатся в сточных водах предприятий химической и фармацевтической промышленности [8]. Они являются продуктами восстановления азокрасителей в анаэробных условиях, например, 2-АБК образуется при восстановлении азокрасителей Methyl Red [6] и Siriuslichtbraun [9]. В природе 2-АБК принимает участие во вторичном метаболизме растений, являясь предшественником синтеза алкалоидов. Нами была изучена биодеградация илами КСА и ЕР одного из интермедиатов деструк-

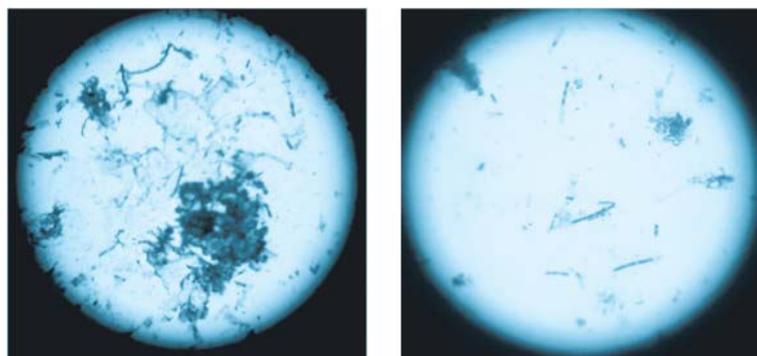


Рис. 8. Микроскопическая картина исходного неадаптированного ила КСА (слева) и активного микробного сообщества КСА, обесцвечивающего Ponceau S (справа) (увеличение $\times 1000$).

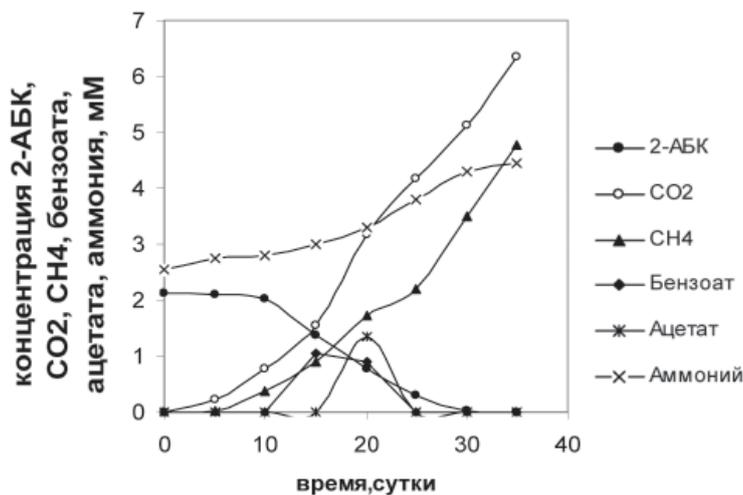


Рис. 9. Деструкция 2-АБК илом КСА.

ции азокрасителя MR 2-АБК, а также ее изомеров (3- и 4-АБК) для выяснения влияния заместителей на процесс деструкции.

Оба ила были способны к биоконверсии 2-АБК, если она использовалась в качестве исходного субстрата и единственного источника углерода и энергии в среде.

Расщепление 2-АБК илом КСА началось после лаг-периода (10 сут.) (рис. 9). В течение последующих нескольких суток регистрировали промежуточные ароматические продукты — бензоат (225 нм) и бензиловый спирт (280 нм). В середине цикла деструкции (т.е. периода времени между внесением субстрата и его полным потреблением) в качестве интермедиатов фиксировали ацетат и следы этанола, а как конечные продукты — CO₂ и CH₄. Последующие циклы деструкции 2-АБК илом КСА протекали без лаг-периода со средней скоростью 0,04-0,06 мМ/сут.

Лаг-период при первом потреблении илом КСА 4-АБК составил 14 сут., а впоследствии метаногенная деградация протекала со скоростью 0,02-0,03 мМ/сут. Потребления 3-АБК илом КСА обнаружено не было.

Образование биогаза (CH₄ и CO₂) свидетельствует о том, что использованные в работе концентрации 2-АБК (2-4 мМ) не оказывали токсического действия на метаногенные организмы, присутствующие в культуре КСА. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными, согласно которым изомеры аминокислоты до концентрации 3-7 г/л (20-50 мМ) не ингибируют ацетокластический метаногенез [10].

В исходном иле КСА было 7 морфотипов клеток, число которых на препаратах составляло 2 и более процентов, из них 4 — палочковидных и 3 — кокковидных. Доминировали мелкие светлоокрашенные кокки (34-36 %) и прямые палочки (33-35 %). Через 160 сут.

инкубации консорциума КСА, разлагающего 2-АБК, микроскопический анализ выявил отсутствие крупных диплококков и тетрад кокков, что было связано с токсичностью 2-АБК в использованных концентрациях для данных членов микробного сообщества.

Конверсия 2-АБК илом ЕР началась также после лаг-периода (14 сут.) и завершилась за 38 дней; последующие циклы протекали уже без адаптационного периода. Культура расщепляла 2-АБК со средней скоростью 0,06-0,08 мМ/сут. Последовательность возникновения интермедиатов и их качественный состав были идентичны таковым для ила КСА. 4-АБК данный ил начал разлагать после 18 сут. культивирования со средней скоростью 0,03-0,04 мМ/сут. Деструкции 3-АБК илом ЕР не наблюдали.

Анализ морфологических особенностей консорциума ЕР, расщепляющего 2-АБК, показал снижение количества морфотипов клеток по сравнению с исходным неадаптированным илом с 14 до 5. В консорциуме наблюдали кокки в цепочках и отдельно, короткие толстые палочки, мелкие прямые палочки, фрагментированные палочки с прямыми концами средней длины и длинные тонкие изогнутые палочки либо нити. Появление последнего морфотипа всегда было связано с активным образованием биогаза в конце цикла деструкции.

Таким образом, оба использованных в работе ила из очистных сооружений оказались способны к метаногенному разложению 2-АБК и 4-АБК. 3-АБК этими илами не использовалась.

Сравнение свойств микробных консорциумов из разных илов. Выделенные нами анаэробные консорциумы различались источником получения биологического материала. Так, консорциум ЕР изначально представлял собой неадаптированный ил очистных сооружений пивоваренного завода, стоки которого содержат смесь легкоусваиваемых органических веществ. Культура КСА была получена из неадаптированного активного ила очистных сооружений Курьяновской станции аэрации, способного функционировать как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Вещества, входящие в состав бытовых сточных вод, довольно разнообразны по своей химической природе, вследствие чего в составе ила можно было ожидать присутствия микроорганизмов самых разных функциональных групп.

Отсутствие лаг-периода в случае обесцвечивания азокрасителей свидетельствует о неспецифичности этого процесса [1,6,11]. Разные по происхождению сообщества обла-

дали разной активностью по отношению к одному азокрасителю. Наиболее активными являлись микробные сообщества из ила КСА, они оказались способны к метаногенной конверсии всех трёх азокрасителей (MR, Ponceau S, Tartrazine). Сообщества из ила ЕР обесцвечивали только MR и Ponceau S и не проявляли активности в отношении азокрасителя Tartrazine. Микробные консорциумы, выделенные из одного источника, разрушали разные азокрасители с разной скоростью.

У консорциумов разного происхождения несколько различались длительность лаг-периода и средняя скорость деструкции при использовании АБК как исходных субстратов. Протяженный лаг-период свидетельствовал об адаптации сообщества к использованию субстрата путем изменения его трофических связей, активизации ферментных систем и оптимизации пространственного расположения клеток [8]. Дальнейшее использование субстрата анаэробными сообществами обычно протекало без лаг-периода. По отношению к 2-АБК обе культуры демонстрировали примерно одинаковую активность и стабильность процесса деструкции. 2-АБК оказалась самым биodeградебельным субстратом для сообществ из разных илов, тогда как 4-АБК использовалась ими менее активно, а 3-АБК не потреблялась совсем.

Ключевые слова:

азокрасители,
ароматические
амины,
биodeградация,
метаногенные илы

Как ароматические амины, так и азокрасители проявляли токсический и селективный эффект по отношению к микробным консорциумам, приводя к снижению количества морфотипов и общего числа клеток в них.

Заключение

Азокрасители и ароматические амины широко используются в различных отраслях промышленности и содержатся в сточных водах соответствующих производств. Ксенобиотики ароматической природы, в силу термодинамической стабильности бензольного кольца, являются устойчивыми к химическому разложению, что приводит к их накоплению и загрязнению биосферы. Применение микроорганизмов, обладающих огромным разнообразием ферментных систем, позволит решить проблему деградации таких соединений.

Изученные нами микробные консорциумы, выделенные из илов различных очистных сооружений, оказались способны к обесцвечиванию азокрасителей и последующей деструкции ряда ароматических аминов с образованием биогаза. Показано, что для обоих сообществ наиболее биodeградебельными субстратами оказались Methyl Red



и 2-АБК. В свою очередь, вещества-ксенобиотики показали влияние на микробные сообщества. В присутствии азокрасителей и ароматических аминов морфологическая структура анаэробных микробных консорциумов подвергалась изменениям: в них снижалось биоразнообразие и сменялись доминирующие виды. Наиболее активными в отношении азокрасителей и ароматических аминов оказались микробные сообщества, выделенные из ила КСА.

Литература

1. Stolz A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001. V. 56. № 1-2. P. 69-80.
2. Satoh H. Layered structure of bacterial and archaeal communities and their in situ activities in anaerobic granules / Satoh H., Miura Y., Tsushima I., Okabe S. // *Appl. Env. Microbiol.* 2007. V. 73. – № 22. P. 7300-7307.
3. Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2003. 348 с.
4. Razo-Flores E. Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions / Razo-Flores E., Luijten M., Donlon B.A., Lettinga G., Field J. // *Water Sci. Technol.* 1997. V. 36. № 7. P. 65-72.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
6. Емашова Н.А. Особенности разложения азокрасителей анаэробными микробными сообществами / Н.А. Емашова, И.Б. Котова, И.А. Нетрусов, С.В. Калужный // *Прикл. Биохим. Микробиол.* 2009. Т. 45. № 2. С. 195-201.
7. Tan N.C.G. Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures / Tan N.C.G., Prenafeta-Boldu F.X., Opsteeg J.L., Lettinga G., Field J.A. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 51. № 6. P. 865-871.
8. Kotova I.B. Anaerobic microbial communities degrading aminoaromatic acids / Kotova I.B., Savel'eva O.V., D'yakonova A.T., Sklyar V.I., Kalyuzhnyi S. V., Stams A., Netrusov A.I. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2005. V.41. № 4. P. 372-376.
9. Kalyuzhnyi S. Biomineralization of azo dyes and their breakdown products in anaerobic-aerobic hybrid and UASB reactors / Kalyuzhnyi S., Sklyar V. // *Water Sci. Technol.* 2000. V. 41. № 12. P. 23-30.
10. Kalyuzhnyi S. Methanogenic biodegradation of aromatic amines / Kalyuzhnyi S., Sklyar V., Mosolova T., Kucherenko I., Russkova J., Degtyaryova N. // *Water Sci. Technol.* 2000. V. 42. № 5-6. P. 63-370.
11. Ramalho P.A. Characterization of azo reduction activity in novel ascomycete yeast strain / Ramalho P.A., Cardoso M.H., Cavaco-Paulo A., Ramalho T. // *Appl. Env. Microbiol.* 2004. V. 70. № 4. P. 2279-2288.



Yu.V. Lin'kova, I.A. Kulikova, I.B. Kotova, A.I. Netrusov

AZO DYES AND AROMATIC AMINES DEGRADATION BY METHANOGENIC MICROBAL ASSEMBLAGES ISOLATED FROM SLUDGE TREATMENT FACILITIES

From methanogenic sludges of treatment facilities microbial consortiums with high decomposition rate of azo dyes and aromatic amines have been isolated. Decolorizing process and destruction schemes of three azo dyes have been presented. Sulfanilic acid and 1,4-

phenylenediamine provided methanogenesis were shown to be resistant to destruction and to accumulate in the environment. The difference between morphological characters of original sludges and sludges adapted to aromatic substances of microbial community

have been revealed. The process of aromatic amines biodegradation has been described.

Key words: azo dyes, aromatic amines, biodegradation, methanogenic sludges

БИОПРЕПАРАТ на основе углеводородоокисляющего штамма *Phyllobacterium myrsinacearum* DKS-1 для восстановления нефтезагрязненных **МОРСКИХ АКВАТОРИЙ**

На основе углеводородоокисляющего штамма *Phyllobacterium myrsinacearum* DKS-1, выделенного из шельфовых вод Северного Каспия, разработан биопрепарат «Phyloil» в жидкой и сухой форме на субстрате-носителе. Проведенные испытания биопрепарата показали эффективность его применения для очистки морской воды от нефтяных углеводородов, в том числе полициклических ароматических.

Введение

Возможность нефтяного загрязнения Каспийского моря в настоящее время приобретает особую остроту в связи с освоением углеводородных запасов в его северной части. При разработке углеводородных месторождений возникает вероятность возникновения аварийных разливов нефти, негативно влияющих на экосистемы моря. Нефтяные разливы относятся к числу наиболее сложных и динамичных явлений распределения примесей в море. Каждый разлив по-своему уникален и неповторим из-за бесконечного набора вариаций природных и антропогенных факторов в конкретном районе. Оценивая уникальность рассматриваемого бассейна и интенсификацию деятельности по поисково-разведочному и добычному бурению в российском секторе, необходима разработка способов ликвидации аварийных разливов нефти с целью минимизации последствий инцидентов, ведущих к нефтяному загрязнению компонентов окружающей среды.

Один из наиболее экологически безопасных путей решения этой проблемы – применение бактериальных препаратов, использующих углеводороды нефтепродуктов как источник

И.Ю. Куликова*,
кандидат
биологических наук,
доцент, докторант,
Астраханский
государственный
технический
университет

энергии и углерода. Наиболее эффективными являются биопрепараты на основе природных углеводородоокисляющих микроорганизмов, выделенных в конкретной климатической зоне, так как микробиота, несвойственная той или иной акватории, вносимая в виде биопрепаратов, может подавляться аборигенными микробными популяциями [1]. Преимущества применения природных микроорганизмов и их сообществ связаны с их устойчивостью к действию биотических факторов, адаптированностью к условиям среды непосредственного использования.

Целью настоящей работы являлась разработка биопрепарата на основе углеводородоокисляющих микроорганизмов Каспийского моря и изучение возможности его применения для восстановления нефтезагрязненных морских акваторий.

Материалы и методы исследования

Биопрепарат «Phyloil» представлен в жидкой и сухой формах и создан на основе углеводородоокисляющего штамма *Phyllobacterium myrsinacearum* DKS-1, выделенного в результате проведенных микробиологических мониторинговых исследований шельфовых вод Северного Каспия в районе разведки месторождений углеводородного сырья [2]. Штамм депонирован во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (коллекционный номер ВКПМ В-9079) и защищен патентом [3].

* Адрес для корреспонденции: kulikovairina@bk.ru

Получение жидкой формы биопрепарата включает получение концентрата суспензии штамма с последующим его разведением. Для получения посевного материала указанного штамма использовали жидкую питательную среду следующего состава (г/л): пептон – 10,0; сахароза – 10,0; KH_2PO_4 – 0,5; K_2HPO_4 – 0,5; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,3; pH до стерилизации – 7,4, стерилизовали при 1 ати (121°C) 30 мин.

Приготовленную жидкую среду разливали в качалочные колбы объемом 750 мл по 100 мл. Среду засеивали смывом с одного скошенного агара в пробирке и колбу помещали на качалку при 220 об/мин. с температурой $28-30^\circ\text{C}$ на 72 ч. с достижением титра $0,5-1,0 \times 10^9$ КОЕ/мл или около $1-2 \times 10^9$ КОЕ/мл за 96 ч. Посевной материал можно хранить в холодильнике до 1 месяца при температуре $4-6^\circ\text{C}$. Посевной материал вносили в биореакторы (биореактор вихревой БИОК-022, вместимостью 10 л, изготовитель ЗАО «Саяны»; биореакторы вместимостью 100 л из нержавеющей стали с мешалкой на магнитном приводе, теплообменной рубашкой, барбатером, изготовитель ОКБ ТБМ г. Кириши, Ленинградская область) и проводили глубинное культивирование в аэробных условиях при температуре $28-30^\circ\text{C}$ с постоянно работающей мешалкой при коэффициенте заполнения сосуда 0,8 на среде следующего состава (г/л): кукурузный экстракт – 10,0; сахароза – 10,0; KH_2PO_4 – 0,5; K_2HPO_4 – 0,5; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,3; pH 7,5. Полученный в биореакторах концентрат суспензии штамма разводили стерильной дистиллированной водой, в которую добавляли (г/л воды): концентрат бактериальной су-



пензии – 100,0; меласса – 20,0; K_2HPO_4 – 1,5; KH_2PO_4 – 1,5; MgSO_4 – 1,5; pH 7,5. Жидкую форму биопрепарата разливали в стерильные пластиковые бутылки или канистры емкостью от 1 до 10 л. Полученную жидкую форму биопрепарата выдерживали в течение 3-5 сут. при $20-25^\circ\text{C}$.

Сухая форма биопрепарата включает стерильный субстрат – носитель адсорбент вермикулитовый вспученный, в поры которого искусственно иммобилизован штамм *Phyllobacterium myrsinacearum*. Природные адсорбенты, применяемые в современных способах очистки, должны обладать высокой сорбционной емкостью. Природные алюмосиликатные адсорбенты, такие как вермикулит, перлит, цеолит и др. имеют низкую адсорбцию по отношению к нефтепродуктам, что требует модифицирования их поверхностно-структурных характеристик с целью придания им олеофильных свойств. Это достигается, например, путем термообработки алюмосиликатов. Вермикулит вспученный представляет собой сыпучий, пористый, зернистый материал чешуйчатого строения, получаемый в результате обжига природных гидратированных слюд. Обладает высокой огнестойкостью, малой плотностью, низкой теплопроводностью, химико-биологической инертностью при контакте с агрессивными средами, не смачивается расплавленным металлом, имеет высокие сорбционные свойства, экологически чистый, не токсичный, не подвержен гниению, препятствует распространению плесени, без запаха. Химический состав адсорбента вермикулитового (%):

SiO_2 – 34-36; Al_2O_3 – 6-18; MgO – 14-25; CaO – 1,2-2; K_2O – 3-5; Fe_2O_3 – 5,6-17; другие – 0,2-1,2; pH (H_2O) – 6,8-8.

Вермикулит вспученный высушивали при температуре $80-100^\circ\text{C}$, размалывали на молотковой мельнице до размеров 0,1–0,25 мм. Влажность субстрата носителя не должна превышать 15 %, а pH после суспендирования в воде должен составлять 7,2–7,4. Субстрат-носитель расфасовывали с наполнением 0,8 от объема в полиэтиленовые пакеты толщиной от 40 до 100 микрон размером 20 и 30 см по 150 и 400 г, пакеты запаивали и упаковывали в соответствующую тару для отправки на гамма-стерилизацию, где субстрат-носитель подвергали облучению гамма-лучами при дозе 1,0–2,0 Мегарад (10-20 килоГрей). Субстрат-носитель можно стерилизовать и термическим способом – 2 ч при 121°C . В этом случае в качестве упаковки используются мешки из крафт-бумаги размером 20-30 см. Концентрат бактериальной суспензии получали вышеописанным способом глубинным

культивированием на жидкой среде в ферментере.

Стерильный субстрат-носитель в пакетах инокулировали инъекцией смесью концентрата суспензии штамма, 15 % стерильного раствора мелассы и воды, взятых в соотношении 1:1:1. На каждые 150 г стерильного субстрата-носителя с влажностью 15 % использовали 50 мл жидкой смеси. Воду и раствор мелассы предварительно стерилизовали. Конечная влажность биопрепарата на носителе не должна превышать 25 %. Инъекцию производили стерильной иглой диаметром 0,5–0,7 см. Инокулированные пакеты перемешивали вручную или во вращающемся барабане – 30 об/мин. в течение 3-5 мин. Исходный титр инокулированного субстрата-носителя составляет 20×10^6 КОЕ/г. Осуществляли дополнительное поверхностное культивирование штамма на субстрате-носителе в течение 3-5 сут. при 18-20 °С. Благодаря тому, что пакеты герметично закрыты, в них поддерживается практически постоянная влажность.

Испытания опытной партии биопрепарата «Phyloil» проводили в модельных экосистемах с имитацией аварийного разлива нефти в море. Для этого были использованы 20-литровые сосуды, содержащие 15 литров морской воды, отобранной на лицензионном участке ООО «Лукойл-Нижневожскнефть» Северного Каспия, в которые вносили 1 % (по объему) сырой каспийской нефти (что соответствовало распределению нефти по поверхности воды 300 кг/км^2).

Первый контроль моделировал процесс естественного самоочищения за счет физико-химических процессов и деятельности аборигенной микробиоты воды. Для этого в сосуды с морской водой добавляли нефть без внесения биопрепарата.

Во втором контроле происходил процесс физико-химической адсорбции нефти. Для этого в сосуды с морской водой, загрязненной нефтью, вносили стерильный вермикулит в количестве 30 г/м^2 поверхности.

Для испытания действия различных форм биопрепарата их распыляли на поверхность нефтяной пленки в соответствующих модельных сосудах. Вносимая доза составляла для сухого биопрепарата на вермикулите 30 г/м^2 , жидкого – 300 мг/м^2 поверхности воды.

Экспериментальные системы выдерживали при естественном освещении и свободном газообмене в течение 15 сут.

Для испытания деструкционных способностей биопрепарата «Phyloil» определяли содержание в воде суммарных нефтяных углеводородов флуориметрическим мето-

Ключевые слова:

нефтяное
загрязнение,
углеводороды,
углеводородоокси-
ляющий штамм,
биопрепарат

дом, а также уровень полиароматических углеводородов [4].

Статистическую обработку полученных результатов проводили с помощью пакета статистического анализа компьютерных программ STATISTICA V 6.0, Microsoft Office 2003 для Windows.

Результаты и их обсуждение

На основе штамма *Phyllobacterium myrsinacearum* DKS-1 с использованием типового биотехнологического оборудования и материалов был разработан биопрепарат, названный нами «Phyloil» и предназначенный для ликвидации аварийных разливов нефти в море.

Опытная партия биопрепарата представлена в жидкой и сухой форме на субстрате-носителе (рис. 1).

Жидкая форма биопрепарата представляет собой жидкость от светло-розового до темно-бурого цвета, включающую биомассу штамма с числом клеток не менее 50×10^6 /мл и его метаболиты, образующиеся при куль-



Рис. 1. Биопрепарат «Phyloil» в жидкой и сухой форме.

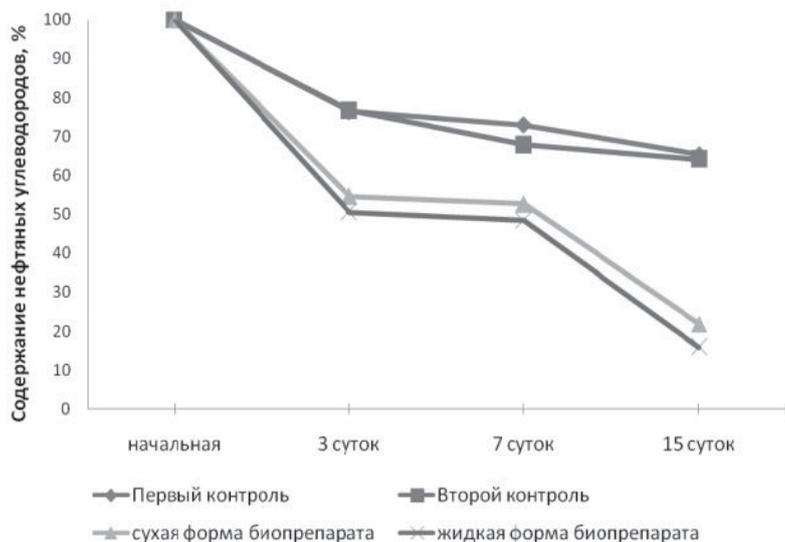


Рис. 2. Убыль нефтяных углеводов в морской воде при испытании биопрепарата «Phyloil», %.

тивировании, а также остатки питательной среды. Сухая форма биопрепарата включает стерильный субстрат – носитель алюмосиликатный адсорбент вермикулитовый вспученный, в поры которого искусственно иммобилизован штамм с числом клеток не менее 50×10^6 /мл и представляет собой сыпучую массу от светло-серого до темно-бурого цвета.

Структура вермикулита как носителя обеспечивает оптимальные условия для иммобилизации и жизнедеятельности штамма на пористой структуре. При этом значительно улучшаются условия аэрации, увеличивается площадь питания клеток, а также одновременно обеспечивается их минеральное питание. Кроме того, иммобилизация штамма на твердой поверхности предотвращает

взаимное ингибирование клеток продуктами их метаболизма.

В результате проведенных испытаний опытной партии биопрепарата «Phyloil» отмечено снижение содержания углеводов в морской воде во всех вариантах модельных экосистем (рис. 2).

Установлено, что использование вермикулита как адсорбента лишь на 1,2 % ускорило процесс естественного самоочищения морской воды от нефтяных углеводов.

При очистке жидким биопрепаратом убыль суммарных нефтяных углеводов составила около 84 %, что почти на 50 % превышает аналогичный показатель в сравнении с контролем, где разрушение нефтяных углеводов происходит в результате процесса естественного самоочищения.

При внесении сухого биопрепарата на поверхность воды он некоторое время не тонет, адсорбирует на себе нефтяную пленку, но не насыщается при этом водой. Через 3 сут. после нанесения биопрепарата на водную поверхность, загрязненную нефтью, вокруг частиц биопрепарата образовалась бактериальная пленка, что свидетельствует о том, что он является для микроорганизмов источником питания. Через 15 сут. на поверхности воды полностью отсутствовала радужная пленка.

Установлено, что очистка сухим биопрепаратом на вермикулите снижает содержание нефтяных углеводов почти на 42 % эффективнее, чем при использовании одного лишь адсорбента. Использование этой формы биопрепарата активизирует процесс естественного самоочищения морской воды от нефтяных углеводов почти на 43 %.

Уровень суммарного содержания полиарома-



Таблица 1

Убыль полиароматических углеводородов (ПАУ) через 15 сут. эксперимента, %

ПАУ	контроль I	контроль II с вермикулитом	жидкий биопрепарат	сухой биопрепарат на вермикулите
2-х ядерные				
Нафталин	63,3±0,29	69,7±0,21	97,6±0,22	98,3±0,27
2-метилнафталин	59,6±0,29	91,3±0,21	97,5±0,28	98,1±0,27
Бифенил	17,1±0,13	58,5±0,21	68,5±0,28	74,0±0,28
Аценафтилен	28,9±0,15	46,1±0,29	54,0±0,28	59,4±0,28
Аценафтен	11,8±0,22	26,2±0,21	71,0±0,28	40,8±0,30
Флуорен	13,3±0,21	52,6±0,29	55,6±0,28	55,1±0,27
3-х ядерные				
Фенантрин	26,0±0,21	27,6±0,22	37,3±0,21	49,1±0,27
Антрацен	22,4±0,21	38,4±0,21	47,2±0,29	42,3±0,21
4-х ядерные				
Флуорантен	26,9±0,34	52,0±0,21	60,0±0,28	59,4±0,28
пирен	27,8±0,21	55,9±0,25	57,5±0,28	71,8±0,23
Хризен	19,1±0,29	50,8±0,22	52,4±0,29	69,0±0,21
Бенз(а)антрацен	20,3±0,34	53,2±0,19	53,6±0,29	75,2±0,21
5-ти ядерные				
Бенз(а)пирен	7,3±0,21	15,7±0,22	56,0±0,28	35,6±0,22
Дибенз(а,h)антрацен	42,0±0,29	48,2±0,21	64,5±0,28	58,9±0,24
Сумма	41,5±0,28	62,8±0,30	75,2±0,27	76,9±0,24

тических углеводородов (ПАУ), являющихся наиболее токсичными компонентами нефти [5], в начале эксперимента составлял 260,2 мкг/л. Анализ суммарного и индивидуального состава ПАУ показал, что в ходе экспериментальных исследований произошло снижение их содержания (табл. 1).

Применение вермикулита как адсорбента интенсифицировало процесс естественного самоочищения от ПАУ почти на 21 %. При использовании разных форм биопрепарата «Phyloil» наблюдали более активный процесс дегградации ПАУ. Применение жидкого биопрепарата интенсифицировало процесс естественного самоочищения от полиароматических углеводородов на 34 %, сухого биопрепарата на вермикулите – на 35 %.

Установлено, что легче подвержены деструкции бициклические ароматические углеводороды нафталин и 2-метилнафталин как в контрольных вариантах, так и в модельных системах, где испытывалось действие разных форм биопрепарата. Это подтверждает мнение о том, что с увеличением числа колец в молекуле и молекулярной массы снижается доступность углеводородов для биодегградации [6].

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что биопрепарат «Phyloil» эффективно и сравнительно быстро осуществляет деструкцию нефтяных углеводородов, в том числе полициклических ароматических, являющихся наиболее токсичными компонентами нефти.

Известные биопрепараты, предназначенные для очистки окружающей среды от нефтяного загрязнения, имеют определенные недостатки. В основном, они представлены в сухой форме в виде биомассы микроорганизмов, обезвоженной с использованием лиофильной или термовакuumной сушки, что приводит к увеличению себестоимости препарата и снижению выживаемости клеток при сушке. Известен бактериальный препарат «Путидойл», недостатком которого является сложная технология его приготовления, которая предусматривает распылительную сушку живой культуры бактерий. Существуют публикации, указывающие на то, что в природных условиях этот препарат малоэффективен и он оказывает угнетающее воздействие на естественный микробный ценоз [7].

Биопрепараты «Путидойл», «Эколан», «Биоприн» (олеворин) способны окислять углеводороды только в пресной воде. Недостатком препарата «Нафтокс» [8] является то, что бактерии препарата утилизируют только нормальные парафины нефти (C₁₂–C₁₈), а это 10-20 % нефти, в состав которой входят углеводороды, более токсичные для живой природы. При применении биопрепарата «Экобел» скорость разрушения нефти достаточно низкая (при концентрации нефти в воде от 1 до 10 % убыль составляет 87 и 61,2 % за 60 сут. В состав большинства биопрепаратов («Деворойл», «Эконадин», «Микрозим», «Сойлекс» и др.) входят дополнительные добавки и различные биостимуляторы, что приводит не только к увеличению их себестоимости, но и к процессу эвтрофикации водоемов вследствие значительного увеличения биомассы микроорганизмов.

Достоинствами разработанного биопрепарата «Phyloil» являются не только его эффективность, но и отсутствие вышеуказанных недостатков, присущих известным биопрепаратам, что позволяет рекомендовать его для восстановления нефтезагрязненных морских акваторий.

Литература

1. Андреева И.С. Психротолерантные штаммы–нефтедеструкторы для биоремедиации почв и водной среды / И.С. Андреева, Е.К. Емельянова, С.Н. Загребельный, С.Е. Олькин, И.К. Резникова, В.Е. Репин // Биотехнология. 2006. № 1. С. 43 – 52
2. Куликова И.Ю. Микроорганизмы в процессе самоочищения шельфовых вод Север-

ного Каспия от нефтяного загрязнения: Автореф. дис. канд. биол. наук. Москва: МГУ. 2004. 24 с.

3. Пат. 2268934 РФ. Штамм *Phyllobacterium myrsinacearum* DKS-1 для деструкции нефтяных углеводородов солоноватоводных экосистем. /Держинская И.С., Куликова И.Ю., Сопрунова О.Б.// Заявлено 28.10.03. Опубликовано 27.01.06. Бюл. № 3.

4. Сборник методических указаний. Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды. М.: Информационно-издательский центр Минздрава России. 1997. 256 с.

5. Квасников Е.И. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах / Е.И. Квасников, Т.М. Ключникова. Киев.: Наукова. Думка, 1981. 131 с.

6. Foght J.M. Mineralization of [14C] hexadecane and [14C] phenantrene in crude oil: specificity among bacterial isolates / Foght J.M., Fedorak P.M., Westlake D.W.S. // Can. J. Microbiol. 1990. V. 36, N 3. P. 169-175

7. Новиков Ю.В. Исследования бактериального препарата «Путидойл», предложенного для очистки водоемов от нефти / Ю.В. Новиков, В.В. Комзолова // Водное хозяйство. 1992. № 2. С. 121 – 123

8. Пат. 2053206 РФ. Биопрепарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов/ Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт// Заявлено 29.09.1994. Опубликовано 27.01.1996



I.Yu. Kulikova

BIOAGENT BASED ON HYDROCARBON-OXIDIZING STRAIN *Phyllobacterium myrsinacearum* DKS-1 FOR OIL POLLUTED AREAS PURIFICATION

On the basis of hydrocarbon-oxidizing strain *Phyllobacterium myrsinacearum* DKS-1 isolated from shelf waters of the Caspian Sea, bioagent «Phyloil» has been developed both in liquid and dry forms on substrate

bearer. Bioagent tests has shown efficiency of its application for sea water purification from oil hydrocarbons including polycyclic aromatic hydrocarbons.

Key words: Oil pollution, hydrocarbons, hydrocarbon-oxidizing strain, bioagent



ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Проведено изучение вод из разных населенных пунктов Томской области: г. Томск, г. Новосибирск, г. Владивосток, вод природных (родниковых), а также минеральных вод, поступающих в продажу - методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) в процессе нагревания. Для всех образцов наблюдается увеличение размеров частиц дисперсной фазы с ростом температуры. Аналогичная тенденция прослеживается и в модельных системах на основе солей CaSO_4 и MgSO_4 . Высказано предположение, что в качестве дисперсной фазы выступают частицы «солей жесткости».

Введение

Природная вода имеет исключительное значение для существования биосферы и жизни человека. Хозяйственная деятельность, осуществляемая на водосборах и руслах рек, оказывает влияние на качество поверхностных вод, внося в водные объекты значительное количество органических и минеральных загрязнений. В России большая часть поверхностных и подземных вод источников уже подвержена значительному антропогенному загрязнению. Кроме того, неудовлетворительное состояние водопроводных сетей делает невозможной подготовку питьевой воды в полном соответствии с санитарно-гигиеническими нормами [1-4]. С этим связано появление нового продукта – питьевой воды, поступающей в продажу в емкостях, для производства которой используется вода родников и артезианских скважин. Опрос населения, использующего воду из централизованных систем водоснабжения, показал, что 42-86 % респондентов связывают неблагоприятные изменения своего здоровья с качеством питьевой воды [5, 6]. При питьевом водоснабжении и производстве различных видов продукции существен-

Л.В. Цыро*,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

Л.Н. Андреева,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН



ное значение имеет жесткость, которая вызывает ряд заболеваний и делает воду непригодной для хозяйственно-бытовых и производственных нужд.

В данной работе сделана попытка получить информацию по размерам частиц после их появления в воде при разных температурах в виде зачатков частиц, в дальнейшем укрупняющихся и выпадающих в осадок.

Материалы и методы исследования

В качестве метода исследования был использован метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), который имеет ряд преимуществ перед традиционными методами измерения субмикронных частиц в жидких средах [7, 8]: он информативен, обладает высокой точностью и экспрессностью, не вносит возмущений в иссле-

* Адрес для корреспонденции: tsyro@xf.tsu.ru

дуемый объект. В основе метода ФКС лежит идея нелинейного преобразования оптических спектров [9]. В работе [10] показано, что метод ФКС является одним из наиболее информативных методов для исследования динамики процессов осаждения, протекающих в водных системах при нагревании.

Броуновское движение дисперсных частиц или макромолекул в жидкости приводит к флуктуациям локальной концентрации частиц. Результатом этого являются локальные неоднородности показателя преломления и, соответственно, флуктуации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через такую среду [11].

Образец помещался в кварцевую кювету круглой формы объемом 4 мл. Эксперимент проводился на фотонном корреляционном спектрометре UNICOR-SP в режиме гомодинного детектирования: монохроматическое излучение He-Ne лазера (ЛГ-38, мощность излучения ~ 50 мВт, $\lambda = 632,8$ нм), проходя через кювету с образцом, рассеивалось частицами дисперсной фазы и фиксировалось фотодетектором, работающим в системе счета фотонов [12] (ФЭУ-136, $f_{\max} = 35$ МГц, уровень шума 10-40 имп/с), сигнал с которого поступал на многоканальный цифровой коррелятор PhotoCor-Sp, встроенный в один из разъемов материнской платы компьютера.

Оптимальные параметры эксперимента для водных сред, определенные эмпирическим путем: время выборки $26 \cdot 10^{-6}$ с; угол между лучом лазера, проходящим через кювету, и фотоприемным блоком – 90° .

С помощью программы «PhotoCor-Sp» осуществлялось наблюдение за процессом изменения и обработка результатов. Измерение заключалось в накоплении корреляционной

С.Я. Александрова,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

Ф.Г. Унгер,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета, Томский государственный университет

функции, имеющей вид экспоненты и являющейся спектром рассеянного света, разложенного в ряд Фурье. Коэффициент трансляционной диффузии связан со спектральной характеристикой, поэтому при обработке корреляционной функции можно получить средний размер частиц для данной дисперсной системы (формула Стокса-Эйнштейна), коэффициент диффузии, распределение частиц по размерам и т.д. [13].

Объектами исследования являлись пробы водопроводной воды из разных районов г. Томска, г. Новосибирска, г. Владивостока и населенных пунктов Томской области, а также некоторые природные воды и минеральная вода, поступающая в продажу. Кроме того, были получены результаты для водопроводной воды, прошедшей обработку через фильтры и очищенной методом замораживания. В работе была изучена тенденция изменения размеров частиц в этих пробах воды с ростом температуры. Температура исследуемого образца стабилизировалась с помощью термостата в течение 15 мин. Измерения проводились при комнатной температуре, 45, 70 и 90° .

Результаты и их обсуждение

Для всех образцов наблюдается увеличение средних размеров частиц дисперсной фазы с ростом температуры – об этом свидетельствуют данные, приведенные в *табл. 1, 2*. В случае некоторых проб водопроводной воды значения средних радиусов резко возрастают при нагревании (*табл. 1 – № 3, 4, 6, 8, 9*), для других образцов наблюдается плавный рост размеров частиц с температурой.

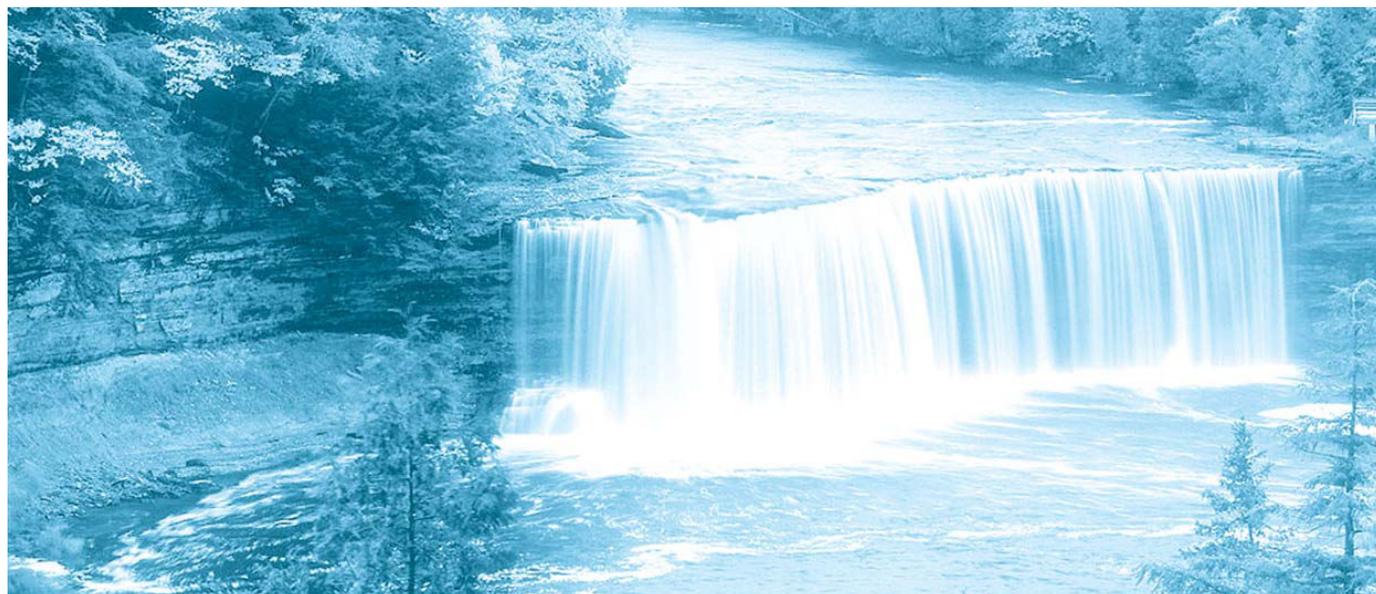


Таблица 1

Средние радиусы частиц в водопроводной воде г. Томска и населенных пунктов Томской области

№	Место отбора пробы	t, °	r, мкм	Время накопления, мин	№	Место отбора пробы	t, °	r, мкм	Время накопления, мин
	район Томск 1	21	0,02495±0.00249	180		Академгородок	22	не определен	180
		45	0.06583±	120			45	0,14810±	120
		70	0.08452±	60			70	0,15723±	120
		90	0.14726±	60			90	0,20411±	60
	район Черемошники	20	не определен	180		ул.А.Иванова	20	не определен	180
		45	0.14545±0.02040	90			45	0,18767±0,01254	90
		70	0.23093±0.03182	60			70	0,31221±0,02458	60
		90	0.31315±0.04293	60			90	0,50988±0,03258	60
	пл. Южная	20	0.01469±	180		Октябрьский район	20	не определен	180
		45	0.15076±	120			45	0,13548±	120
		70	0.18459±	120			70	0,34836±	60
		90	0.23167±	60			90	0,45963±	60
	с. Мельниково	22	0.03312±0.00645	120		п. Тегульдет	20	0,03089±	180
		45	0.06193±0.00766	60			45	0,13145±	120
		70	0.09506±0.01397	60			70	0,25380±	120
		90	0.10384±0.01637	60			90	0,32056±	120
	г. Колпашево	20	не определен	180		г. Северск	20	0,01011±	180
		45	0.057012±	120			45	0,028484±	120
		70	0.19625±	120			70	0,053446±	120
		90	0.315138±	120			90	0,117165±	120

В табл. 2 приведены данные по размерам частиц для некоторых проб водопроводной воды до и после очистки с помощью бытовых фильтров. Размер частиц оказался меньше в пробах воды, очищенных фильтрованием, т.к. при прохождении через фильтр вода очищается от примесей, поэтому количество частиц дисперсной фазы заметно сокращается, следовательно, уменьшается энергия взаимодействия между ними, что отражается на снижении значений радиусов частиц дисперсной фазы для проб, прошедших очистку. На результаты эксперимента оказывает влияние качество фильтров, а также воды (местонахождение источника, степень очистки на водозаборной станции, состояние водопроводных сетей и т.п.).

Кроме фильтрования был использован метод замораживания для очистки водопроводной воды. Для такой воды наблюдается аналогичная тенденция в изменении размеров частиц дисперсной фазы. При очистке воды методом замораживания частицы дисперсной фазы коагулируют в отдельную область

и выпадают из системы в виде осадка при размораживании [14, 15].

Для сравнения в табл. 2 представлены данные по размерам частиц для проб природной воды и минеральной воды, поступающей в продажу. Для родниковой и минеральной воды «Шира» наблюдались низкие значения радиусов и плавный рост их с температурой. Значения радиусов для этих двух образцов практически не отличались, что может свидетельствовать о степени очистки воды, поступающей в продажу.

В дистиллированной воде размеры частиц не определялись ни при одной температуре.

Проанализировав полученные результаты, можно предположить, что наличие частиц дисперсной фазы определенного размера и рост размеров этих частиц с температурой зависят от содержания в водных системах компонентов, обуславливающих жесткость воды. В пользу этого говорит факт снижения растворимости солей жесткости с ростом температуры, что приводит к образованию осадка – «накипи». Эксперимент, проведен-

Таблица 2

Средние радиусы частиц в водопроводной воде до и после очистки через фильтр и замораживанием, а также в природной и минеральной водах

Место отбора пробы	t, °	г, мкм	Время накопления, мин	Место отбора пробы	t, °	г, мкм	Время накопления, мин
г. Новосибирск, ул. Железнодорожная	20	0,04102±	180	г. Новосибирск, ул. Железнодорожная, фильтр «Родничок»	20	0,02105±	180
	45	0,07518±	120		45	0,05426±	180
	70	0,09121±	120		70	0,08689±	120
	90	0,14332±	120		90	0,11473±	120
г. Владивосток	21	0,090160,00802	180	г. Владивосток, фильтр «Аквафор»	20	0,07623±	180
	45	0,14018±	120		45	0,08876±	120
	70	0,21481±	120		70	0,12917±	120
	90	0,29021±	120		90	0,14722±	120
с. Подгорное	26	0,12044±0,01200	120	с. Подгорное, фильтр «Мелеста»	23	не определен	180
	45	0,19284±0,02427	60		45	0,10144±	180
	70	0,28504±0,02427	60		70	0,15054±	120
	90	0,39500±0,03074	30		90	0,18677±	120
Родниковая вода	22	не определен	180	г. Томск, Кировский район, очищенная замораживанием	25	не определен	160
	45	0,02942±0,00224	180		45	0,04355±0,00761	90
	70	0,05338±0,00315	60		70	0,08619±0,01127	60
	90	0,08431±0,00367	60		90	0,11328±0,01421	60
Минеральная вода «Шира»	25	не определен	160	Эссендуки № 4	23	не определен	180
	45	0,06200±0,00619	60		40	0,6211±0,0150	41
	70	0,09160±0,00712	60		60	0,6211±0,0150	32
	90	0,12664±0,01109	60		75	0,9372±0,0112	19

ный с помощью метода ФКС, показал, что с ростом температуры происходит укрупнение частиц дисперсной фазы, которые при длительном нагревании (кипячении) выпадают в осадок [16]. Для проверки этой гипотезы был изучен ряд модельных систем, представляющих собой растворы солей, обуславливающих жесткость воды, в дистиллированной воде (CaSO_4 , MgSO_4). Растворы были приготовлены исходя из рассчитанных значений жесткости (1,5; 3; 6; 10; 12 ммоль-экв./л). Для всех модельных систем наблюдалась аналогичная зависимость изменения размера частиц с ростом температуры, что и для других проб воды. В табл. 3 показаны результаты эксперимента для изученных модельных систем. В большинстве случаев при одной и той же температуре по мере повышения концентрации соли наблюдалось увеличение размеров частиц.

На основании изложенного можно предположить, что чем выше жесткость воды, тем более крупные частицы образуются в системе. Для растворов CaSO_4 с высокой концент-

рацией соли (6, 10, 12 ммоль-экв./л) при 90 °С не представлялось возможным определить размеры частиц, что связано с процессами осаждения в системе, т.к. растворимость соли при нагревании уменьшается.

Заключение

Проведенные эксперименты, связанные с нагревом различных вод, по определению размеров частиц дисперсной фазы свидетельствуют об увеличении среднего радиуса частиц в них. Аналогичная тенденция наблюдается и в модельных системах на основе солей CaSO_4 и MgSO_4 , которые, как известно, обуславливают постоянную жесткость воды. Увеличение размеров частиц с ростом температуры связано с понижением растворимости компонентов, обуславливающих «жесткость» воды, которые при длительном нагревании выпадают в осадок. Достаточно убедительное объяснение этих экспериментальных фактов, выходящих за

Таблица 3

Средние радиусы частиц в модельных системах – растворах CaSO₄ и MgSO₄

C _{CaSO₄} , ммоль-экв./л	t, °	г, мкм	Время накопления, мин	C _{MgSO₄} , ммоль-экв. К _T /л	t, °	г, мкм	Время накопления, мин
1,5	24	0,00767±0,00131	120	1,5	20	не определен	180
	45	0,04031±0,00783	100		45	0,00587±	160
	70	0,05879±0,01067	60		70	0,07091±	90
	90	0,94634±0,04057	60		90	0,31688±	60
3,0	24	0,01011±0,00157	180	3,0	21	0,00958±	120
	45	0,07030±0,00285	120		45	0,01946±	100
	70	0,11536±0,03664	120		70	0,11112±	90
	90	0,29670±0,07748	90		90	0,33786±	60
6,0	20	0,02143±0,00363	180	6,0	20	0,01957±	90
	45	0,07355±0,00419	150		45	0,05954±	90
	70	0,24691±0,02190	90		70	0,17667±	60
	90	не определен	60		90	0,31464±	60
10,0	22	0,01787±	140	10,0	20	0,01218±	90
	45	0,08144±	120		45	0,13346±	90
	70	0,26113±	90		70	0,25281±	60
	90	не определен	60		90	0,32450±	60
12,0	20	0,03498±0,00563	180	12,0	25	0,03380±0,00649	100
	45	0,11093±0,01623	120		45	0,15623±0,03364	90
	70	0,28524±0,03418	120		70	0,24328±0,03837	60
	90	не определен	120		90	0,36728±0,04937	60

рамки законов физической и коллоидной химии, может быть приведено через законы квантовой статистики. Среда воды представляет ячейки фазового пространства бозонов, молекулы которых даже при термической диссоциации распадаются на бозоны (ионы гидроксидов и протоны), не покидающих это фазовое пространство. Если в этой среде имеются бозоны, диссоциирующие на радикалы, то возникающие фермионы (продукты диссоциации) обязаны покинуть это фазовое пространство и образовать свои ячейки, в которых может накапливаться сколько угодно фермионов с различными наборами квантовых чисел. Так происходит укрупнение фазового пространства фермионов, вплоть до размеров частиц, выпадающих в осадок (во всяком случае не находящихся в среде бозонов воды). Если в такой ячейке фермионов появляется пара совершенно одинакового химического состава с антипараллельным направлением спина (заметим, их набор квантовых чисел отличается), происходит образование димера этих радикалов, уже

представляющего собой бозон, который обязан покинуть эту ячейку фазового пространства фермионов. Равновесие диссоциации–рекомбинации зависит от температуры, и при более высоких температурах этот процесс сдвигается в сторону более частого образования частиц, выпадающих в осадок (за пределы фазового пространства бозонов), поэтому обратная рекомбинация из-за недоступности частиц, выпавших в осадок, менее вероятна.

Таким образом, следует ожидать, что масса частиц, выпадающих в осадок в виде «солей жесткости», представляет собой концентрат молекул, содержащих неспаренные электроны, то есть свободные радикалы, которые могут быть зарегистрированы методом электронного спинового резонанса, что подтверждается экспериментом [17]. Если говорить о последствиях наличия димеров таких соединений в воде и характеризовать так называемые «антиоксиданты», на самом деле представляющих собой ингибиторы радикальных реакций в организмах живых

сущест, как очень полезные вещества, то эти димеры представляют собой «оксиданты» (промоторы радикальных реакций), несомненно очень вредные для живых организмов.

Литература

1. Таубе П.Р. Химия и микробиология воды / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. М.: Высшая школа, 1985. 324 с.
2. Шпагина А.Н. Стоимостная оценка водных ресурсов как национального богатства России / А.Н. Шпагина, Н.В. Куприянов, М.П. Даньков // Водное хозяйство России. 2001. Т. 39. Вып. 3. с. 25-34.
3. Никаноров А.М. Гидрохимия. Учебное пособие / А.М. Никаноров, Е.В. Посохов. Ленинград: Гидрометеоздат, 1985. 233 с.
4. Откуда водичка? // Химия в России. 2000. Вып. 4. с. 13.
5. Москаленко А.П. Экономические аспекты реализации политики коммерческого обеспечения населения кондиционной питьевой воды / А.П. Москаленко, С.А. Москаленко // Водное хозяйство России. 2001. Т. 3. Вып. 2. с. 123-127.
6. Ткачев Б.П. Проблемы охраны водных ресурсов г. Ишина // Водное хозяйство России. 2001. Т. 3. Вып. 5. с. 45-57.
7. Бенуэл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985. 384 с.
8. Анисимов М.А. Измерение размеров субмикронных частиц в малопрозрачных сильнопоглощающих средах методом фотонной корреляционной спектроскопии / М.А. Анисимов, И.А. Дмитриева, И.К. Юдин // Прикладная спектроскопия. 1988. Т. 49. вып. 1. с. 144-146.
9. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. М: Мир, 1978. 365 с.

Ключевые слова:

вода,
фотонная
корреляционная
спектроскопия,
размер частиц

10. Тихонова М.В. Возможности и преимущества метода фотонной корреляционной спектроскопии для изучения процессов осаждения в водных системах / М.В. Тихонова, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Ф.Г. Унгер // Перспективные материалы. 2007. № 4. С. 92-98.
11. Слоним И.Я. Определение размера частиц по светорассеянию // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. вып. 1. с. 98-108.
12. Перцов А.И. Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение / А.И. Перцов, А.М. Писаревский. М.: Атомиздат, 1971. 254 с.
13. Multifunctional Correlator UNICOR – SP. User's Manual. – 41 с. (информацию о приборе и методе можно посмотреть на веб-сайте: www.photocor.ru)
14. Лаврик Н.Л. Исследование эффективности очистки воды от частиц дисперсной фазы методом полного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Вып. 9. с. 727-730.
15. Лаврик Н.Л. Возможность очистки воды от растворимых примесей CaCO₃ с помощью метода перекристаллизации // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Вып. 11. с. 863-867.
16. Унгер Ф.Г. Особенности природных водных систем и их осадков / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Л.В. Цыро // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Российской научно-практической конференции, 2004, Томск: ТГУ, 2004. С. 119-120.
17. Унгер Ф.Г. О спиновой природе процесса образования и осаждения частиц в водных системах / Ф.Г. Унгер, Л.В. Цыро, М.В. Тихонова, С.Я. Александрова, Д.А. Афанасьев, А.Ф. Унгер, Л.Н. Андреева // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 77-81.



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

WATER DISPERSE SYSTEM INVESTIGATION BY PHOTONIC CORRELATION SPECTROSCOPY

There has been made analysis of different waters in Tomsk Region (Tomsk, Novosibirsk and Vladivostok towns). Natural and mineral water has been analyzed by photonic correlation spectroscopy

during their heating. For all samples particle upsizing takes place while temperature increases. The tendency is the same in model systems based on CaSO₄ and MgSO₄ salts. «Hardness salts»

were suggested to act as dispersed phase.

Key words: water, photonic correlation spectroscopy, size of particles



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ион-молекулярной буферности В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ в равновесии с минеральной фазой **ГИББСИТ**

Авторами предложен новый теоретический подход для оценки ион-молекулярной буферной емкости (β_X) в кислотных природных водах в равновесии с минералом гиббсит. Данный подход учитывает оценку β_H и β_{Al} , принимая во внимание доминирование буферности Al. Изучено влияние различных факторов (температуры, pH и концентраций главных компонентов в природных водах) на буферные характеристики исследуемых двухфазных систем.

Введение

В естественных условиях состав вод регулируется природными процессами, которые поддерживают химическое равновесие между поступающими элементами и выходящими из системы. Сложность состава природных вод (ПВ), содержащих минеральные фазы и большой набор химических соединений обуславливают возможность одновременного протекания различных химических реакций, а также способность твердых фаз минералов поддерживать сравнительно постоянным состав водного раствора. Свойство гетерогенной системы противостоять изменению ее состава, т.е. поддерживать химическое постоянство при воздействии потоков различных веществ природного или антропогенного характера, называют буферностью. В реальных условиях буферность природных гетерогенных водных систем выражается в том, что при потреблении какого-либо элемента из раствора происходит частичное растворение твердых фаз, и состав раствора восстанавливается. Если в ПВ извне попадает излишнее количество каких-либо соединений, то твердые фазы минералов связывают эти вещества, вновь поддерживая постоянство состава. Следовательно, естественная буферность природных систем обусловлена большим количеством одновременно протекающих

И. Повар*,

доктор химических наук, заведующий лабораторией, Институт химии АН Республики Молдова

В. Русу,

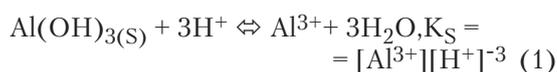
доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт химии АН Республики Молдова



химических реакций между водным раствором и твердыми частицами минералов. Одними из основных физико-химических факторов, определяющих устойчивость водных систем в изменяющихся условиях природной среды или при антропогенной деятельности, являются: (1) химический состав и физико-химические свойства объектов окружающей среды; (2) буферность вод и минералов; (3) их кислотно-восстановительная функция. Таким образом, ПВ в равновесии с минеральными фазами не только геохимически аккумулируют компоненты загрязнений, но и выступают как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов и соединений и обладающий способностью снижать негативное влияние загрязняющих веществ на растительные и животные организмы. ПВ характеризуются понятием ион-молекулярной буферности, что аналогично понятию кислотно-основной

* Адрес для корреспонденции: ipovar@yahoo.ca

буферности. Другим и словами, ПВ забуферены не только по отношению к концентрации иона водорода, но и по отношению к концентрациям других растворенных компонентов ПВ. Процессы растворения и ионного обмена, комплексообразования, а также биологической активности являются ион-молекулярными буферными системами. Многие малорастворимые компоненты природных водных систем, такие как минералы, глины и магматические породы, вносят значительный вклад в буферность данных систем по отношению к рН и другим рХ (где Х – любой ион, $pX = -\log[X]$). Таким образом, понятие буферной емкости (или буферной интенсивности) может быть расширено и использовано для предсказания устойчивости водных систем по отношению к любым другим ионам либо нейтральным (молекулярным) соединениям. Буферность гетерогенных систем минерал – насыщенный раствор зависит от химического состава водного раствора, а также от состава и свойств минеральных фаз. Поскольку алюминий содержится во многих минералах и породах, он присутствует практически во всех поверхностных водах. Средняя концентрация алюминия в речных водах равна $8,9 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹ с диапазоном от $3,7 \cdot 10^{-7}$ до $9,3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ [1]. При повышении кислотности вод (еще до критического порога выживания водной биоты, например, для моллюсков таким порогом является рН 6,0 для окуней – рН 4,5) в ней быстро нарастает содержание алюминия за счет взаимодействия гидроксида алюминия природных пород с кислотой:



В уравнении (1) через K_S обозначена константа равновесия (произведение растворимости).

Даже небольшая концентрация ионов алюминия смертельна для рыб. В то же время фосфаты, обеспечивающие развитие фитопланктона и другой водной растительности, соединяясь с алюминием, становятся недоступными этим организмам.

Несмотря на то, что понятие буферной емкости по отношению ко всем компонентам твердой фазы имеет очевидное значение для оценки устойчивости состава ПВ в присутствии минеральных фаз, в настоящее время существует ограниченное число работ, посвященных данному вопросу [2-8]. В литературе изложены определенные попытки теоретического обоснования буферного действия гетерогенных систем по отношению к иону водорода в качестве основной переменной

Ключевые слова:

буферная емкость,
гиббсит,
природные воды

(*master variable*). К примеру, авторы [2] вывели уравнение буферной емкости по протону на основании классической системы уравнений материального баланса и электронейтральности. Последние уравнения по своей сущности не позволяют получить общее выражение β_i^S для широкого круга рассматриваемых гетерогенных систем. К тому же, авторами [2] при выводе математических выражений сделан ряд ограничивающих допущений.

Материалы и методы исследования

В настоящей работе в качестве критерия для количественной оценки интенсивности буферного действия исследуемых многокомпонентных гетерогенных систем использована выведенная нами величина буферной емкости β_i^S (индекс S указывает на присутствие твердой фазы), которая может быть определена как частная производная:

$$\beta_i^S = \left(\frac{\partial C_i^0}{\partial \ln[i]} \right)_{C_j^0 (j \neq i)} \quad (2)$$

где C_i^0 и $[i]$ – соответственно, начальная концентрация в гетерогенной смеси и равновесная концентрация в растворе компонента i твердой фазы; подстрочный индекс C_j^0 показывает, что начальные концентрации остальных компонентов в смеси остаются постоянными.

Помимо процесса растворения гиббсита (1), рассмотрим набор возможных равновесий в системе «минеральная фаза – натуральная вода», представленный в *табл. 1*.

Условия материального баланса в данной системе могут быть сформулированы на основе метода остаточных концентраций (уравнения 3-9) [6, 7, 9]. Для удобства записи заряды частиц были опущены. Величины C_i^0 и C_i^r в уравнениях (3)–(8) представляют собой, соответственно, аналитические и остаточные концентрации компонента i в рассматриваемой гетерогенной системе [6]. В уравнении (9) через C_H^0 обозначен избыток ионов H^+ по отношению к гидроксил-ионам в двухфазной смеси $C_H^0 = -C_{\text{OH}}^0$ [6]. Ниже представлен вывод уравнений для определения величины буферной емкости β_i^S .

$$C_{Al}^0 = C_{Al}^r + \Delta C_{Al} = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i[Al_i(\text{OH})_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + [AlSO_4] + [Al(\text{SO}_4)_2] + [AlOrg] + [AlHOrg] + [AlH_2PO_4] + \Delta C_{Al} \quad (3)$$

$$C_F^0 = [F] + [HF] + \sum_{j=1} j[AlF_j] \quad (4)$$

$$C_{SO_4}^0 = [SO_4] + [AlSO_4] + 2[Al(\text{SO}_4)_2] \quad (5)$$

Таблица 1

Константы равновесия и значения энтальпий ΔH [2]

Уравнения реакций	logK	ΔH , кал·моль ⁻¹	Символ
$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	-4,99	11900	K_1
$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10,00	22000	K_2
$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23,00	44060	K_4
$Al(OH)_3(S) + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	9,35	-22800	K_S
$Al^{3+} + F^- = AlF^{2+}$	7,02	1100	K_{f1}
$Al^{3+} + 2F^- = AlF_2^+$	12,76	2000	K_{f2}
$Al^{3+} + 3F^- = AlF_3$	17,03	2500	K_{f3}
$Al^{3+} + 4F^- = AlF_4^-$	19,73	2200	K_{f4}
$Al^{3+} + 5F^- = AlF_5^{2-}$	20,92	1800	K_{f5}
$Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	3,01	2150	K_{S1}
$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} = Al(SO_4)_2^-$	4,90	2840	K_{S2}
$Al^{3+} + Org^{3-} = AlOrg$	8,39	-1	K_{O1}
$Al^{3+} + H^+ + Org^{3-} = AlHOrg^+$	13,09	-	K_{O2}
$Org^{3-} + H^+ = HOrg^{2-}$	6,83	-	K_{g1}
$Org^{3-} + 2H^+ = H_2Org^-$	12,73	-	K_{g2}
$Org^{3-} + 3H^+ = H_3Org$	14,49	-	K_{g3}
$H^+ + F^- = HF$	3,17	3460	K_{HF}
$H_2O = H^+ + OH^-$	-14,00	13340	K_W
$2Al^{3+} + 2H_2O = Al_2(OH)_4^{2+} + 2H^+$	-6,3	-	K_{P1}
$3Al^{3+} + 4H_2O = Al_3(OH)_5^{3+} + 4H^+$	-12,1	-	K_{P2}
$Al^{3+} + H_2PO_4^- = AlH_2PO_4^{2+}$	3,1	-	K_{PO_4}
$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	12,0	-	$K_{PO_4,1}$
$PO_4^{3-} + 2H^+ = H_2PO_4^-$	19,21	-	$K_{PO_4,2}$
$PO_4^{3-} + 3H^+ = H_3PO_4$	21,36	-	$K_{PO_4,3}$
$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	10,33	3617	K_{C1}
$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3$	16,68	5864	K_{C2}

¹ Примечание: знак «-» указывает на отсутствие экспериментальных данных.

$$C_{Org}^0 = \sum_{m=0} [H_m Org] + [AlH Org] + [Al Org] \quad (6)$$

$$C_{CO_3}^0 = [CO_3] + [HCO_3] + [H_2CO_3] \quad (7)$$

$$C_{PO_4}^0 = \sum_{i=0} [H_i PO_4] + [AlH_2 PO_4] \quad (8)$$

$$C_H^0 = C_H^r + \Delta C_H = [H] - [OH] - \sum_{i=1}^j j [Al_i(OH)_j] + [AlH Org] + 2[AlH_2 PO_4] + [HF] + \sum_{m=1} m [H_m Org] + \Delta C_H + [HCO_3] + 2[H_2CO_3] + \sum_{i=1} l [H_i PO_4] \quad (9)$$

Вывод выражения буферной емкости по отношению к протону:

$$\beta_H^S = \left(\frac{\partial C_H^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_j^0} = \tilde{h} + 3\tilde{i} + \frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]} + \frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]} + \left([AlH Org] + \sum_{m=1} m [H_m Org] \right) \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + \left(2[AlH_2 PO_4] + \sum_{i=1} l [H_i PO_4] \right) \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} + [HF] \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + \left([HCO_3] + 2[H_2CO_3] \right) \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]} \quad (10)$$

Где:

$$\tilde{h} = [H] + [OH] + \sum_{i=1}^j \sum_{j=1}^2 j^2 [Al_i(OH)_j] + [AlH Org] + 4[AlH_2 PO_4] + [HF] + \sum_{m=1} m^2 [H_m Org] + [HCO_3] + 4[H_2CO_3] + \sum_{i=1} l^2 [H_i PO_4] \quad (11)$$

$$\tilde{i} = - \sum_{i=1}^j \sum_{j=1}^2 ij [Al_i(OH)_j] + [AlH Org] + 2[AlH_2 PO_4] \quad (12)$$

При выводе уравнения (10) учитывались следующие соотношения:

$$\frac{\partial [H]}{\partial \ln[H]} = [H] \frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[H]} = [H],$$

$$\frac{\partial [OH]}{\partial \ln[H]} = [OH] \frac{\partial \ln(K_W [H]^{-1})}{\partial \ln[H]} = -[OH],$$

$$\frac{\partial \ln[Al]}{\partial \ln[H]} = \frac{\partial \ln(K_S [H]^3)}{\partial \ln[H]} = 3,$$

поскольку $\frac{\partial \ln K_S}{\partial \ln[H]} = 0$.

Дифференцирование уравнений (4) – (8) по $\ln[H]$, для определения частных производных



$$\frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} \text{ и } \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]} : \left(\frac{\partial C_F^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_H^0, C_{Al}^0} = 0 =$$

$$= \left([F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j] \right) \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + [HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j]$$

откуда

$$\frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} = - \frac{[HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j]}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial C_{SO_4}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_{Al}^0} = 0 = ([SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]) \frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} +$$

$$+ 3([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2]),$$

$$\frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} = - \frac{3([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial C_{Org}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_{Al}^0, C_H^0} = 0 = C_{Org}^0 \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + \sum_{m=1} m [H_m Org] + [AlH Org] +$$

$$+ 3([AlOrg] + [AlH Org]),$$

$$\frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} = - \frac{\sum_{m=1} m [H_m Org] + 3[AlOrg] + 4[AlH Org]}{C_{Org}^0} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial C_{CO_3}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_H^0} = 0 = [HCO_3] + 2[H_2CO_3] + C_{CO_3}^0 \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]},$$

$$\frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]} = - \frac{[HCO_3] + 2[H_2CO_3]}{C_{CO_3}^0} \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial C_{PO_4}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_{Al}^0, C_H^0} = 0 = C_{PO_4}^0 \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} + \sum_{l=1} l [H_l PO_4] +$$

$$+ 2[AlH_2 PO_4] + 3[AlH_2 PO_4],$$

$$\frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} = - \frac{\sum_{l=1} l [H_l PO_4] + 5[AlH_2 PO_4]}{C_{PO_4}^0} \quad (17)$$

Преобразование уравнения (3) и определение частной производной

$$\frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]}$$

в уравнении (10):

$$C_{Al}^0 = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i [Al_i(OH)_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + \sum_{k=1} [Al(SO_4)_k] + \\ + [AlHOrg] + [AlOrg] + [AlH_2PO_4] - \frac{1}{3} \Delta C_H \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial C_{Al}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_j^0} = 0 = 3\tilde{m} + \tilde{i} + \sum_{j=1} j [AlF_j] \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + ([SO_4] + [AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2]) \frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} + \\ + ([AlOrg] + [AlHOrg]) \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + [AlH_2PO_4] \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} - \frac{1}{3} \frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]}, \quad (19)$$

где через \tilde{m} обозначено выражение:

$$\tilde{m} = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i^2 [Al_i(OH)_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + [AlSO_4] + [Al(SO_4)_2] \\ + [AlOrg] + [AlHOrg] + [AlH_2PO_4] \quad (20)$$

В отсутствие полиядерных комплексов, т.е. $i=1$, величина \tilde{m} совпадает с аналитической концентрацией алюминия в водном растворе. Из соотношения (19) получаем:

$$\frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]} = 9\tilde{m} + 3\tilde{i} + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j] \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + 3([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2]) \frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} + \\ + 3([AlOrg] + [AlHOrg]) \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + 3[AlH_2PO_4] \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} \quad (21)$$

Подставляя уравнение (21) в выражение (10), с учетом производных (13)-(17), окончательно получаем:

$$\beta_H^S = \tilde{h} + 6\tilde{i} + 9\tilde{m} - \frac{\left(\sum_{l=1} l [H_lPO_4] + 5[AlH_2PO_4] \right)^2}{C_{PO_4}^0} - \frac{([HCO_3] + 2[H_2CO_3])^2}{C_{CO_3}^0} - \\ - \frac{\left(\sum_{m=1} m [H_mOrg] + 3[AlOrg] + 4[AlHOrg] \right)^2}{C_{Org}^0} - \frac{9([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])^2}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]} - \frac{\left([HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j] \right)^2}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (22)$$

Аналогичным образом можно доказать, что для буферной емкости по отношению к алюминию справедливо выражение:

$$\beta_{Al}^S \equiv \left(\frac{\partial C_{Al}^0}{\partial \ln[Al]} \right)_{C_j^0} = \frac{1}{9} \tilde{h} + \frac{2}{3} \tilde{i} + \tilde{m} - \frac{\left(\frac{1}{3} \sum_{l=1} l [H_lPO_4] + \frac{5}{3} [AlH_2PO_4] \right)^2}{C_{PO_4}^0} - \frac{([HCO_3] + 2[H_2CO_3])^2}{9C_{CO_3}^0} - \\ - \frac{\left(\frac{1}{3} \sum_{m=1} m [H_mOrg] + [AlOrg] + \frac{4}{3} [AlHOrg] \right)^2}{C_{Org}^0} - \frac{([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])^2}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]} - \frac{\left(\frac{1}{3} [HF] + \sum_{j=1} j [AlF_j] \right)^2}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (23)$$

ется вывод выражения буферной емкости по отношению к протону (детальная методика вывода аналогичного выражения для малорастворимой соли состава $M_m A_n(S)$ представлена в работе [6]. Для определения частных производных

$$\frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} \text{ и } \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]}$$

уравнения (4)–(8) были продифференцированы по $\ln[H]$ (уравнения 13-17), учитывая, что соответствующие аналитические концентрации компонентов i в рассматриваемой гетерогенной системе не зависят от pH. С учетом стехиометрического состава твердой фазы:

$$3\Delta C_{Al} = \Delta C_{OH} = -\Delta C_H,$$

уравнение (3) было преобразовано в виде уравнения (18) и, после дифференцирования по $\ln[H]$, определяется частная производная

$$\frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]}$$

в уравнении (10). После преобразования уравнения (19), получаем окончательные выражения для буферной емкости β_H^S , уравнения (22) и (23).

Сравнивая уравнения (22) и (23), обнаруживаем следующее взаимоотношение между буферными емкостями гетерогенных систем «насыщенный водный раствор-гипсит $Al(OH)_3(S)$ »:

$$\beta_H^S = 9\beta_{Al}^S \quad (24)$$

В случае образования малорастворимого гидроксида состава $M(OH)_n(S)$ соотношение (24) можно обобщить [6, 9]:

$$\beta_H^S = n^2 \beta_M^S \quad (25)$$

Таким образом, исследуемая система, содержащая твердую фазу гипсит, проявляет буферные свойства по отношению к обоим его компонентам, причем, как следует из уравнений (24) и (25), буферные емкости взаимно пропорциональны. Уравнения (22) и (23) позволяют оценить буферное действие гетерогенной системы по отношению к компонентам твердой фазы на основе констант равновесия, представленных в табл. 1. Отметим, что полученные соотношения справедливы только в присутствии твердой фазы. Область устойчивости последней определяется на основе термодинамического анализа равновесий в исследуемых системах [6, 7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 представлены результаты расчетов буферной емкости β_H^S как функции (pH) для различных составов гетерогенной смеси. Очевидно, что с увеличением общей концентрации C_{Al}^0 (рис. 1) увеличивается область буферного действия вследствие расширения диапазона pH термодинамической устойчивости твердой фазы. На рис. 2 представлены кривые буферных емкостей отдельных компонентов гетерогенной смеси, рассчитанных по уравнениям:

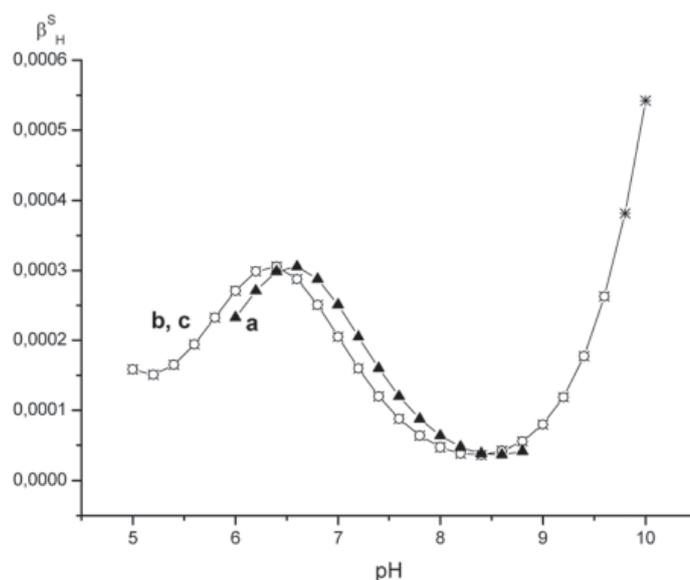


Рис. 1. Кривые зависимости буферной емкости β_H^S от pH для системы насыщенный водный раствор – гипсит. Концентрации (моль/дм³): C_{Org}^0 , $C_{PO_4}^0$, $C_{SO_4}^0=1 \cdot 10^{-4}$, $C_F^0=5 \cdot 10^{-6}$, $C_{CO_3}^0=1 \cdot 10^{-3}$, C_{Al}^0 : а $1 \cdot 10^{-3}$, б $1 \cdot 10^{-4}$, в $1 \cdot 10^{-5}$.

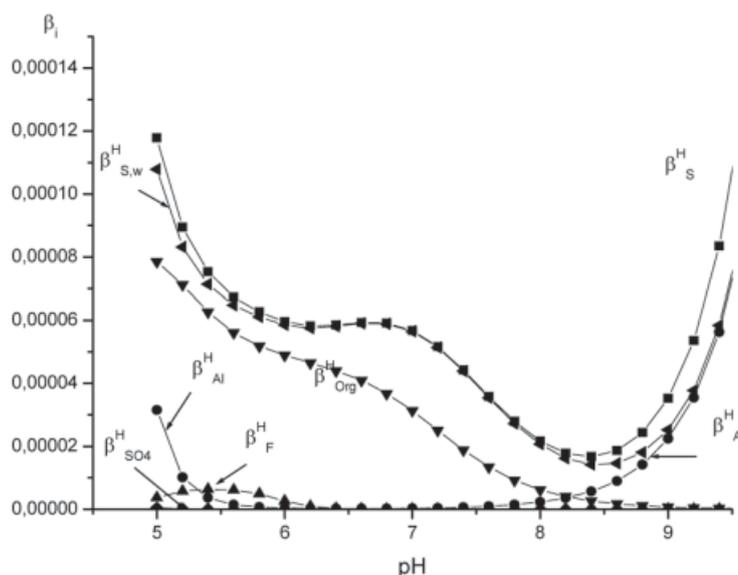


Рис. 2. Вклад отдельных компонентов гетерогенной смеси β_i (состав приведен в тексте) в общую буферную емкость β_H^S . Величина $\beta_{H,WS}$ обозначает буферную емкость β_H^S без учета вклада $[H^+]$ и $[OH^-]$.

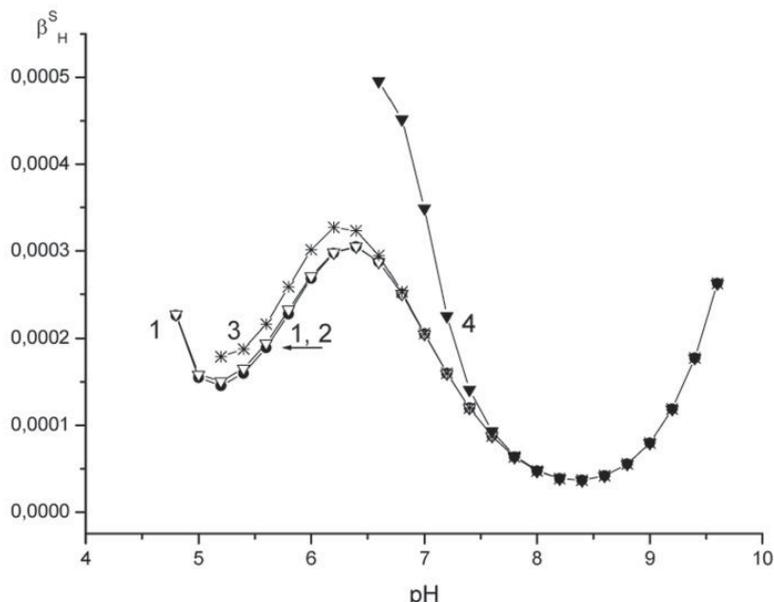


Рис. 3. Кривые зависимости буферной емкости β_H^S от рН для системы насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм³): $C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}, C_F^0$: 1 – $5 \cdot 10^{-7}$, 2 – $5 \cdot 10^{-6}$, 3 – $5 \cdot 10^{-5}$, 4 – $5 \cdot 10^{-4}$.

$$\beta_H^{Al} = \tilde{h}_{Al} + 6\tilde{i}_{Al} + 9\tilde{m}_{Al} \quad (26)$$

где

$$\tilde{h}_{Al} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} j^2 [Al_i(OH)_j], \quad \tilde{i}_{Al} = -\sum_{i=1} \sum_{j=1} ij [Al_i(OH)_j]$$

$$\text{и} \quad \tilde{m}_{Al} = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i^2 [Al_i(OH)_j]$$

$$\beta_H^F = \tilde{h}_F + 9\tilde{m}_F - \frac{\left([HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j] \right)^2}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (27)$$

$$\text{где} \quad \tilde{h}_F = [HF] \quad \text{и} \quad \tilde{m}_F = \sum_{j=1} [AlF_j].$$

$$\beta_H^{Org} = \tilde{h}_{Org} + 6\tilde{i}_{Org} + 9\tilde{m}_{Org} - \frac{\left(\sum_{m=1} m [H_m Org] + 3[AlOrg] + 4[AlHOrg] \right)^2}{C_{Org}^0} \quad (28)$$

Здесь

$$\tilde{h}_{Org} = \sum_{m=1} m^2 [H_m Org] + [AlHOrg], \quad \tilde{i}_{Org} = [AlHOrg],$$

$$\text{и} \quad \tilde{m}_{Org} = [AlOrg] + [AlHOrg].$$

$$\beta_H^{SO_4} = 9\tilde{m}_{SO_4} - \frac{9([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])^2}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]}$$

$$\tilde{m}_{SO_4} = [AlSO_4] + [Al(SO_4)_2] \quad (29)$$

Для расчетов использовали следующий состав гетерогенной смеси: $C_{Al}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $C_{Org}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{PO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и $C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Отметим, что влиянием ионов водорода H^+ в исследуемом интервале рН можно пренебречь, а ионы OH^- оказывают воздействие на величину β_H^S лишь при рН > 8,5.

Ионы алюминия и его гидроксокомплексы имеют значительный вклад в кислых растворах до рН 5,5 и при рН > 8 вследствие преобладания устойчивого анионного гидроксокомплекса $Al(OH)_4^-$.

Величина β_H^F имеет определенный вклад в интервале рН от 5 до 6, а величиной $\beta_H^{SO_4}$ можно пренебречь во всей области значений рН. Весьма весомый вклад в значение общей буферной емкости β_H^S имеет величина β_H^{Org} вплоть до рН 8. При концентрации фторида $C_F^0 > 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ величина β_H^S резко возрастает в области значений рН растворения-образования гиббсита с одновременным сужением общего диапазона рН буферного действия (рис. 3). Как видно из рис. 4, такой же эффект наблюдается при увеличении C_{Org}^0 , причем буферная емкость может возрастать в данном случае в несколько раз.

На рис. 5 представлены зависимости $\beta_H^S(\text{pH})$ для различных концентраций карбонат-иона. Для учета вклада равновесий с участием карбонат-иона в общую буферную емкость β_H^S рассчитаем отдельно величину $\beta_H^{CO_3}$. В этом случае выражение для \tilde{h} (11) значительно упрощается

$$\tilde{h}_{CO_3} = [H] + [OH] + [HCO_3] + 4[H_2CO_3] \quad (30)$$

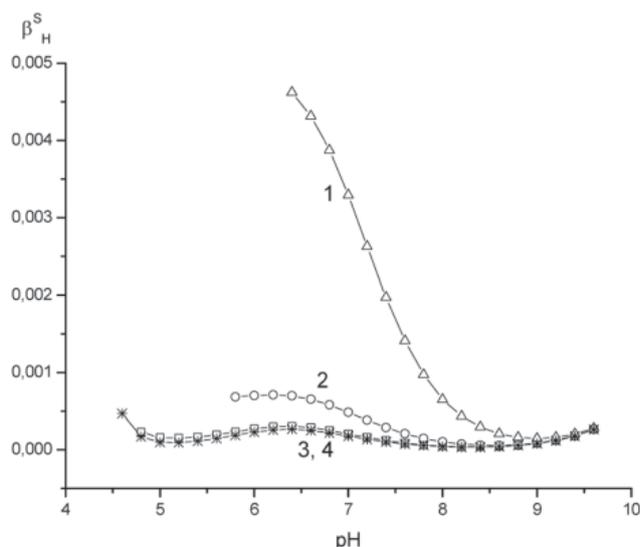


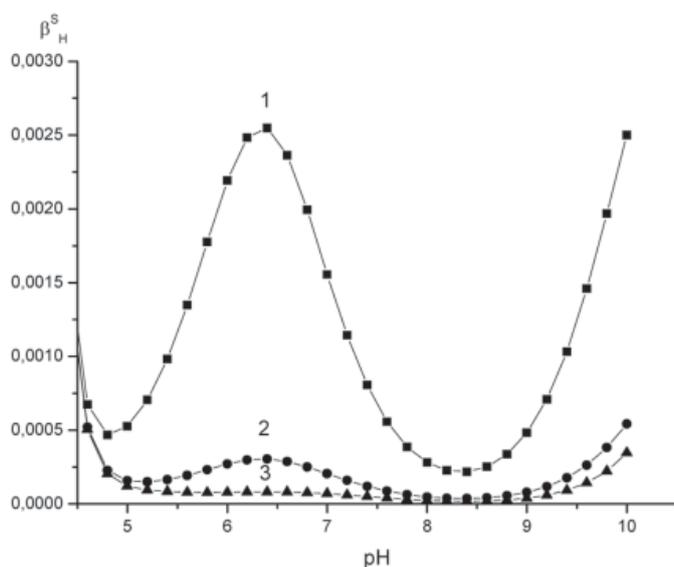
Рис. 4. Кривые зависимости буферной емкости β_H^S от рН для системы насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм³): $C_{Al}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}, C_{Org}^0$: 1 – $1 \cdot 10^{-2}$, 2 – $1 \cdot 10^{-3}$, 3 – $1 \cdot 10^{-4}$, 4 – $1 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{и } \beta_H^{CO_3} = \tilde{h}_{CO_3} - \frac{([HCO_3] + 2[H_2CO_3])^2}{C_{CO_3}^0} \quad (31)$$

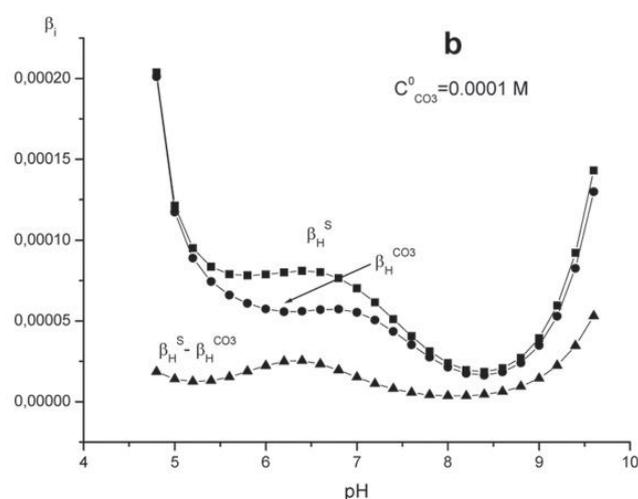
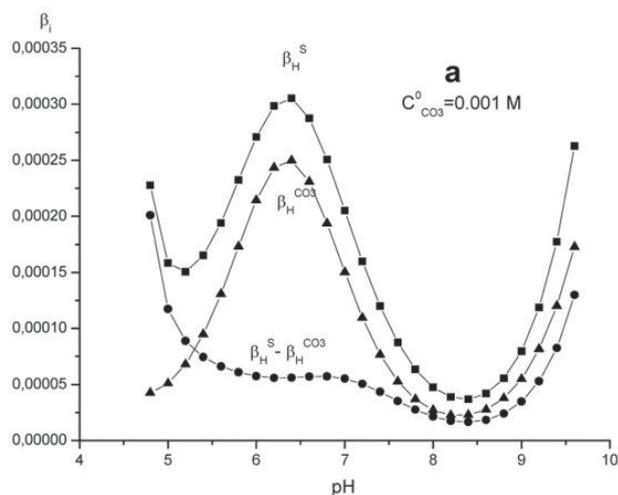
Сравнение кривых, рассчитанных по уравнениям (22) и (31) показывает, что равновесия с участием CO_3^{2-} имеют существенный вклад в величину β_H^S при $C_{CO_3}^0 > 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 6а и 6б). О вкладе отдельных химических форм можно судить по диаграммам гетерогенных химических равновесий, обсуждаемых в работе [7].

Анализ полученных данных, представленных на рис. 1-5, с учетом взаимоотношения

↓ **Рис. 5.** Кривые зависимости буферной емкости β_H^S от pH для системы насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм³): $C_{Al}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0, C_{Org}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0$: 1 – $1 \cdot 10^{-2}, 2 – 1 \cdot 10^{-3}, 3 – 1 \cdot 10^{-4}$.



↓ **Рис. 6.** Зависимости от pH общей буферной емкости β_H^S , буферной емкости по карбонату $\beta_H^{CO_3}$ и их разницы $\beta_H^S - \beta_H^{CO_3}$. Концентрации (моль/дм³): $C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0$: а – $1 \cdot 10^{-3}, б – 1 \cdot 10^{-4}$.



(24) позволяет заключить, что исследуемая гетерогенная система обладает значительной буферной емкостью и по отношению к алюминию.

Нами был также изучено влияние температуры на величину буферной емкости. Результаты расчетов приведены на рис. 7. Константы равновесия для различных температур были оценены на основании уравнения Van't Hoff:

$$\log K_2 = \log K_1 + (1/T_1 - 1/T_2) \Delta H / 2.303 R$$

Соответствующие значения энтальпий ΔH представлены в табл. 1. Значение T_1 было выбрано равным $298 = 25^\circ C$. Было использовано допущение, что температура незначительно влияет на значения ΔH внутри исследованного интервала температур.

Анализ кривых на рис. 7 показывает, что буферная емкость увеличивается с понижением температуры, при этом интервал pH 5,5-7,0 максимальных значений буферной емкости смещается незначительно.

Сравнив результаты расчетов ΔG_r [7] со значениями β_i^S видно, что буферная емкость возрастает с увеличением растворимости твердой фазы, т.е. остаточной концентрации ионов в растворе. Автором [6] замечено, что при pH полного растворения осадка буферная емкость изменяется скачкообразно. Отметим, что полученные нами данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями буферной емкости β_i^S , представленными в работе [2], однако их непосредственное сравнение невозможно из-за отсутствия экспериментальных значений pH в указанной ссылке.

Таким образом, ПВ в равновесии с минеральными фазами обладают значительным потенциальным резервом, посредством которого регулируется равновесие и поддерживается постоянным один из его параметров.

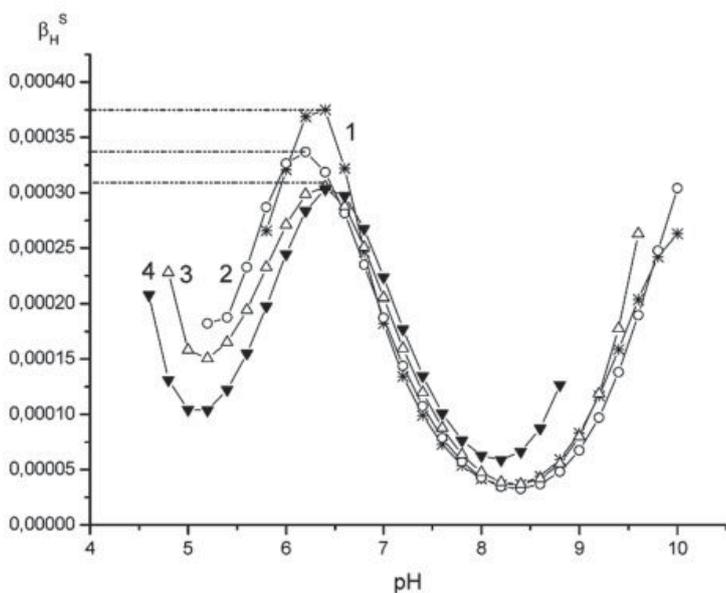


Рис. 7. Кривые зависимости буферной емкости $\beta_{\text{H}}^{\text{S}}$ от pH для системы насыщенный водный раствор – гиббсит при разных температурах, t °C: -5 (1), +10 (2), +25 (3) и +40 (4). Концентрации (моль/дм³): C_{Al}^0 , C_{Org}^0 , $C_{\text{PO}_4}^0$, $C_{\text{SO}_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{F}}^0 = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{\text{CO}_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$

Заключение

На основе метода остаточных концентраций выведены оригинальные математические выражения для количественного расчета буферных емкостей по отношению к обоим компонентам минеральной фазы. Было изучено влияние различных факторов (температура, pH и концентрации основных компонентов в ПВ) на значения буферных емкостей исследуемых гетерогенных систем. Установлено, что ПВ в равновесии с гиббситом обладают определенным потенциальным резервом, посредством которого регулируется равновесие и поддерживается постоянным один из его параметров. Присутствие лигандов, образующих устойчивые комплексы с ионами твердой фазы, способствует усилению буферного действия гетерогенных систем. Представленный подход можно исполь-

зовать для исследования буферного действия в случае образования одной или нескольких других твердых фаз в ПВ.

Литература

1. Examination of Water for Pollution Control. A Reference Handbook, Pergamon Press, 1982. V. 2, P. 54.
2. Bi S. Chemical equilibrium calculation for evaluating the buffer capacity of acidic natural water equilibria with the mineral phase gibbsite / Bi S. and Yin W. // *Analyst*, 1995. V. 120. P. 2805-2811.
3. Charykov A.K. Karbonovye kysloty i karboksilatnye komplekсы v himicheskom analize / A.K. Charykov, N.N. Osipov. Khimiya: Leningrad, 1991, P. 204-207
4. Fishtik I. Buffer Capacity in Multiple Chemical Reaction Systems Involving Solid Phases / Fishtik I. and Povar I // *Can. J. Chem.*, 2006. V. 84. P. 1036-1044.
5. Pfenndt L. B. Two-phase liquid and solid-liquid pH buffers based on solubility equilibria: Theoretical considerations // *Analyst*. 1995. V. 120. P. 2129-2144.
6. Povar I. Buffer properties of heterogeneous systems containing sparingly soluble acids and metal hydroxides // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1996. V. 41. P. 1167-1172.
7. Повар И. Новый тип диаграмм распределения растворимых и нерастворимых форм алюминия в натуральных гетерогенных водных системах / Повар И., Русу В. // *Вода: химия и экология*, 2011, №1, С. 44-50.
8. Stumm W. Aquatic Chemistry. / Stumm W. and Morgan J.J. Wiley-Interscience, New York. 1981, С. 113.
9. Повар И.Г. Буферные свойства гетерогенных водно-солевых систем по отношению к компонентам малорастворимого осадка // *Журн. неорган. Химии*, 2000б Т. 45, С. 1632-1636.

I. Povar, V. Rusu

THEORETICAL ASPECTS OF ION-MOLECULE BUFFER CAPACITY IN NATURAL WATERS IN EQUILIBRIUM WITH GIBBSITE

New theoretical approach has been developed for ion-molecule buffer capacity estimation, β_{X} , in acid natural waters in equilibrium with gibbsite. The approach includes buffer estimation β_{H}

and β_{Al} in natural waters, taking into consideration dominance of Al buffer value. Influence of different factors such as temperature, pH, and main component concentration on buffer

characteristics of two-phase systems has been studied.

Key words: buffer capacity, gibbsite, natural waters

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

МАЛЫХ РЕК г. Москва

В статье представлены результаты экологического мониторинга 5 малых рек г. Москва, выполнена оценка загрязненности воды.

Введение

Система водных объектов г. Москва является частью природной среды города, выполняет градообразующие, инженерные и экологические функции, формирует ландшафтный облик города, осуществляет отвод поверхностного и дренажного стока. Сброс сточных и поверхностных вод составляет основную часть водопользования на территории города и существенно отражается на состоянии водных экосистем и водных ресурсов бассейна р. Москва.

На территории г. Москва существует более 140 рек и ручьев. Наиболее крупными из них являются реки Яуза, Сходня и Сетунь, которые начинаются на территории Московской области и являются притоками р. Москва. 39 рек и ручьев имеют полностью открытые русла, в том числе 16 (наиболее крупные) имеют протяженность более 2 км. Они представляют значительную экологическую и ландшафтно-рекреационную ценность. 40 водотоков полностью забраны в коллекторы. Остальные имеют частично открытые русла и частично заключены в коллекторы. Часть открытых русел наиболее крупных рек в черте города обустроена набережными и, следовательно, лишена элементов природно-долинного комплекса.

Основная часть открытых русел малых рек (более 249 км) и водоемов находится на обслуживании ГУП «Мосводосток». В настоящее время фактическое наблюдение за состоянием этих объектов отсутствует, многие из них находятся в чрезвычайно запущенном состоянии, берега их захламлены, а сами водотоки постепенно превращаются в грязные каналы.

Имеющаяся информация о состоянии малых рек [1, 2] является чисто описательной,

И.О. Тихонова*,

кандидат
технических наук,
доцент кафедры
промышленной
экологии,
Российский
химико-
технологический
университет (РХТУ)
им. Д.И. Менделеева



часто устаревшей, не содержит данных о гидрологическом и гидрохимическом состоянии объекта, а уж тем более о состоянии речной долины и наличии незарегистрированных водовыпусков – «нелегальных труб».

Для сохранения малых рек города и восстановления их экологического статуса Правительством Москвы принята Городская целевая программа по реабилитации малых рек г. Москва [3]. Для решения задач, сформулированных в Городской целевой программе по реабилитации малых рек, в первую очередь необходимо получить реальные данные о гидрологии русла реки, основных загрязняющих веществах в воде и донных отложениях, о состоянии прибрежной зоны и наличии возможных загрязнителей. Для получения этой информации требуется значительное количество специалистов, которое не может быть, к сожалению, обеспечено силами государственных природоохранных организаций.

Поэтому с 2006 г. на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева рабо-

* Адрес для корреспонденции: iriti-may@yandex.ru

тает постоянная летняя полевая экспедиция по обследованию малых водных объектов г. Москва. Данные по обследованию прудов г. Москва были представлены в ГУП «Мосводосток» и в Департамент природопользования г. Москва [4, 5].

Еще в 2007 г. отмечалась неблагоприятная экологическая обстановка в долинах рек Сетунь, Городня, Самородинка, Раменка, Котловка, Чертановка, Очаковка, Яуза, Чермянка, где продолжается неконтролируемый сброс неочищенных вод промышленных предприятий [6, 7]. Целью настоящей работы являлось изучение современного состояния малых рек Котловка, Коршуниха, Чертановка, Городня, Нищенка, протекающих в южном сегменте г. Москва, выполненное в 2008-2010 гг. силами преподавателей и студентов кафедры промышленной экологии.

Материалы и методы исследования

Река Котловка расположена на юге Москвы и является третьим по величине правым притоком Москвы-реки, ее истоки находятся в Битцевском лесопарке. Верховья реки заключены в коллекторы ливневых стоков. Далее она течет в открытом русле, уходя в коллектор лишь на небольшом участке в среднем течении. Общее направление течения реки – на северо-восток. Общая протяженность реки составляет 7,6 км; из них 4,7 км – в открытом русле, а 2,9 км – в коллекторах. Площадь водосборного бассейна – 19,4 км², вся прибрежная территория практически полностью застроена.

Исток находится в районе Зюзино (Битцевский парк), пересекает Севастопольский и Нахимовский проспекты, затем течёт между Нагорной улицей и Варшавским шоссе, пересекает его и Новоданиловскую набережную, впадает в р. Москва у моста Малого кольца Московской железной дороги. В среднем и нижнем течении протекает в глубокой живописной и местами залесённой долине, которая в 1991 г. объявлена памятником природы. На всей протяженности реки находится большое количество свалок ТБО, отходов ремонта автомобилей и строительного мусора (рис. 1).

Р. Коршуниха (бывшая Черёмушка) расположена на юге Москвы, является левым притоком р. Котловка и течет в открытом русле лишь в устьевой части, на протяжении 1,5 км. Общее направление течения реки – на восток. Берёт начало в районе Профсоюзной улицы. Верховья реки и часть участка в ее среднем течении забраны в коллектор. Общая протяженность реки составляет 3,4 км, из которых

2,3 км приходится на открытое русло – в нижнем течении от Севастопольского проспекта до Нагорной улицы. Площадь бассейна 4,2 км². Впадает в р. Котловка в районе 6-го Загородного проезда. В пойме находится пруд. Долина реки местами целиком засыпана или сужена. Наблюдается большое количество свалок ТБО и отходов автосервиса (рис. 2).

Несмотря на это, долины рек Котловка и Коршуниха относятся к популярным местам рекреации и отдыха.

Р. Чертановка находится на юге Москвы, ранее была значительным левым притоком р. Городня. В настоящее время воды Черта-



Рис. 1. Свалка на р. Котловка (15.04.2008 г.).



Рис. 2. Река Коршуниха в районе ул. Нагорная (23.04.2008 г.).



Рис. 3. Река Чертановка – упавшие деревья преграждают течение (14.09.2008 г.).

новки отведены непосредственно в Москва-реку. Длина 12 км, в том числе 8,4 км в открытом русле (из них 1,2 км под водоёмами). Река от железнодорожных путей Павелецкого направления МЖД до Пролетарского проспекта протекает по промышленному району, в реке обнаружены отходы автомобильного производства (покрышки, металлолом), бытовой мусор (рис. 3, 4).

Р. Городня берет начало на Теплостанской возвышенности и течет по южной части Москвы. Это второй по длине после Сетуни правый приток Москва-реки на юге города. Ее длина составляет 16 км, в том числе 14 км – в открытом русле. Долина реки почти на всём протяжении глубоко врезана, живописна, но сильно изменена и сохраняет свой естественный вид лишь в пределах Битцевского леса. В 1991 г. пять её участков объявлены памятником природы. На участке от ул. Подольских Курсантов до ул. Липецкая река протекает вдоль железнодорожных путей Курского направления МЖД. Правый берег богат разнообразной растительностью, причем встречаются и заброшенные огородные участки.

В районе ул. Липецкой река заключается в коллектор до пруда-отстойника в районе Царицынских прудов. Далее она протекает через Верхне-Царицынский, Нижне-Царицынский и Борисовский пруды, по выходе из которых течёт в открытом русле и впадает в Москва-реку у Бесединского моста. Вдоль прудов проложен коллектор для отвода загрязнённых вод в пруд-отстойник, расположенный в устье р. Городня. На обоих берегах реки обнаружены свалки ТБО, отходы

автомобильного производства (покрышки, металлолом) (рис. 5).

Р. Нищенка расположена на юго-востоке Москвы, левый приток р. Москва. Длина реки около 11 км (частично заключена в коллектор). Площадь бассейна 85,7 км², вместе с притоками 98,5 км². Устье реки находится в районе Печатников, чуть ниже Перервинской плотины, где сооружены два пруда-отстойника. Р. Нищенка используют в основном для сплава снега, который убирается с окрестной территории (снегоплавильный пункт расположен по адресу ул. Андроновская вл. 10).

Из всех московских речек Нищенка имеет наибольшее количество притоков: На берегах р. Нищенка много промышленных предприятий, которые как ранее, так и сейчас сбрасывают стоки в русло реки, поэтому р. Нищенка считается одной из самых грязных речек Москвы. Начало открытого участка р. Нищенка, на первый взгляд, не испытывает видимой антропогенной нагрузки, однако после пересечения с улицей Пруд-Ключики



Рис. 4. Река Чертановка – у коллектора в районе Пролетарского проспекта (16.09.2008 г.).



Рис. 5. Река Городня – неизвестный источник сброса (20.09.2008 г.).

русло и берега реки потеряли естественный вид и превратились в техносферные объекты, заваленные грудями бытового, крупногабаритного мусора. Промышленные и складские помещения в районе ул. 5-ой Кабельной являются источником постоянного загрязнения не только берегов и русла, но и воды промышленными стоками (рис. 6, 7).

Природные комплексы нарушены настолько, что отдельные их элементы прослеживаются с трудом, самостоятельное функционирование в качестве экологических коридоров возможно, но затруднительно.



Рис. 6. Река Нищенка – сброс горячих вод со стороны ОАО «Завод ЖБИ-6» (10.04. 2009 г.).



Рис. 7. Свалка по берегам р. Нищенка (ул. Новохоловская, 89).

Результаты и их обсуждение

В рамках проводимого исследования для каждой реки на карту нанесены предприятия и организации, находящиеся в прибрежной зоне, строительные площадки, гаражи и автосервисы, а также неизвестные источники загрязнения – «нелегальные» трубы (рис. 8, 9).

В ходе полевых обследований были отобраны пробы воды ниже и выше источников сброса и ещё в нескольких створах по течению реки (рис. 10).

Отобранные пробы были проанализированы на содержание загрязняющих веществ антропогенного происхождения – азота аммонийного, фосфат-ионов, железа общего, марганца, взвешенных веществ, значение рН и ХПК как интегрального показателя содержания органических веществ. Наибольшие превышения нормативов отмечены по таким показателям, как взвешенные вещества, ХПК, железо общее и марганец. Для каждой малой реки и каждого створа пробоотбора на ней был рассчитан индекс загрязнённости воды (рис. 11) и определены створы с наибольшими превышениями ПДК по различным загрязняющим веществам, значениями ИЗА (табл. 1), определены потенциальные водопользователи-загрязнители.

По полученным данным вода в каждом водотоке была отнесена к соответствующему классу качества, в основном вода в обследованных малых реках классифицируется как «загрязнённая» и относится ко второму классу. Наиболее загрязнёнными реками на момент обследования являлись Котловка и Нищенка.

На основании проведенных полевых наблюдений и гидрохимических данных предлагались решения по реабилитации каждой из малых рек в отдельности.

Условиями формирования экологически привлекательной речной сети в черте города являются:

- ♦ максимальное сохранение речных долин, которые обеспечивают саморегуляцию природного комплекса, т.к. спрямление русел, подсыпка берегов, бетонирование склонов, хозяйственное освоение пойм нарушают условия саморегуляции системы;

- ♦ непрерывность речной сети – забор участков в коллекторы, использование прибрежных территорий под застройку различного функционального назначения приводит к фрагментации ландшафта, изменению гидрогеологической обстановки (подтоплению территорий, повышению уровня грунтовых вод) и ускоряет разрушение природного комплекса;

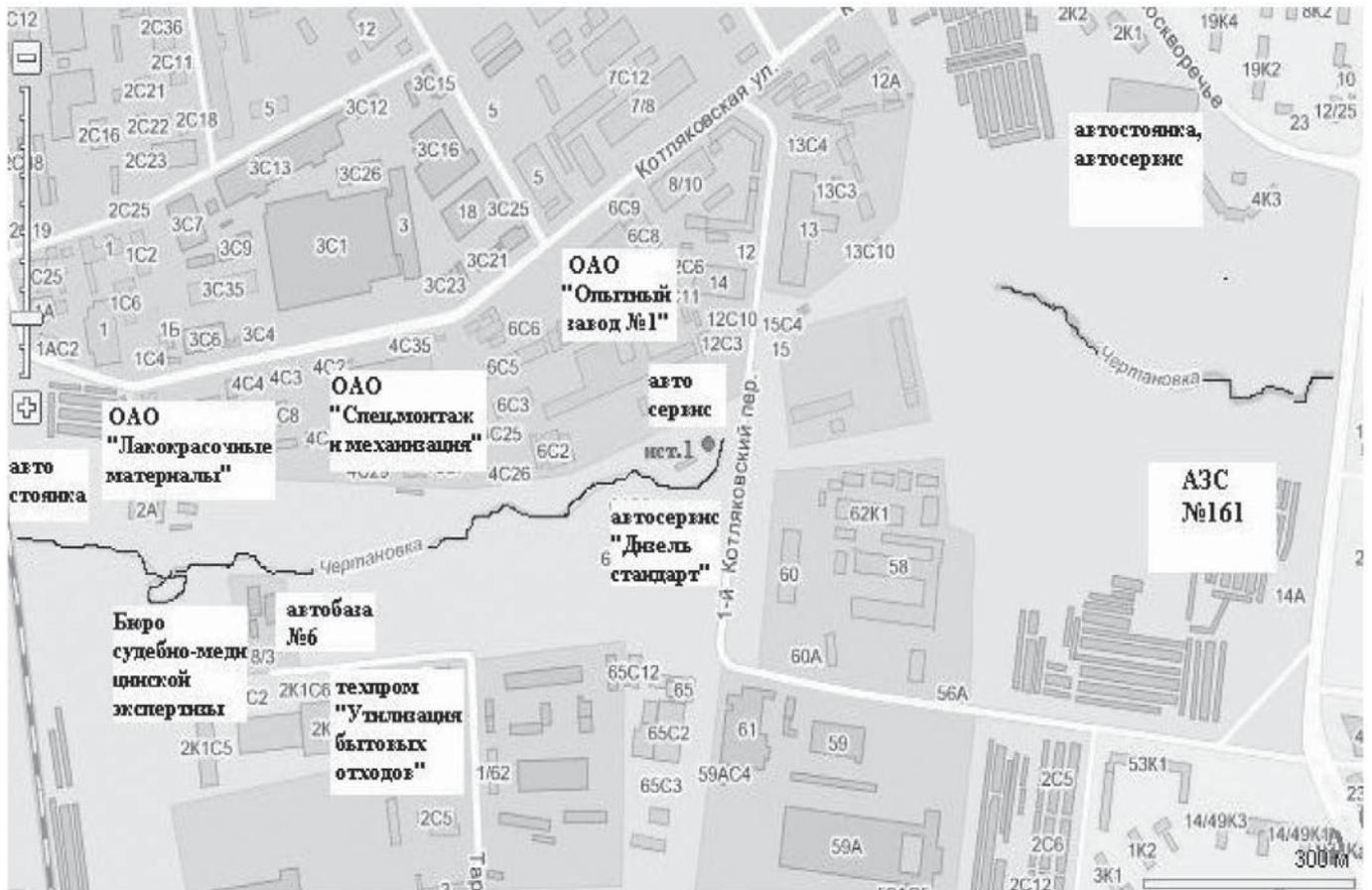


Рис. 8. Река Чертановка – участок от железнодорожных путей Павелецкого направления МЖД до Пролетарского проспекта.



Рис. 9. Река Нищенка – Участок от ул. Пруд Ключики до 5-й Кабельной ул.

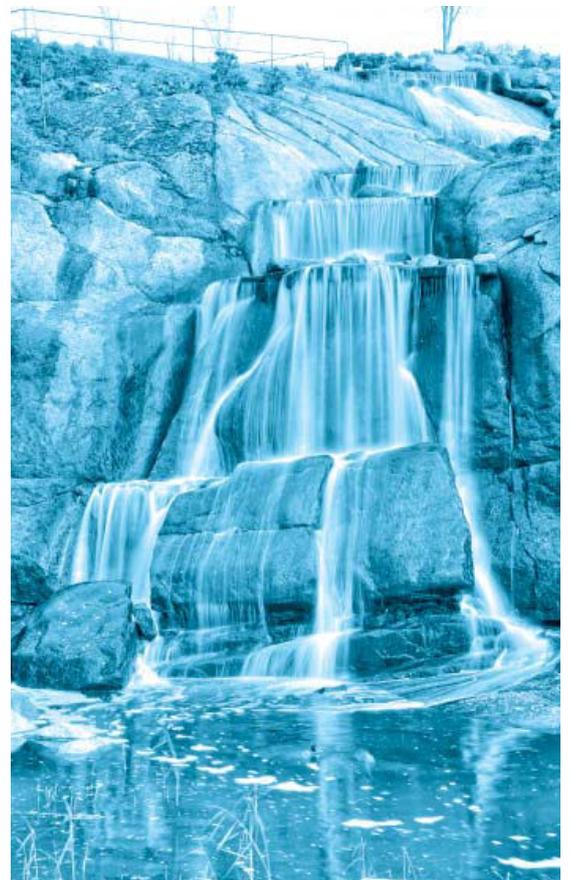




Рис. 10. Створы отбора проб (X) и источники сброса (●) на реках Котловка и Коршуниха.

- ◆ сохранение видового разнообразия растений и животных, которые являются индикаторами качества условий обитания и рекреационно привлекательны;
- ◆ обеспечение связи пойменных и прибрежных территорий с крупноплощадочными объектами природного комплекса города и создание на базе гидросети города единой системы устойчивого озеленения городских территорий.

Рассматриваемые территории прибрежных зон включают в себя различные по своему назначению участки – природные, жилые, производственные. На каждом участке образуются различные виды отходов. В случае природной и жилой территории (например, парковая зона, жилые районы) преимущественно обнаруживаются ТБО, на производственной территории – отходы, соответствующие характеру производства, расположенного на данном участке. Сток в реки осуществляется, в основном, за счет смыва с территории (ливневая канализация) и весной в связи с таянием снега.

Учитывая наличие крутых склонов по берегам рек и труднодоступность на многих участках к рекам и их прибрежной зоне, мероприятия по уходу за прибрежными

территориями малых рек будут материально затратными и трудоемкими. Предлагаемые программы должны отвечать социальным и природным факторам каждой конкретной территории, а также рациональности проведения реабилитации выбранного участка в условиях мегаполиса [8, 9]. Так р. Котловка была разделена на несколько участков с различными решениями по реабилитации:

Район Нахимовского проспекта – по обоим берегам реки расположены автостоянки и

Индексы загрязнения воды для малых рек

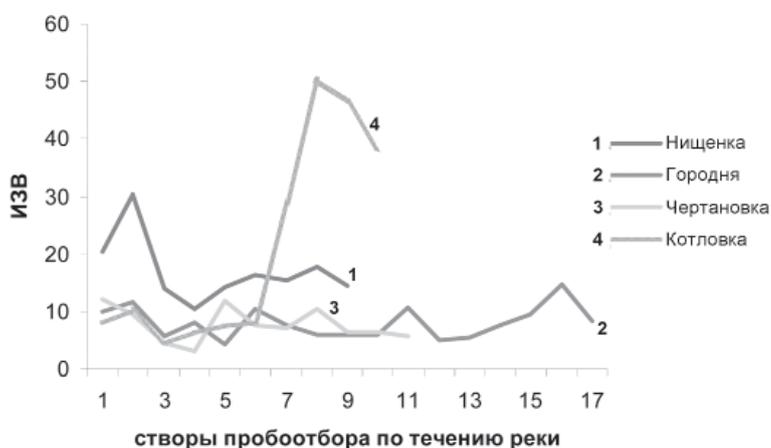


Рис. 11. Изменения ИЗВ по створам малых рек.

Таблица 1

Максимальные значения ИЗВ для отдельных створов пробоотбора

Река	№ створа	ИЗВ	ЗВ с максимальным превышением ПДК
Городня	6	14	ХПК
	11	14	ХПК
	17	15	ХПК
Чертановка	5	15	ХПК
	6	11	Марганец
	8	14	ХПК
Котловка	2	14	ХПК
	7	22	Взвешенные вещества, N-NH ₄ ⁺
	8	37	Железо общее, марганец
Коршуниха	4	16	ХПК
Нищенка	1	20	ХПК, железо общее
	2	30	ХПК, железо общее

автосервис, поэтому в прибрежной зоне и в русле реки много характерного для данного производства мусора – покрышки, металлические части автомобилей, а также бетонные плиты. Эта часть реки достаточно удалена от проезжей части, что затрудняет подъезд к территории; оба берега реки на данном участке представляют собой крутые склоны, что затруднит расчистку русла реки; расход воды притока очень мал, создание рекреационной зоны на данном участке не рационально. Решения по реабилитации – уборка и вывоз ТБО; очистка и дноуглубление; берегоукрепление; для исключения сброса неочищенных ливневых сточных вод от автосервисов и автостоянок в реку необходима прокладка дождевой канализации на этих объектах с выводом в городскую водосточную сеть.

Участок от Севастопольского проспекта до Нахимовского проспекта – расположен в жилом районе, в прибрежной зоне отмечено

большое количество свалок ТБО; по левому берегу реки недалеко от Нахимовского проспекта (со стороны Севастопольского проспекта) возможна разбивка сквера. Решения по реабилитации – очистка и дноуглубление; берегоукрепление; санитарная вырубка кустарников и скос зарослей крапивы и репейника.

Участок от Нахимовского проспекта до ул. Ремизова – правый берег находится в природной зоне (природный заповедник), а на левом берегу расположены жилая застройка, гаражи и автосервис; несмотря на это левый берег является популярным местом рекреации. Решения по реабилитации – в прибрежной зоне и в русле реки необходима уборка и вывоз ТБО; очистка и дноуглубление; удаление упавших стволов деревьев из русла реки, засыпание заболоченных территорий.

Заключение

Гидрохимические обследования малых рек Котловка, Коршуниха, Чертановка, Городня и Нищенка показали, что уровень загрязнения воды невысок, в устьях рек наблюдаются основные превышения нормативов только по ХПК. Высокое содержание фосфат-ионов и ионов аммония заметно снижается от истока к устью реки за счет разбавления.

По визуальным показателям состояние малых рек и их прибрежных зон оценивается как крайне неблагоприятное. Даже на участках прибрежных зон, являющихся рекреационными, выявлено значительное количество свалок и даже жилищ бомжей, сильное размывание берегов. Обнаружены трубы, через которые осуществляется неразрешенный сброс загрязненных вод в малые реки.

Оценив состояние малых рек южного сегмента Москвы, для каждой реки были предложены мероприятия по реабилитации. Все



работы на водных объектах должны выполняться с обязательным благоустройством прибрежной территории с целью создания дополнительных зон отдыха для жителей города.

Литература

1. Малые реки Москвы //Электронный ресурс: <http://mosriver.narod.ru/>
2. Насимович Ю. Реки, озера и пруды Москвы //Электронный ресурс: <http://temnyjles.narod.ru/Reki.htm#ogl>
3. Постановление Правительства Москвы от 28 октября 2008 г. № 1004-ПП «О Городской целевой среднесрочной программе по реабилитации малых рек и водоемов города Москвы на 2009-2011 гг.»
4. Тихонова И.О. Экологическое обследование городских прудов // Безопасность в техносфере. 2009. № 1(16). С. 4-6.
5. Тихонова И.О. Малые реки Москвы – грязные или очень грязные? // Тез. докл. IV-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов». Саратов. 2009. С. 65-68.

Ключевые слова:

экологический мониторинг, поверхностные воды, городские малые реки

6. Доклад о состоянии окружающей среды в городе Москве в 2007 г.// Электронный ресурс: <http://www.mosecom.ru/reports/2007>.
7. Пупырев Е.И. Проблемы комплексного архитектурно-ландшафтного и инженерно-экологического благоустройства городских территорий в долинах малых рек / Е.И. Пупырев, В.Г. Печников, И.Г. Бойкова // Проекты развития инфраструктуры города. Инженерные системы и оптимизация водопользования. Вып.2. Сб. статей. М.: Изд. Прима-Пресс-М, 2002. С.92–94.
8. Пупырев Е.И. Проблемы комплексного архитектурно-ландшафтного и инженерно-экологического благоустройства городских территорий / Е.И. Пупырев, В.Г. Печников, И.Г. Бойкова // Вода: экология и технология" (ЭКВАТЕК 2002), Москва, 2002, М.: ЗАО «Фирма СИБИКО Интернэшнл», 2002, с.379
9. Пупырев Е.И.. Анализ выполнения мероприятий по реабилитации водных объектов города / Е.И. Пупырев, В.Г. Печников, И.Г. Бойкова, Н.П. Колюбакина // Водочистка, 2008. № 9. С. 42-45.



I.O. Tihonova

ECOLOGICAL MONITORING OF MOSCOW SMALL RIVERS

Results of ecological monitoring of five small rivers in Moscow city have been represented.

Estimation of water pollution has been carried out.

Key words: environmental monitoring, surface water, small urban rivers

РАЗРУШЕНИЕ БЕРЕГОВ и ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

В статье рассмотрены проблемы и пути снижения загрязнения водных объектов при переработке береговых массивов.

Водно-экологические проблемы проявляют себя через совокупность социально-экономических и природоохранных противоречий. Прогрессирующее загрязнение природных вод влечет за собой проблему ухудшения качества питьевой воды. Данная проблема важна и не может решиться сама собой, необходимы усилия различных органов, которые в своей деятельности должны опираться на научную проработку закономерностей и особенностей процессов загрязнения водных объектов.

Одним из путей попадания канцерогенных соединений в водоемы является интенсивная переработка береговых массивов. Особенно ощутим такой процесс на территориях городов, где в грунт попадает большое количество токсинов, что сказывается на экологическом состоянии поверхности водных объектов при разрушении берегов.

Особенности нахождения береговых зон на территориях поселений требуют более пристального внимания для обеспечения экологической безопасности водных объектов. Верхний слой таких массивов составляют почвы – уникальный компонент природной среды, состоящий из минеральных и органических веществ, почвенных организмов. Он является средой обитания и выполняет важнейшие экологические функции. На территориях городов почвы могут быть как естественными, так и искусственно созданными. В течение долгого периода существования крупных поселений почвы могут испытывать разнообразные мощные антропогенные воздействия – они могут загрязняться, разрушаться, могут снижаться их плодородные свойства. Но при самых неблагоприятных воздействиях, включая техногенное, почвы в той или иной степени сохраняют свои экологические функции – поглощение и предо-

В.Ю. Новиков*,
кандидат
экономических наук,
доцент, помощник
депутата,
Государственная
Дума РФ



твращение проникновения различных загрязняющих веществ в сопредельные природные среды, поддержание биоразнообразия. Полная утрата экологических функций происходит при деградации в результате антропогенного и природного негативного воздействия. К последним может быть отнесено влияние водных потоков.

И если при загрязнении почв можно говорить о комплексе мер по систематическому улучшению физических, физико-химических, биологических и иных свойств городских почв при проведении рекультивации, санации (очистке) и реабилитации (восстановлении экологических свойств почв), то при размыве грунтовых массивов водными потоками уместно говорить о полной безвозвратной утере этого важного элемента природной среды. Кроме того, при таком размыве городских почв происходит дополнительное загрязнение водных объектов. Городские почвы (урбаноземы) имеют определенные отличия от почвы как природного

* Адрес для корреспонденции: ischenkoan@duma.gov.ru

естественноисторического тела - они формируются на насыпных, намывных, перемешанных грунтах и культурном слое, включают десятилетиями "складируемый" строительный и бытовой мусор, имеют измененный кислотно-щелочной баланс, загрязнены тяжелыми металлами и нефтепродуктами, имеют измененные физико-механические свойства.

Это изменение природных качеств почв тем больше, чем значительнее территория самого города. Для крупных поселений, формировавшихся вдоль водных путей, например, таких как Волга, характерным было размещение предприятий в непосредственной близости от воды, чтобы обеспечить производственный процесс, облегчить транспортировку грузов. Именно под воздействием антропогенных воздействий в течение длительного времени в значительной степени менялся естественный ход почвообразования на территориях городов и вдоль береговой полосы в частности.

Даже под воздействием антропогенных факторов процессы почвообразования в городах имеют важные природоохранные функции. Урбаноэмами осуществляется поглощение газовых выбросов, в том числе от автомобилей, предприятий. Благодаря своим биохимическим свойствам и активной поверхности тонкодисперсной части, почва накапливает токсические соединения, становится одним из важнейших биохимических барьеров для большинства соединений (тяжелые металлы, пестициды, нефтепродукты и т.п.) на пути их миграции из атмосферы города в грунтовые воды и речные системы. Почва переводит поверхностные

сточные воды в грунтовые и очищает их, выполняя функцию защитного сорбционного барьера от загрязнения открытых водоемов.

Санитарно-гигиенические функции урбаноэмов очень важны, так как они являются хорошим антисептиком, уничтожающим патогенные микроорганизмы и разлагают органические остатки и продукты обмена живых организмов.

Неукрепленные откосы берегов, подверженных эрозии при их периодическом высыхании, являются источником поступления в атмосферу и акваторию водных объектов вредных веществ (токсичного материала), в том числе и тех, что находились в почве в «связанном» состоянии.

При деградации городских почв в результате разрушения береговых массивов под воздействием водных потоков попадает в воду большое количество канцерогенных веществ, находящихся в толще грунта в связанном, сорбированном состоянии. Возникает опасность развития патогенных микроорганизмов, болезнетворных бактерий. В акватории может нарушаться устойчивое, сбалансированное состояние биоты.

Накопление вредных веществ в толще береговых массивов происходит в течение длительного периода и зависит от многих факторов. При этом динамика загрязнения берегов существенно отличается от динамики загрязнения водной толщи. Максимальное содержание токсикантов в грунте наблюдается в непосредственной близости от промышленных предприятий, складских территорий, используемых долгое время. При этом концентрация канцерогенных



соединений может достигать значительных величин, но наносить существенный вред водным объектам только при разрушении береговой полосы.

Последнее очень важно при разрушении в результате переработки берегов некроземов – территорий под захоронениями. Сформированные много десятилетий (или веков) назад кладбища и скотомогильники могут представлять значительную опасность, поскольку зачастую отсутствуют достоверные данные о причинах возникновения захоронений, и нельзя не учитывать возможность их образование в результате эпидемий. Если подвижки береговой линии составляют десятки и сотни метров (практика это подтверждает), в результате функционирования водных объектов в акваторию могут попасть значительные объемы некроземов. При этом в обычном, не разрушенном, состоянии кладбищ и скотомогильников болезнетворные микроорганизмы большей частью находятся в толще грунтовых массивов и не представляют явной опасности. Но чем ближе к акватории бровка берега при разрушении, тем больше объем некроземов, поступающих в водную среду.

Ключевые слова:

водные объекты,
загрязнение
водных объектов,
переработка
берегов,
урбаноземы,
некроземы

Заключение

Если водные объекты, в которых происходят изложенные процессы, имеют водохозяйственное значение, то для очистки требуются дополнительные методы (а, следовательно, и средства) для достижения питьевого качества поставляемой населению воды. В этих случаях требуется ужесточение требований санитарно-эпидемиологического контроля.

Одним из путей снижения загрязнения водных объектов при переработке береговых массивов под воздействием потоков воды, колебаний уровня и т.п. могут быть меры берегозащиты. Возведение берегоукрепительных сооружений может проводиться одновременно с устройством локальных очистных сооружений (механических и др.) для ливневых стоков.

Реализация таких превентивных водозащитных мероприятий может препятствовать попаданию значительных объемов токсикантов в водные объекты.



V.Yu. Novikov

WATER SUBJECT POLLUTION, WEARING AWAY OF LAKE AND RESERVOIR BANKS

Aspects of pollution reduction of water subjects while marginal erosion has been discussed.

Key words: water subject, pollution, marginal erosion, urbanozem, necrozem



ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ обезвреживание фенолсодержащих ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Изучено фотокаталитическое обезвреживание фенолсодержащих термальных вод. Показано, что при фотокаталитической обработке степень очистки от фенола термальной воды составляет 91 %, а ХПК снижается на 65 %.

Введение

Для развития ресурсо- и энергосберегающих технологий требуется поиск нетрадиционных источников энергии. К таким источникам можно отнести термальные воды, используемые для теплоснабжения и горячего водоснабжения коммунальных, промышленных, сельскохозяйственных предприятий. Однако из-за значительного содержания фенола в этих водах, превышающего ПДК, возникают трудности, связанные с использованием и сбросом отработанных вод. Поэтому в настоящее время большая часть скважин законсервирована и не используется.

Для обезвреживания термальных вод от фенола применяют различные физико-химические методы, которые нередко связаны с применением химических реагентов и высоким специфическим потреблением энергии, причем для ряда способов характерно применение хлора, озона, перекиси водорода и других химических соединений [1].

В работе [2] на первый план выдвигаются пять различных окислительных процессов, предпочтительных для применения при окислении органических соединений. К этим процессам можно отнести фотокаталитическое окисление, применение реактива Фентона, озонирование, использование пероксида водорода.

По сравнению с известными способами, использования фотокаталитической обработки представляет значительно больший интерес. Особенность фотокаталитической обработки заключается в использовании энергии излучения для активации фотокатализатора. При этом в случае присутствия в

Ф.Г. Гасанова*,
кандидат химических наук, доцент кафедры экологической химии и технологии, Дагестанский государственный университет

Ф.Ф. Оруджев,
аспирант кафедры экологической химии и технологии, Дагестанский государственный университет

З.М. Алиев,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой экологической химии и технологии, Дагестанский государственный университет

А.Б. Исаев,
кандидат химических наук, доцент кафедры экологической химии и технологии, Дагестанский государственный университет



растворе кислорода, происходит его фотокаталитическое активирование [3]. Кроме того, при наличии в растворе сенсibilизатора появляется возможность использования дневного света для протекания фотокаталитического процесса, что делает этот процесс практически энергонезависимым.

Исходя из этого, в данной работе исследовано фотокаталитическое обезвреживание фенолсодержащих термальных вод.

Материалы и методы исследования

При фотокаталитической обработке фенолсодержащих термальных вод в ячейку, устройство и принцип работы которой нами подробно описано в работе [4], заливали фенолсодержащую воду и насыпали определенное количество катализатора на 200 мл раствора. В качестве катализатора использовали диоксид титана и оксид цинка. В качестве источника УФ-лучей использовали ртутную лампу ДРЛ-250 с длиной волны 365 нм производства ООО «Свето-

* Адрес для корреспонденции: fatimagasanova@mail.ru

техника» (г. Саранск), с которой был предварительно снят верхний слой люминофора. Давление создавали путем подачи кислорода из баллона высокого давления в ячейку. После обработки раствора в течении каждых 10 – 20 мин. отбирали пробу и определяли концентрацию фенола и продуктов его окисления. Анализ проводили с использованием метода газо-жидкостной хроматографии на хроматографе TRACE-2000 фирмы «СЕ Instruments» (Италия). Ошибка определения лежала в пределах от 1 до 3 %.

Результаты и их осуждение

Исследование процессов фотокаталитического окисления фенола представляет интерес с точки зрения разработки технологии обезвреживания фенолсодержащих термальных вод.

В работе изучено влияние катализатора на фотокаталитическое окисление фенола. В качестве катализатора использованы нерастворимые диоксид титана и оксид цинка. Для предварительного исследования активности катализатора в ячейку помещали модельный раствор, содержащий фенол. На *рис. 1* представлена зависимость концентрации фенола от времени обработки при фотокаталитическом окислении на различных катализаторах. При облучении происходит фотовозбуждение катализатора вследствие образования в кристаллической решетке электронов e^- и дырок h^+ , которые могут непосредственно

Таблица 1

Физико-химические характеристики термальной минеральной воды

Физико-химические показатели	Тарнаирская скважина 27Т
Температура на сбросе	50-60 °С
рН	7,8
Минерализация, г/л	24,0
Хлориды, г/л	14,9
Сульфаты, мг/л	170,0
Ca ²⁺ , мг/л	90,0
Mg ²⁺ , мг/л	52,0
Fe _{общ.} , мг/л	1,3
Аммоний, мг/л	7,2
Гидрокарбонаты, мг/л	16,74
Фенолы, мг/л	7,6 – 12,0
БПК ₅ , мгО ₂ /л	90
ХПК, мгО ₂ /л	1800

взаимодействовать с молекулами фенола, или инициировать образование высокоактивных радикалов, имеющих высокую реакционную способность и играющих основную роль в фотокаталитическом окислении фенола [5].

При действии УФ-излучения на обоих катализаторах происходит интенсивное снижение концентрации фенола, которое объясняется разрушением структуры молекулы с образованием низкомолекулярных органических кислот, в дальнейшем также подвергающихся разрушению с образованием диоксида углерода и воды.

Полученные закономерности фотокаталитического окисления фенола в модельном растворе нами были использованы для обезвреживания термальных вод от фенола. В *табл. 1* приведены физико-химические характеристики термальной воды, взятой со скважины Тарнаирского месторождения Республики Дагестан. Как видно из таблицы, термальная вода характеризуется значительным содержанием фенола, превышающим значение ПДК в 7600-12000 раз.

На *рис. 2* представлена зависимость степени очистки фенолсодержащей термальной воды от времени обработки в присутствии в качестве катализатора диоксида титана. Использование TiO₂ было обусловлено тем, что его фотокаталитическая активность при окислении фенола превышает таковую по отношению к оксиду цинка.

Из полученных данных видно, что при использовании в качестве фотокатализатора

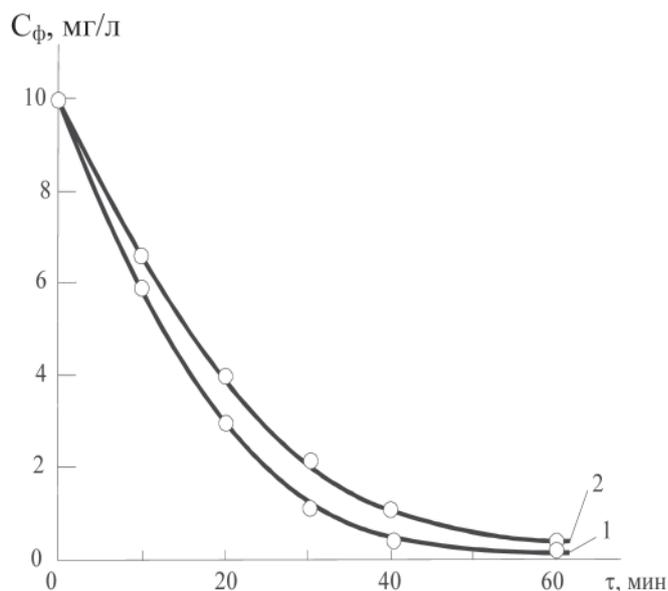


Рис. 1. Зависимость концентрации фенола от времени обработки при фотокаталитическом окислении на различных катализаторах ($V = 200$ мл, $C_{\text{фенола}} = 10$ мг/л, $C_{\text{кат.}} = 0,5$ г/л): 1 – ZnO; 2 – TiO₂.

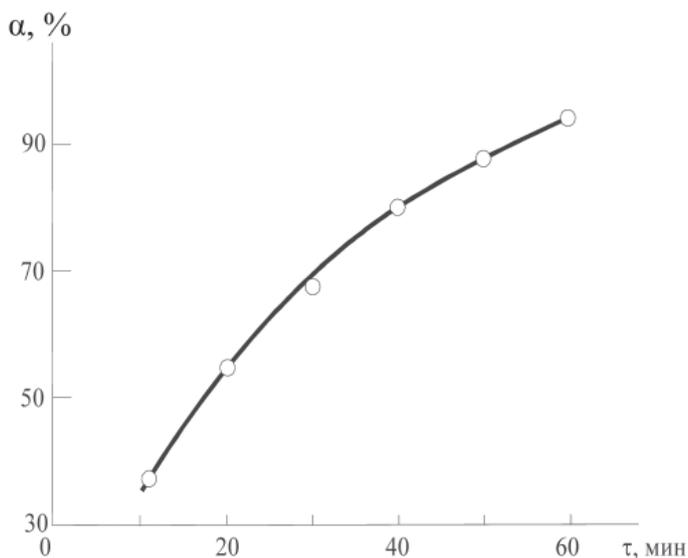


Рис. 2. Зависимость степени очистки фенолсодержащей термальной воды от времени при фотокаталитической обработке в присутствии TiO_2 ($V = 200$ мл, $C_{\text{фенола}} = 10$ мг/л, $C_{\text{кат.}} = 0,5$ г/л).

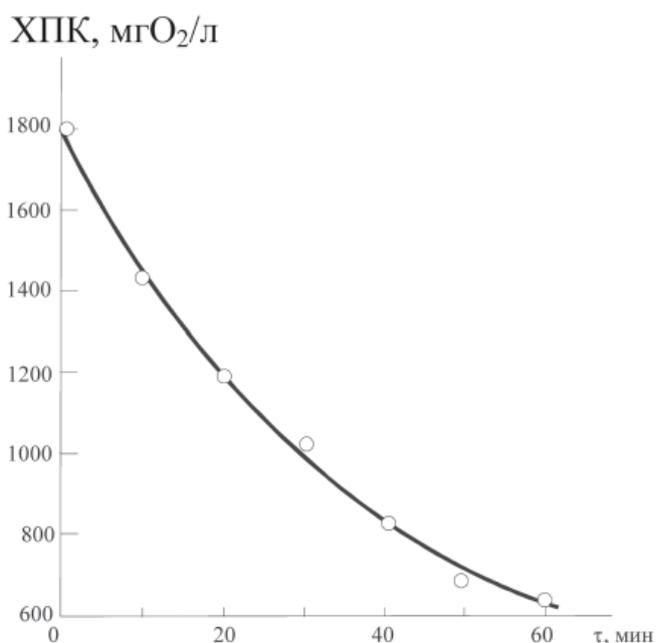
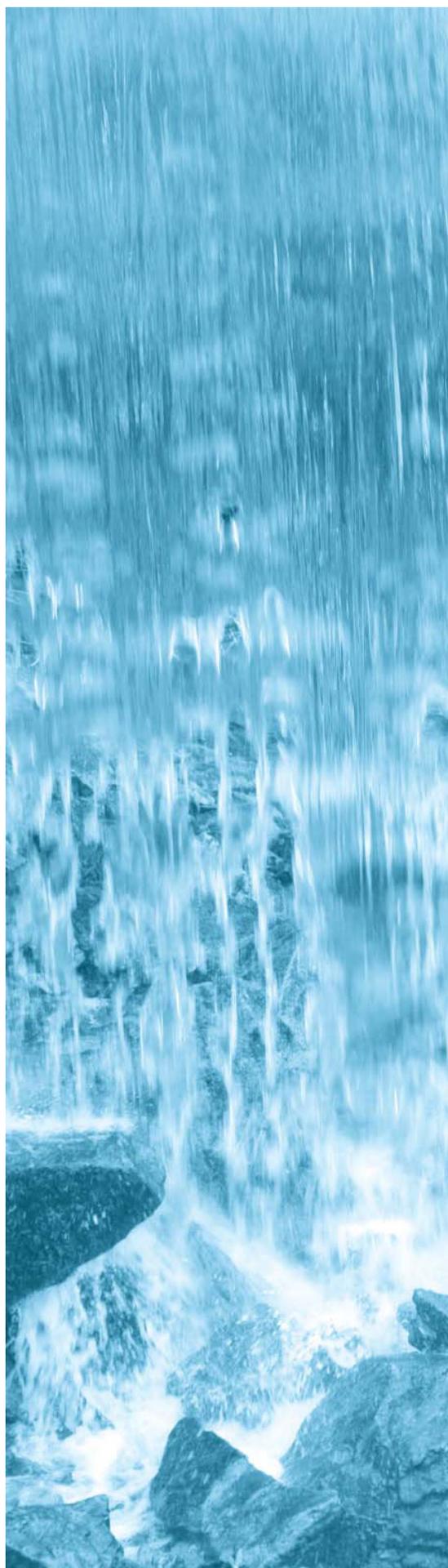


Рис. 3. Зависимость ХПК термальной воды при фотокаталитической обработке в присутствии TiO_2 от времени ($V = 200$ мл, $C_{\text{фенола}} = 10$ мг/л, $C_{\text{кат.}} = 0,5$ г/л)

диоксида титана при обезвреживании термальных вод от фенола степень очистки составляет примерно 91 % и достигается за 50 мин фотокаталитической обработки, тогда как степень очистки модельного фенолсодержащего раствора составляет примерно 98 %.

При проведении экспериментов по фотокаталитической очистке термальной воды контролировалось не только содержание фенола, но и химическое потребление кислорода (ХПК). Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 3 в виде зависи-



мости ХПК термальной воды от времени обработки.

Как видно из полученных данных, при осуществлении фотокаталитической обработки степень снижения ХПК составляет примерно 65 %, тогда как степень очистки по концентрации фенола составляет 91 %.

Таким образом, полученные нами данные по фотокаталитическому окислению фенола в термальных водах показывают, что в данных условиях происходит деструкция фенола с образованием низкомолекулярных органических кислот, что позволяет использовать термальную воду для теплоснабжения и горячего водоснабжения коммунальных, промышленных, сельскохозяйственных предприятий.

Заключение

Исследовано фотокаталитическое обезвреживание фенолсодержащих термальных вод. Показано, что осуществление процесса фотокаталитического окисления фенола под действием УФ-света на диоксиде титана позволяет уменьшить содержание фенола в термальных водах, которое способствует уменьшению экологической нагрузки на регион нахождения термальных вод.

Ключевые слова:

фотокаталитическое окисление, фенол, термальная вода, диоксид титана

Литература:

1. Гасанова Ф.Г. Очистка сточных вод от фенола электрохимическим окислением / Ф.Г. Гасанова, З.М. Алиев // Экология и промышленность России, 2009. № 12. С. 6-8.
2. Gogate P.R. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions / Gogate P.R., Pandit A.B. // Adv. Env. Research, 2004. V. 8, № 3-4. P. 501-551.
3. Исаев А.Б. Фотокаталитическое обесцвечивание растворов азокрасителей под давлением кислорода / А.Б. Исаев, Н.А. Алиева, Н.К. Адамадзева, Г.А. Магомедова, П.А. Рабаданова // Вода: химия и экология, 2010. № 7. С. 13-17.
4. Исаев А.Б. Фотокаталитическое окисление азокрасителей на наночастицах Fe₂O₃ под давлением кислорода / А.Б. Исаев, З.М. Алиев, Н.К. Адамадзева, Н.А. Алиева, Г.А. Магомедова // Российские нанотехнологии, 2009. Т. 4, №. 7-8. С. 106-109.
5. Соболева Н.М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды (обзор) / Н.М. Соболева, А.А. Носович, В.В. Гончарук // Химия и технология воды, 2007. Т. 29., № 2. С. 125-159.



F.G. Gasanova, F.F. Orudzhev, Z.M. Aliev, A.B. Isaev

PHOTOCATALYTIC DEACTIVATION OF PHENOL-CONTAINING THERMAL WATERS

Photocatalytic deactivation of phenol-containing thermal waters has been investigated. While photocatalytic treatment, efficiency

of thermal water cleaning from phenol being 91%, and demand of chemical oxygen reduces to 65%.

Key words: photocatalytic oxidation, phenol, thermal water, titan dioxide

