

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	8	
Название статьи		Страницы	Цит.			
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	НОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ Галиулин Р.В., Галиулина Р.А.	3-8	0			
	ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА РАЗНОТИПНЫХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ Поддубный С.А., Подгорный К.А., Цветков И.А.	9-15	1			
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СИЛЬНОЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ Байбородин А.М., Воронцов К.Б., Богданович Н.И.	16-21	1			
	СПОСОБ УДАЛЕНИЯ АММОНИЯ И ТИОЦИАНАТА ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОГО СТОКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА Григорьева Н.В., Терехова С.В.	22-27	0			
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ						
	ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИД ДЛЯ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВА РЕАГЕНТАМ-ОКИСЛИТЕЛЯМ. ЧАСТЬ 2 Воинцева И.И.	28-35	1			
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МИКРОФИТОБЕНТОСА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПАВЛОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Полева А.О., Шкундина Ф.Б.	42-47	0			
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ВЗВЕШЕННЫХ И РАСТВОРЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ. ЧАСТЬ 2. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ АНИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ Гандурина Л.В., Будыкина Т.А.	48-54	0			
	БИОПРЕПАРАТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ Сваровская Л.И., Алтунина Л.К.	55-60	0			
	ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ И УЛУЧШЕНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТКРЫТЫХ ВОДОЕМОВ Мельников И.О., Трипольская Т.А., Родионова С.А., Артемов А.В.	61-65	0			
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА УРОВНЯ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Захарова М.Е.	66-71	0			
	ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ Труханова Е.В., Вождаева М.Ю., Кантор Л.И., Мельницкий И.А., Кантор Е.А.	72-77	0			
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ Кахраманова Х.Т.К.	78-84	0			
SHORT COMMUNICATIONS						
	ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ	85-88	0			

	<i>Самойлова Н.А.</i>		
	РАСЧЕТ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ В Р. ТОВАРНАЯ <i>Великанов Н.Л., Наумов В.А., Великанова М.Н.</i>	89-94	0
	МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ ДОШКОЛЬНЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЙ <i>Еремейшвили А.В., Фираго А.Л.</i>	95-98	0
	ДООЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ПРОМСТОКОВ ЛОКОМОТИВНЫХ ДЕПО МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ <i>Бутовский М.Э.</i>	99-102	0

НОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ в донных отложениях ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Проведены анализ, систематизация и обобщение информации по проблеме нормирования химических веществ (пестициды, промышленные ингредиенты) в донных отложениях водных экосистем, загрязняемых различными путями. Сделано заключение о возможности решения данной проблемы с использованием геохимических и биогеохимических критериев нормирования как основы разработки предельно допустимых концентраций веществ в донных отложениях.

Введение

Донные отложения (ДО) представляют собой неотъемлемую составляющую водных экосистем и важнейший фактор процесса формирования качества водной массы в них. По уровню загрязнения ДО различными химическими веществами, такими, как пестициды и промышленные ингредиенты, можно составить объективное представление о состоянии водных экосистем, подверженных антропогенному воздействию. Известно, что состояние водных экосистем может ухудшаться в связи с тем, что ДО, аккумулировавшие химические вещества, при определенных условиях становятся источником вторичного загрязнения водной массы. Объективный контроль загрязнения ДО можно осуществлять только при наличии экспериментально обоснованного санитарно-гигиенического норматива отдельного вещества в виде его предельно допустимой концентрации (ПДК). Под последним понимается концентрация вещества в ДО, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени не оказывает негативного воздействия на организм человека при попадании в него тем или иным путем. Располагая подобным средством санитарно-гигиенического контроля можно не только судить о состоянии водных экосистем, но и прогнозировать его ухудшение вследствие вторичного загрязнения водной массы химическими веществами из ДО. Однако сани-

Р.В. Галиулин*,

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

Р.А. Галиулина,

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



тарно-гигиенические нормативы для ДО в нашей стране до сих пор отсутствуют даже на приоритетные химические вещества [1-4]. В этой связи закономерно возникают два вопроса. 1) С помощью каких критериев в настоящее время оценивается загрязнение ДО химическими веществами? 2) Каковы перспективы решения проблемы нормирования химических веществ в ДО?

Поэтому цель данной работы состояла в анализе, систематизации и обобщении информации по проблеме нормирования химических веществ (пестициды, промышленные ингредиенты) в ДО водных экосистем, загрязняемых различными путями, для ответа на выше поставленные вопросы.

Результаты и их обсуждение

Особенности загрязнения донных отложений водных экосистем химическими веществами

Загрязнение водных экосистем и, следовательно, их неотъемлемой составляющей – ДО, химическими веществами происходит

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

различными путями – поверхностным и грунтовым стоком из загрязненных территорий, промышленными сточными водами и т.д. Так, например, оросительная вода с полей увлекает с собой частицы поверхностного слоя почвы с адсорбированными пестицидами и их последующее переотложение обуславливает попадание веществ в ДО водных экосистем. Наблюдения за накоплением таких стойких хлорорганических пестицидов, как ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан) и ГХЦГ (гексахлорциклогексан) в ДО Азовского моря показали, что их содержание повторяет среднегодовой показатель в воде с отставанием на один год (рис. 1) [5].

При этом амплитуда колебаний среднегодовых величин содержания пестицидов в ДО была меньше по сравнению с их концентрацией в воде, что связано с многократным взмучиванием и переосаждением поверхностных слоев ДО. Одной из характерных особенностей пространственного распределения пестицидов в ДО Азовского моря является наличие локальных участков с более высоким содержанием веществ по сравнению с их средними значениями, что обычно приурочено к местам впадения рек, несущих химические вещества в растворенном виде, адсорбированными на взвезях и в коллоидальных формах.

Что касается таких промышленных ингредиентов, как ПХБ (полихлорбифенилы), также относящихся к стойким хлорорганическим соединениям, широко применявшихся в прошлом в качестве диэлектриков, теплоносителей,

Ключевые слова:

водные экосистемы, донные отложения, химические вещества, нормирование, геохимические и биогеохимические критерии, предельно допустимая концентрация

лей, гидравлических жидкостей, пластификаторов, наполнителей пестицидных препаратов и т.д., то их массивное поступление в водные экосистемы сточными водами и другими путями привело к тому, что загрязненность ими ДО оказалась существенно больше, чем ДДТ и ГХЦГ. Другие промышленные ингредиенты – тяжелые металлы (более 40 химических элементов с атомной единицей массы >50), могут поступать в водные экосистемы стоками с так называемых техногенных образований (отвалы и терриконы забалансовых руд, минерализованных пород, шлако- и золотвалы и др.), имеющих в бассейнах рек, а также непосредственно со сточными водами предприятий черной и цветной металлургии и т.д. Кроме того, разнообразные труднорастворимые соединения тяжелых металлов, минеральные и органические сорбенты, включающие металлы, а также субстраты, покрытые тонкой пленкой, содержащие эти вещества, под действием сил гравитации поступают из водной толщи в ДО [6].

Донные отложения как источник вторичного загрязнения водной массы химическими веществами

Вторичное загрязнение водной массы посредством десорбции, например, пестицидов, из ДО обычно происходит при соотношении содержания веществ в ДО и воде >1. Так, наиболее вероятной причиной недавнего загрязнения воды р. Чапаевка (в 1 км ниже г. Чапаевск, Самарская область) ГХЦГ в количествах от 5 до 20 ПДК согласно [7], явилось вымывание данного вещества из ДО, загрязненных за годы функционирования завода по производству стойких хлорорганических пестицидов [8]. Десорбция в воду поглощенных пестицидов из ДО не исключается и при резком изменении кислотности (рН) или возрастании температуры водной массы. Это становится возможным при попадании в водные объекты промышленных сточных вод с экстремальными значениями рН (сильнокислые, сильнощелочные) или с относительно высокой температурой при их сбросе из тепловых или атомных электростанций. Вторичное загрязнение водной массы химическими веществами, в том числе и тяжелыми металлами, может происходить, например, за счет взмучивания ДО во время штормов, при драгировании, т.е. изъятии ДО при дноуглубительных работах и т.д. [6]. Другими факторами, способствующими загрязнению воды тяжелыми металлами из ДО, являются снижение значений рН и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) на границе раздела фаз “ДО – вода”,

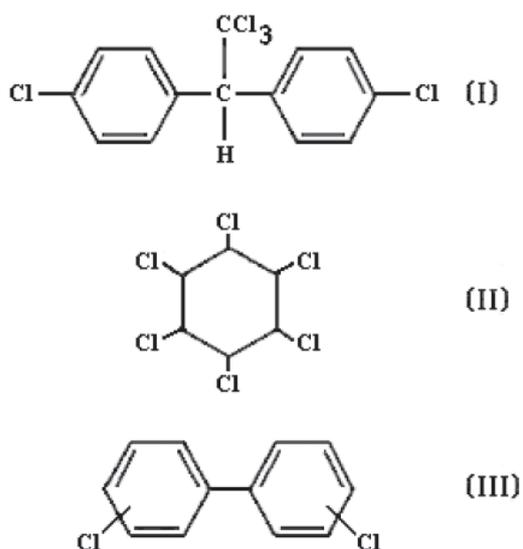


Рис. 1. Стойкие хлорорганические соединения. Пестициды: I – ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан); II – ГХЦГ (гексахлорциклогексан). Промышленные ингредиенты: III – ПХБ (полихлорбифенилы – моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, декахлорбифенил)

создание дефицита растворенного кислорода в водной толще и в самих ДО и т.д. [9].

Донные отложения, загрязненные химическими веществами, как фактор негативного воздействия на ихтиофауну

Накопление таких стойких хлорорганических соединений, как ДДТ, ГХЦГ и ПХБ в ДО представляет немалую опасность для рыб-бентофагов, т.е. рыб, питающихся организмами, живущими на дне водоема или опускающихся на дно в поисках пищи. Так, кумулятивным эффектом ДДТ и ГХЦГ можно объяснить патологические изменения в печени камбалы (вакуолизация гепатоцитов, воспалительная реакция в виде скопления лимфоцитов и т.д.), выловленной в Амурском заливе (залив Петра Великого, Японское море), а также высокую степень поражения поперечно-полосатой мышечной ткани у осетровых рыб (истончение мышечных волокон, появление лизирующих миофибрилл и т.д.) в западных побережьях средней и южной части Каспийского моря, а также на предустьевых пространствах рек Кура и Терек [10, 11]. Как известно, кумулятивный эффект связан с накоплением химических веществ в организме при многократном поступлении относительно небольших их количеств, приводящих в результате к различного рода патологиям. Так, для самок осетровых рыб Азовского моря с относительно высоким содержанием ДДТ, ГХЦГ и ПХБ в их тканях были характерны следующие признаки патологии: изменения параметров детоксикационной системы печени и содержания белка во всех тканях, асинхронность созревания ооцитов и т.д. [12].

Кроме того, в икре осетров с патологией внутренних органов было найдено повышенное содержание свинца.

Стойкие хлорорганические соединения в рыбе и других гидробионтах передаются по трофической цепи к человеку как потребителю рыбной и нерыбной продукции речного и морского промысла, накапливаются в его организме, вызывая патологию крови и печени, увеличивая частоту злокачественных новообразований и т. д. Так, наибольшее содержание ПХБ было обнаружено в крови людей, потреблявших рыбу из оз. Мичиган (США), а значительно меньшее – у людей, потреблявших рыбу из оз. Гурон и оз. Эри (США – Канада), что объясняется относительно низким загрязнением этих водных объектов, входящих в систему Великих озер [13]. В работе [8] отмечен факт, что ~80 % женщин, больных раком молочной железы, питались рыбой, выловленной в водоемах, близко расположенных к вышеупомянутому заводу по производству в прошлом стойких хлорорганических пестицидов в г. Чапаевск. При такой неблагоприятной гидроэкологической ситуации, связанной с загрязнением ДО, становится крайне необходимым осуществление санитарно-гигиенического контроля за состоянием водных экосистем с помощью определенных критериев нормирования химических веществ.

Нормирование химических веществ в донных отложениях водных экосистем

Анализ литературы показал, что в настоящее время для оценки загрязненности ДО водных экосистем химическими веществами, т.е.





для их нормирования, используются два типа критериев – геохимические и биогеохимические. Так, в исследованиях [14] для оценки загрязнения тяжелыми металлами ДО верховья р. Волга (от истока реки до впадения в Иваньковское водохранилище, Тверская область) применялся такой геохимический критерий нормирования, как показатель накопления, характеризующий превышение содержания вещества по сравнению с его фоновым количеством. В другой работе этих авторов [15], проведенной на оз. Селигер (Тверская и Новгородская области), использовался коэффициент концентрации как отношение содержания тяжелых металлов в ДО к количеству веществ в подстилающих породах. По [16] уровень загрязнения ДО юго-восточного района Азовского моря тяжелыми металлами оценивался путем сравнения их средних концентраций с количествами в земной коре. В исследованиях [17] на примере верхней (Иваньковское водохранилище) и нижней Волги (от г. Волгоград до устьевого взморья) степень загрязнения ДО тяжелыми металлами оценивалась с помощью коэффициента накопления как отношение содержания вещества в ДО к его концентрации в воде. В работе [18] изучалась информативность и уточнялась возможность использования так называемого коэффициента донной аккумуляции в качестве индикатора состояния водных экосистем и оценки их хронического загрязнения по данным о накоплении пестицидов, тяжелых металлов и других химических веществ. Коэффициент донной аккумуляции, как и коэффициент накопления в предыдущей работе [17], представлял собой отношение содержания вещества в ДО к его

концентрации в воде. Авторами сделан вывод о том, что информативность коэффициента донной аккумуляции может существенно возрасти при наличии гидробиологических и токсикологических сведений, характеризующих состояние исследуемых водных объектов.

Исходя из вышеприведенного определения ПДК для ДО как средства санитарно-гигиенического контроля негативного воздействия химического вещества на человека в условиях водной экосистемы, рассмотренные геохимические критерии нормирования явно недостаточны для осуществления такого рода контроля. В этой связи прогрессом в разработке санитарно-гигиенических нормативов химических веществ в ДО, в виде предельно допустимого уровня содержания отдельного вещества (ПДУ), явилась работа [19], проведенная на Куйбышевском водохранилище (р. Волга) с использованием геохимического и биогеохимического критериев. Для различных стойких хлорорганических пестицидов, тяжелых металлов и других веществ были разработаны их ПДУ для ДО на основе двух показателей вредности – водно-миграционного и ихтио-транслокационного. Первый показатель характеризует переход химического вещества из ДО в воду, а второй – его переход из воды в рыбу и накопление в ней.

Однако осуществление полноценного нормирования химических веществ в ДО водных экосистем невозможно без 1) общесанитарного показателя вредности, характеризующего изменение численности микроорганизмов и их ферментативной активности в ДО под воздействием веществ; 2) органолептического показателя вредности, характеризующего изменение запаха, наличие привкуса и пищевой ценности рыбной продукции под воздействием веществ (рис. 2).

Необходимость первого показателя вызвана тем, что, например, по повышению численности микроорганизмов и их ферментативной активности можно судить о снижении токсического действия или обезвреживании химических веществ в ДО, происходящих естественным путем.

Как обычно принято при санитарно-гигиеническом нормировании, в результате экспериментального обоснования пороговых концентраций конкретного химического вещества по четырем показателям вредности (общесанитарному, водно-миграционному, ихтио-транслокационному, органолептическому), из них избирают в качестве лимитирующего показателя вредности тот, который имеет наименьшую пороговую величину, что в результате будет представлять собой ПДК данного вещества в ДО водных экосистем

Заключение

Таким образом, необходимость решения проблемы нормирования химических веществ в ДО, как неотъемлемой массы водных экосистем, давно уже назрела. Это диктуется особенностями загрязнения ДО химическими веществами, их представлением как источника вторичного загрязнения водной составляющей, а также негативным воздействием на ихтиофауну, а следовательно, и на человека через пищевые цепи. Данную проблему представляется возможным решить путем использования геохимических и биоге-

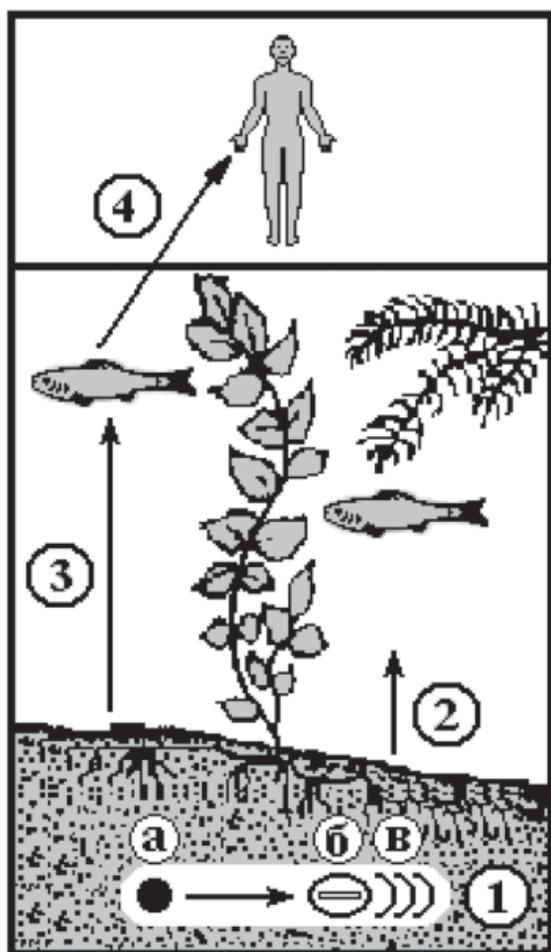


Рис. 2. Показатели вредности для установления предельно допустимой концентрации химического вещества в донных отложениях водных экосистем.

1 – общесанитарный показатель, характеризующий изменение численности микроорганизмов и их ферментативной активности в донных отложениях под действием вещества (а – вещество, б – микробная клетка, в – ферментативная активность); 2 – водно-миграционный показатель, характеризующий переход вещества из донных отложений в воду; 3 – ихтио-транслокационный показатель, характеризующий переход вещества из воды в рыбу и его накопление; 4 – органолептический показатель, характеризующий изменение запаха, наличие привкуса и пищевой ценности рыбной продукции под воздействием вещества

охимических критериев нормирования, т.е. посредством четырех показателей вредности химических веществ (общесанитарному, водно-миграционному, ихтио-транслокационному, органолептическому), лежащих в основе разработки ПДК веществ в ДО. Это даст возможность объективно судить о риске загрязненных ДО для водных экосистем и предпринимать при необходимости соответствующие профилактические меры. К числу последних относится осуществление систематического санитарно-гигиенического контроля содержания приоритетных химических веществ в водных экосистемах с оповещением местного населения о неблагоприятной гидроэкологической ситуации, особенно в условиях использования водных объектов для хозяйственно-питьевых и рекреационных целей или рыбной ловли.

Литература

1. Томилина И.И. Донные отложения как объект токсикологических исследований (обзор) / И.И. Томилина, В.Т. Комов // Биология внутренних вод. 2002. № 2. С. 20-26.
2. Кленкин А.А. Современная характеристика донных отложений Азовского моря по степени загрязненности комплексом наиболее опасных токсикантов / А.А. Кленкин, Л.Ф. Павленко, И.Г. Корпакова, Е.И. Студеникина // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 1. С. 88-92.
3. Соловых Г.Н. Мониторинг содержания металлов в донных отложениях рек центрального региона Оренбургской области / Г.Н. Соловых, Л.В. Голинская, Н.В. Шустова // Гигиена и санитария. 2009. № 6. С. 71-74.
4. Жаковская З.А. Полихлорированные бифенилы и углеводороды в донных отложениях рек бассейна р. Печора / З.А. Жаковская, В.Н. Петрова, Л.О. Хорошко, Г.И. Кухарева, А.А. Лукин // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 1. С. 75-83.
5. Семенов А.Д. Проблемы загрязнения Азовского моря пестицидами // Экологический вестник России. 2005. № 12. С. 55-60.
6. Нахшина Е.П. Тяжелые металлы в системе «вода – донные отложения» водоемов (обзор) // Гидробиологический журнал. 1985. Т. 21. № 2. С. 80-90.
7. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в октябре 2008 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, А.Б. Иванов // Метеорология и гидрология. 2009. № 1. С. 101-108.
8. Ревич Б.А. Рак молочной железы в Чапаевске / Б.А. Ревич, Т.И. Ушакова, О.В.

- Сергеев, В.Ю. Зейлерт // Гигиена и санитария. 2005. № 1. С. 18-21.
9. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов // Гидробиологический журнал. 1999. Т. 35. № 2. С. 97-109.
10. Вашенко М.А. ДДТ и гексахлорциклопексан в донных осадках и печени камбалы *Pleuronectes pinnifasciatus* из Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море) / М.А. Вашенко, И.Г. Сяпина, П.М. Жадан // Экология. 2005. № 1. С. 64-68.
11. Алтуфьев Ю.В. Мониторинг морфофункционального состояния мышечной ткани осетровых и костистых рыб Каспия / Ю.В. Алтуфьев, П.П. Гераскин // Проблемы региональной экологии. 2003. № 6. С. 111-124.
12. Кленкин А.А. Загрязнение приоритетными токсикантами промысловых рыб юго-восточной части Азовского моря / А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 9. С. 39-46.
13. Можаяев Е.А. Влияние загрязнения Великих озер химическими веществами на потребителей рыбы (обзор) / Е.А. Можаяев, Ю.А. Рахманин // Гигиена и санитария. 2001. № 1. С. 71-72.
14. Косов В.И. Концентрации тяжелых металлов в донных отложениях верхней Волги / В.И. Косов, Г.Н. Иванов, В.В. Левинский, Е.В. Ежов // Водные ресурсы. 2001. Т. 28. № 4. С. 448-453.
15. Косов В.И. Исследование распределения тяжелых металлов в донных отложениях оз. Селигер / В.И. Косов, И.В. Косова, В.В. Левинский, Г.Н. Иванов, А.И. Хильченко // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 1. С. 51-59.
16. Кленкин А.А. Загрязненность юго-восточного района Азовского моря тяжелыми металлами и синтетическими поверхностно-активными веществами / А.А. Кленкин, И.В. Кораблина, И.Г. Корпакова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 10. С. 41-48.
17. Бреховских В.Ф. Тяжелые металлы в донных отложениях верхней и нижней Волги / В.Ф. Бреховских, З.В. Волкова, Д.Н. Катунин, В.Д. Казмирук, Т.Н. Казмирук, Е.В. Островская // Водные ресурсы. 2002. Т. 29. № 5. С. 587-595.
18. Никаноров А.М. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях / А.М. Никаноров, А.Г. Страдомская // Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 3. С. 337-344.
19. Степанова Н.Ю. Экологическое нормирование содержания загрязняющих веществ в донных отложениях / Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова, О.К. Анохина // Проблемы региональной экологии. 2007. № 4. С. 42-49.



R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

CHEMICAL SUBSTANCE RATIONING IN BOTTOM SEDIMENTS OF WATER ECOSYSTEMS

The analysis, systematization and generalization of information concerning rationing of chemical substances (pesticides, industrial ingredients) in bottom sediments of water ecosystems polluted by different

ways have been carried out. There has been made a conclusion on the basis of geochemical and biogeochemical criteria of rationing with determination of maximum permissible concentrations of substances in bottom sediments.

Key words: water ecosystems, bottom sediments, chemical substances, rationing, geochemical and biogeochemical criteria, maximum permissible concentration



ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА математического моделирования для изучения гидродинамического РЕЖИМА разнотипных **ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ**

Обсуждается возможность применения нестационарной плановой гидродинамической модели для изучения структуры течений в разнотипных водных экосистемах. Рассматриваются устьевая область малой реки, речной плес водохранилища, включая защищенные мелководья, и водохранилище в целом. Показаны особенности формирования и пространственно-временная изменчивость циркуляции воды в указанных водных объектах.

Введение

В настоящее время наблюдения за состоянием абиотических и биотических компонентов экосистемы водоемов осуществляются следующими группами методов: точечными отборами проб с последующей их обработкой в лабораторных условиях; точечными контактными измерениями с непрерывной регистрацией параметров среды *in situ*; дистанционными измерениями. Применение точечных методов требует соответствующей оценки минимально необходимой частоты наблюдений, поскольку без такой оценки невозможно осуществить полноценное исследование временной изменчивости изучаемых характеристик. Кроме этого необходимо провести обоснование пространственного разрешения сети наблюдений. Контактные методы с использованием автоматизированных систем измерения параметров водной среды позволяют не только изучать пространственно-временную изменчивость полей исследуемых характеристик, но и обойти трудности, которые возникают при применении первого метода [1].

Среди дистанционных методов при гидрологических и гидробиологических исследова-

С.А. Поддубный*,

доктор
географических наук,
старший научный
сотрудник,
заместитель
директора
по научной работе,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
РАН
(ИБВВ РАН)



ниях чаще используются методы, которые основаны на регистрации собственного излучения водной поверхности в инфракрасной области оптического спектра. С использованием установленных на искусственных спутниках Земли радиометров, оптических приборов, тематических картографов и другой аппаратуры появляется возможность изучения батиметрии водоема, его горизонтальной термической структуры, зон подъема и опускания вод, термических фронтов, циркуляционных течений, зон концентрации биомасс планктона [2-5]. Использование спутниковой информации с дальнейшим построением карт для оценки качества воды в озерах и водохранилищах позволяет оперативно выявить экологическое состояние водоема и наметить пути рационального использования ресурсов водных систем. Вместе с тем следует отметить, что использо-

* Адрес для корреспонденции: spod@ibiw.yaroslavl.ru

вание контактных методов с применением современных зарубежных и отечественных измерительных комплексов, так же как и дистанционных методов, отличающихся спецификой обработки и сложностью интерпретации полученной информации, остается все еще крайне дорогостоящим для большинства научно-исследовательских институтов.

На современном этапе изучения водных экосистем важными и эффективными методами исследования процессов формирования гидрологической, гидрохимической и гидробиологической структуры водоемов, помимо непосредственного наблюдения и натурного эксперимента, становятся методы математического моделирования и вычислительный эксперимент. Математические модели предназначены для изучения механизмов и способов оптимизации сложных многопараметрических нелинейных процессов, теоретическое и экспериментальное изучение которых затруднено или невозможно. Исследование механизмов функционирования водных экосистем, в свою очередь, является необходимой основой для разработки прогнозов изменений их состояния в будущем [6].

Цель данной работы заключается в исследовании возможностей нестационарной плановой гидродинамической модели для изучения структуры течений в разнотипных водных экосистемах. В задачи исследования входило моделирование структуры течений при меняющихся во времени гидрометеорологических условиях в период открытой воды, а также обсуждение особенностей формирования и анализ пространственно-временной изменчивости циркуляции воды в пределах рассматриваемых водных объектов.

Материалы и методы исследования

Объектами изучения послужили устьевая область малой р. Ильд, Волжский плес водохранилища, включая правое и левобережные защищенные мелководья и Рыбинское водохранилище в целом (рис. 1). Для моделирования гидродинамического режима Рыбинского водохранилища к настоящему времени имеется опыт использования моделей двух типов – стационарной модели ветровых течений (полных потоков), разработанной А.И. Фельзенбаумом [7] применительно к мелким морям и впоследствии адаптированной ГОИН (Государственный океанографический институт им. Н.Н.Зубова) для озер и водохранилищ, и диагностической модели, основанной на полных нелинейных уравнениях движения и рассматривающей бароклинные эффекты

К.А. Подгорный,
старший научный
сотрудник,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
РАН
(ИБВВ РАН)

И.А. Цветков,
научный сотрудник,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
РАН
(ИБВВ РАН)

[8]. В данном случае моделирование течений в Рыбинском водохранилище основывается на использовании системы уравнений Сен-Венана. Учитывая гидрологические особенности водохранилища, система уравнений теории мелкой воды является наиболее подходящей моделью для описания структуры течений и ее пространственно-временной изменчивости под влиянием различных внешних факторов (изменения ветровой ситуации над водоемом, временных колебаний стока рек и уровня воды). Система уравнений Сен-Венана без учета влияния турбулентного перемешивания имеет следующий вид [6]:

$$U = \frac{1}{h+\zeta} \int_{-h}^{\zeta} u dz, \quad V = \frac{1}{h+\zeta} \int_{-h}^{\zeta} v dz, \quad H = h + \zeta, \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} + g \frac{\partial \zeta}{\partial x} - fV +$$

$$+ g \frac{U \sqrt{U^2 + V^2}}{C^2 H} - \frac{1}{\rho H} \tau_x^s = 0, \quad (2)$$

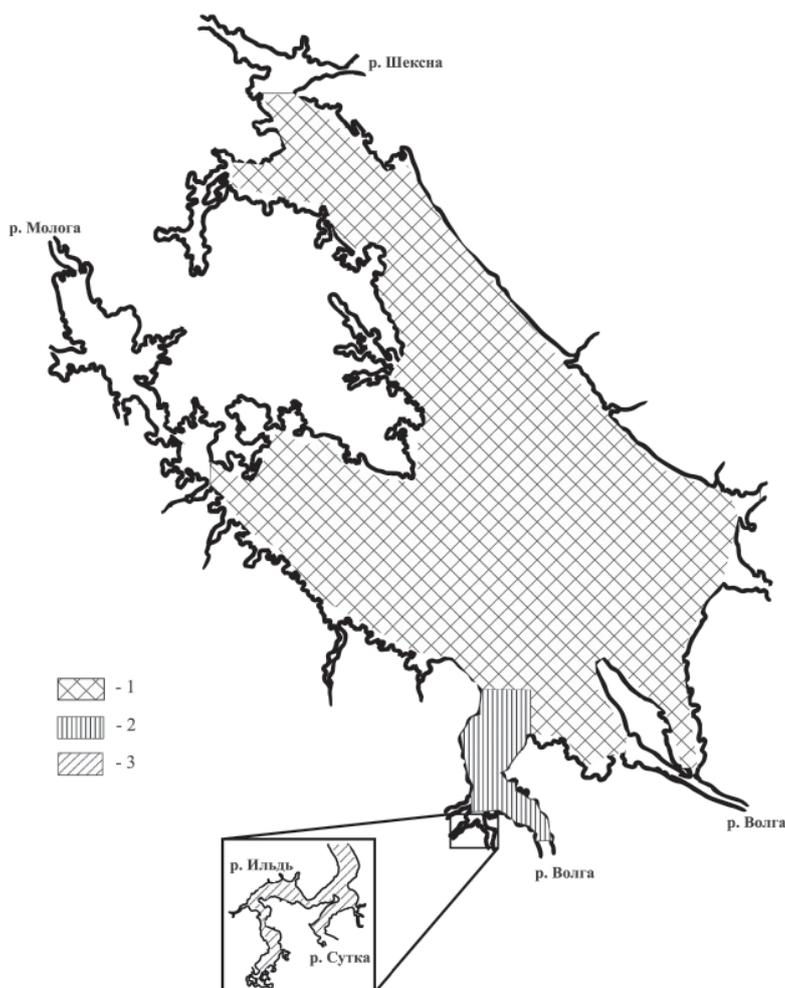


Рис. 1. Расчетные области центральной части (1), Волжского плеса (2) Рыбинского водохранилища и устьевой области р. Ильд (3).

$$\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial t} + U \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial x} + V \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial y} + g \frac{\partial \zeta}{\partial y} + fU +$$

$$+ g \frac{V \sqrt{U^2 + V^2}}{C^2 H} - \frac{1}{\rho H} \tau_y^s = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial(HU)}{\partial x} + \frac{\partial(HV)}{\partial y} = 0, \quad (4)$$

где: U, V – проекции вектора средней по глубине скорости на оси координат, причем ось Ox направлена на восток, ось Oy – на север, ось Oz – вверх; ζ – возвышение свободной поверхности над отсчетной поверхностью уровня; h – расстояние от отсчетной поверхности уровня до дна; $H = h + \zeta$ – полная глубина водоема в заданный момент времени; f – параметр Кориолиса; g – ускорение свободного падения; τ_x^s, τ_y^s – проекции касательного напряжения ветра на оси координат; ρ – плотность воды; C – коэффициент Шези.

При развитой турбулентности течения в соответствии с законом Ван-Дорна для расчета составляющих касательного напряжения ветра принимаются следующие соотношения:

$$\tau_x^s = \theta \rho_a W_a^2 \cos \alpha_w, \quad \tau_y^s = \theta \rho_a W_a^2 \sin \alpha_w,$$

где: W_a – скорость ветра над водоемом, α_w – направление ветра, ρ_a – плотность воздуха, θ – коэффициент гидравлического сопротивления на водной поверхности. Коэффициент Шези учитывает потерю энергии на преодоление сил трения, зависящих от степени шероховатости и поперечных размеров русла (или глубины водоема). Для его расчета применяются различные полуэмпирические формулы. В данной работе для определения коэффициента Шези использовалась более простая формула Маннинга.

Система уравнений (1) – (4) дополняется следующими граничными условиями. На твердом контуре задается условие непротекания, то есть равенство нулю нормальной составляющей средней по глубине скорости течения: $\bar{U}_n = 0$. На жидкой границе используется условие излучения гравитационных волн:

$$\bar{U}_n = \zeta \sqrt{\frac{g}{H}}, \quad \text{если } \bar{U}_n \geq 0 \quad \text{и} \quad \begin{cases} \bar{U}_n = \zeta \sqrt{\frac{g}{H}}, \\ \bar{U}_\tau = 0, \end{cases} \quad \text{если } \bar{U}_n \leq 0$$

где \bar{U}_τ – касательная составляющая средней по глубине скорости течения. В местах впадения рек используется энергетическое условие:

$$U_n^2 + g\zeta = \frac{Q_{river}^2}{W_{river}^2 h_{river}^2}$$



где: Q_{river} – расход воды, W_{river} – ширина створа, h_{river} – средняя глубина в створе реки. В качестве начальных условий использовались нулевые значения скоростей и уровня (состояние покоя). При смене ветровой ситуации над водоемом начальными полями являлись величины скоростей течения и возвышения уровня, полученные на предыдущем шаге по времени.

Оценка роли отдельных слагаемых в системе уравнений Сен-Венана, выполненная нами в работе [6], показала, что при моделировании течений в мелководных нестратифицированных водоемах необходимо учитывать вклад всех слагаемых в системе уравнений теории мелкой воды. При этом любые попытки изменения исходной системы уравнений вызывают необходимость тщательного анализа вариантов постановки граничных условий и приспособления их к сделанным допущениям [9]. Это, в свою очередь, может потребовать коренного пересмотра и численного метода решения поставленной модельной задачи.

Для численного интегрирования системы уравнений (1) – (4) при выбранных граничных условиях применялась C -сетка Аракавы и неявная, разнесенная по пространству и времени разностная схема с применением метода переменных направлений. Для предотвращения и подавления вычислительной неустойчивости использовалась процедура фильтрации полей возвышения свободной поверхности над отсчетной поверхностью уровня с помощью девятиточечного изотропного косинус-фильтра Тьюки [6]. Для верификации модели использовались архивные материалы лаборатории гидрологии и гидрохимии ИБВВ РАН за период с 1988 по 1993 гг. по регистрации параметров течений самописцами БПВ-2р и АЦИТТ. Самописцы устанавливались на автономных буйковых станциях (АБС) в открытой части водохранилища на горизонте 0,6 Н. В процессе про-

верки модели использовались также данные измерений параметров течений дрейфующими поплавками. В этом случае паруса поплавков погружались на заданные горизонты (0, 1, 2 м и т.д.). Сами поплавки снабжались GPS-логгерами. Частота записи географических координат логгеров составляла 1 мин. После компьютерной обработки значений координат строились траектории перемещения поплавков на различных горизонтах.

Результаты и их обсуждение

Моделирование гидродинамического режима перечисленных выше водных объектов проводилось в следующей последовательности: Рыбинское водохранилище, Волжский плес с защищенными мелководьями, устьевая область малой реки Ильд.

Циркуляция вод в Рыбинском водохранилище. Расчеты течений выполнялись на квадратной пространственной сетке с постоянным шагом 2 км. В соответствующих граничных узлах расчетной сетки задавались среднемесячные многолетние данные по расходам воды через Угличский, Шекснинский гидроузлы (г/у) и р. Молога, а также сбросу воды через Рыбинский г/у в период с мая по октябрь (рис. 2 а).

Уровень воды водохранилища принимался постоянным. Метеорологическая информация задавалась в виде многолетних средне-суточных значений скорости и направления ветра.

Верификация нестационарной гидродинамической модели по данным наблюдений за параметрами течений на АБС показала, что расхождение рассчитанных и фактических скоростей течений не превышает ошибку измерения последних (2 см/с). Ошибка расчета направлений течений составляет в среднем 15-20 %.

Численные эксперименты, проведенные при указанных выше граничных условиях, позволили выявить особенности формирования нестационарного поля течений на отдельных участках водохранилища. Так, в центральной части водоема циркуляционные зоны начинают образовываться через 4-5 ч после смены ветровой ситуации над водоемом (рис. 3).

Структура течений полностью формируется в течение 16-18 ч. Время начала выхода на стационар и общее время установления течения контролируется путем расчета величин общей энергии.

Для всех вариантов экспериментов было показано, что наиболее быстрое изменение структуры течений наблюдается в течение

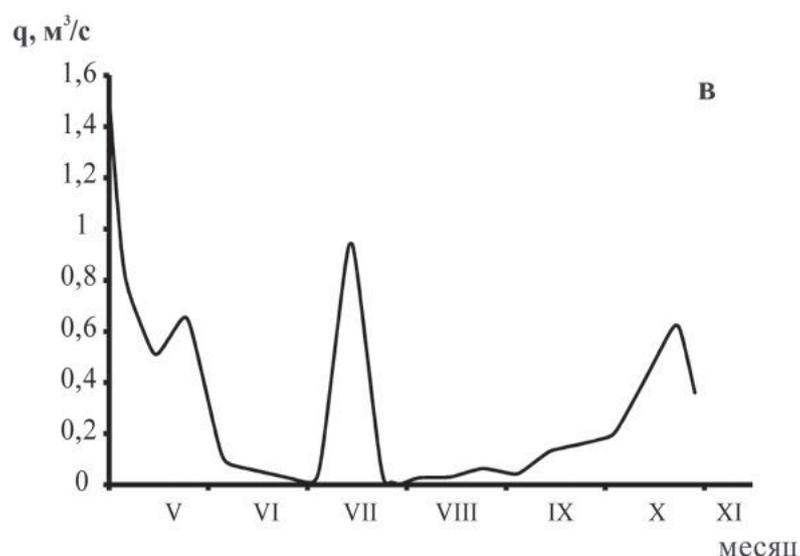
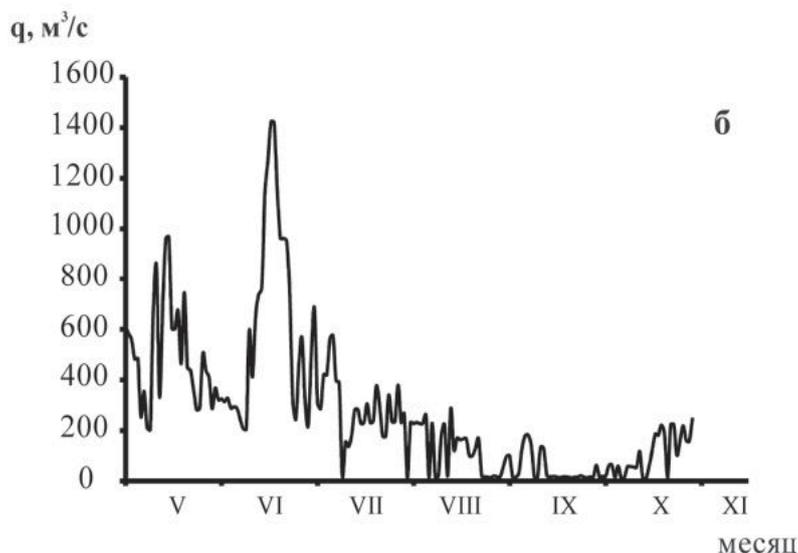
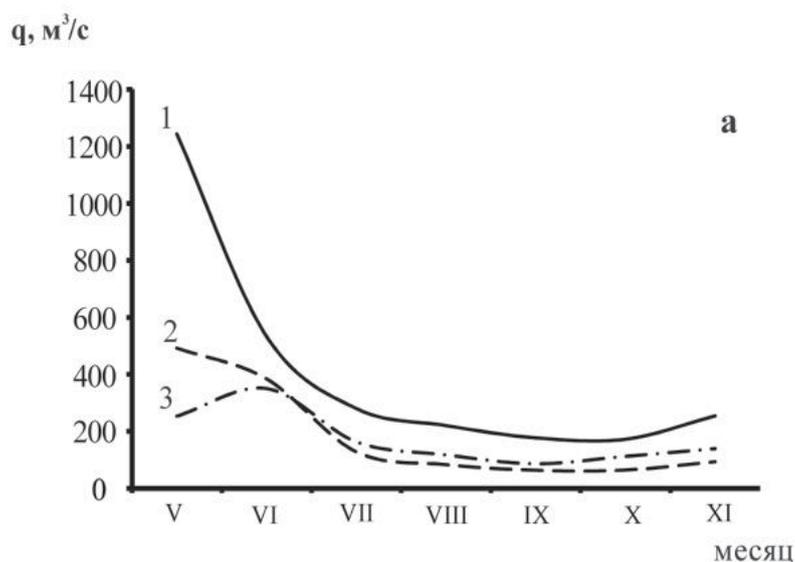


Рис. 2. Среднемесячные расходы воды через Угличский (1), Шекснинский (3) г/у и по р. Молога (2) по [10] (а), среднесуточные расходы через Угличский г/у в 2005 г. (б), среднесуточные расходы по р. Ильд в 2007 г. (в).

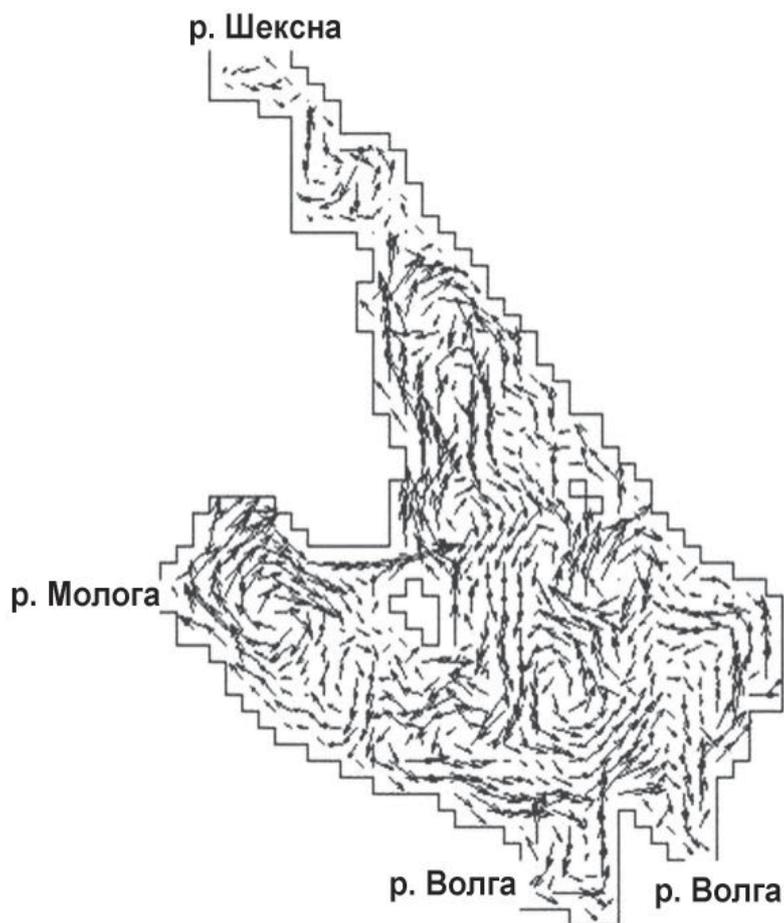


Рис. 3. Расчетное поле течений в Рыбинском водохранилище при скорости ветра 6,9 м/с, направлении ветра 50° (максимальная скорость течения 16,3 см/с, средняя – 5,6 см/с).

первых 6 ч модельного времени. Топография дна и направление ветра оказывают существенное влияние на формирование и количество зон круговоротов воды. Вычисления по нестационарной плановой модели в целом соответствуют результатам вычислений по стационарной модели полных потоков А.И. Фельзенбаума [7]. Однако важным достоинством и преимуществом нестационарной плановой модели течений является ее способность качественно и количественно правильно воспроизводить, во-первых, течения

не только на глубоководных, но и на мелководных участках водоема, и, во-вторых, чисто стоковый перенос воды в водохранилище при полном отсутствии ветра.

Циркуляция вод в Волжском плесе. Расчеты выполнялись на квадратной пространственной сетке с постоянным шагом 250 м. В качестве граничных условий для моделирования течений в Волжском плесе водохранилища задавались среднесуточные данные по сбросам воды через Угличский г/у и среднесуточные значения скорости и направления ветра в мае-октябре 2005 г. при неизменном уровне водоема (рис. 2 б).

В результате моделирования выявлены необходимые условия формирования систем циклонических и антициклонических циркуляций на различных участках Волжского плеса. Так, при расходах выше 650-700 м³/с и средних скоростях ветра до 7-8 м/с любого направления формирование системы круговоротов практически не происходит. Распространение водных масс аналогично их переносу по руслам рек. При расходах от 200 до 600 м³/с формирование системы круговоротов в наибольшей степени зависит от направления ветра. В случае последовательной смены направлений ветра каждые сутки с шагом 45°, время начала установления течений зависит как от предшествующей их структуры, так и от направления ветра относительно оси водоема. Это время может меняться от 4-5 до 10-12 ч, соответственно, при продольных и боковых ветрах. Соответственно, и время выхода на стационар меняется от 10-12 до 15-17 ч.

Разнонаправленные круговороты в количестве 2-3 шт. формируются над право- и левобережной затопленной поймой. Локальные круговороты образуются вокруг островов. При расходах менее 100 м³/с формируется более сложная циркуляционная структура, причем определяющую роль при этом играют ветровые условия, морфометрия плеса и особенности рельефа дна (рис. 4).



Циркуляция вод в устьевой области малой реки. Моделирование формирования и внутригодовой изменчивости структуры течений в устьевой зоне р. Ильд проводилось на период с 1 мая по 31 октября 2007 г. При этом задавались среднесуточные значения параметров ветра, а также среднесуточные расходы воды р. Ильд (рис. 2 в). В месте слияния р. Ильд и р. Сутка расход последней принимался постоянным и равным $10 \text{ м}^3/\text{с}$. Пространственный шаг квадратной расчетной сетки составил 50 м.

Результаты проведенного модельного эксперимента показали, что формирование и внутригодовая изменчивость структуры течений в устьевой зоне р. Ильд определяется, преимущественно, воздействием ветра и морфометрическими особенностями области моделирования. Влияние стока в целом незначительно и наблюдается только при достаточно малых скоростях ветра (менее $1,5 \text{ м/с}$).

Время формирования устойчивой пространственной структуры течений меняется от 6 до 10 ч (в среднем 7 ч) в зависимости от скорости и направления ветра. Размеры

Ключевые слова:

моделирование,
течение,
режим,
формирование,
экосистема

циркуляционных зон вдоль наибольшей из осей – от 50 до 500 м, а средний их размер порядка 150-250 м. Области образования циклонической и антициклонической циркуляции на участке до места впадения р. Сутка располагаются примерно в одних и тех же местах, количество таких областей порядка 8-10. Их положение зависит, главным образом, от силы и направления ветра, морфометрических особенностей устьевой зоны на пути потока. Однако направление круговорота воды и положение осей каждой циркуляционной зоны определяется направлением ветра. От силы ветра, текущего положения уровня воды и глубины зависят величины скоростей течения. В зоне слияния рек Ильд и Сутка пространственно-временная структура течений отличается наибольшим разнообразием (рис.5).

Сравнение данных наблюдений течений с помощью поплавков и расчетов по модели показало, что величины модуля средней по вертикали скорости течений отличаются не более чем на 5-10 %. Расхождения в направлениях течения составляют от 9 до 16 %. Таким образом, можно сделать вывод о том, что модель качественно и количественно правильно воспроизводит структуру поля течений как на мелководных, так и на глубоководных участках устьевой зоны.

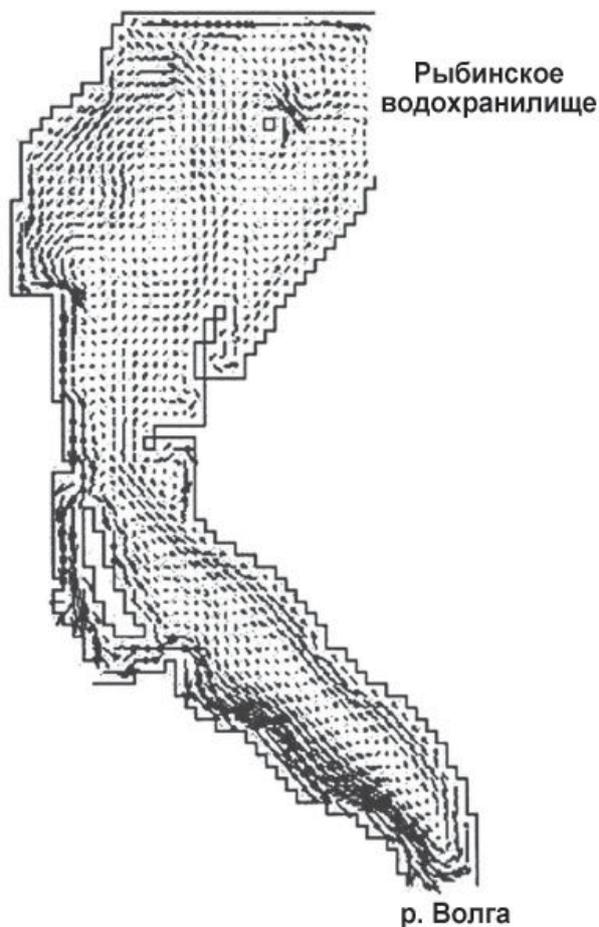


Рис. 4. Расчетное поле течений в Волжском плесе Рыбинского водохранилища при скорости ветра $2,0 \text{ м/с}$, направлении ветра 315° (максимальная скорость течения $3,5 \text{ см/с}$, средняя – $0,5 \text{ см/с}$).

Заключение

Результаты проведенной работы позволили подготовить методическую основу для дальнейшего развития и совершенствования имеющейся в настоящее время версии гидродинамической модели. В частности, теоретически и алгоритмически проработаны вопросы включения в модель временного хода уровня воды и учета на мелководных участках высшей водной растительности. Кроме того, разработанная и реализованная нами процедура предотвращения и подавления нелинейной вычислительной неустойчивости позволяет эффективно использовать нестационарную гидродинамическую модель не только для решения собственно гидрологических задач, но также применять эту модель для численного интегрирования систем уравнений термодинамического и гидробиологического блоков имитационной модели водной экосистемы как Рыбинского водохранилища, так и других внутренних водоемов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-05-00029).

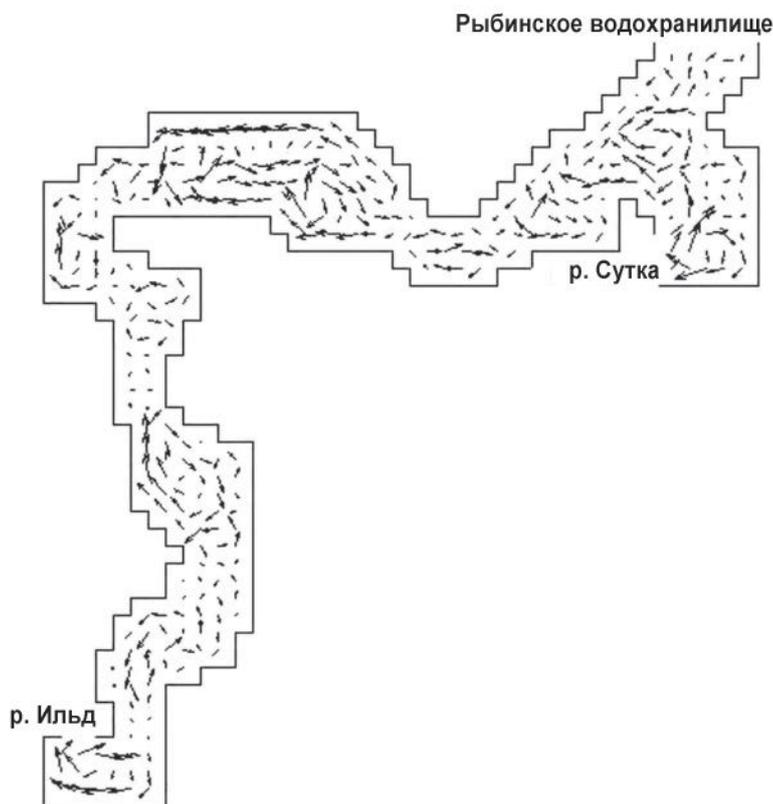


Рис. 5. Расчетное поле течений в устьевой зоне р. Ильд при скорости ветра 2,9 м/с, направлении ветра 170° (максимальная скорость течения 3,1 см/с, средняя – 1,2 см/с).

Литература

1. Левашов Д.Е. Техника экспедиционных исследований: Инструментальные методы и технические средства оценки промысловых факторов среды. М.: ВНИРО, 2003. 400 с.
2. Филатов Н.Н. Гидродинамика озер. С-Пб.: Наука, 1991. 200 с.
3. Гарбук С.В. Космические системы дистанционного зондирования Земли / С.В. Гарбук, В.Е. Гершензон. М.: А и Б, 1997. 296 с.

4. Brezonik P. Landsat-based Remote Sensing of Lake Water Quality Characteristics, Including Chlorophyll and Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) / P. Brezonik, K.D. Menken, M.Bauer // Lake and Reservoir Management. 2005. V. 21, № 4. P. 373-382.

5. Hedger R.D. Atkinson. Spatial dynamics of estuarine water surface temperature from airborne remote sensing / R.D. Hedger, T. J. Malthus, A.M. Folkard, P.M. Atkinson // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2007. № 71. P. 608-615.

6. Подгорный К.А. Математическое моделирование пресноводных экосистем нестратифицированных водоемов (алгоритмы и численные методы). Рыбинск: ОАО «Рыбинский Дом печати», 2003. 328 с.

7. Фельзенбаум А.И. Теоретические основы и методы расчета установившихся морских течений. М.: Наука, 1960. 127 с.

8. Демин Ю.Л. О роли бароклинных эффектов в динамике Рыбинского водохранилища / Ю.Л. Демин, И.О. Ахвердиев, А.С. Литвинов, С.А. Поддубный // Вод. ресурсы. 1991, Т. 18, № 4. С. 55-65.

9. Баклановская В.Ф. О краевых задачах для системы уравнений Сен-Венана на плоскости / В.Ф. Баклановская, Б.В. Пальцев, И.И. Чечель // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 1979. Т. 19, № 3, С.708-725.

10. Литвинов А.С. Многолетние изменения гидрологического режима р. Мологи / А.С. Литвинов, А.В. Законнова // Тр. IV науч.-практ. конфер. по актуальн. пробл. экол. Ярославской обл. Ярославль: ВВО РЭА, 2008. С. 159-164.

11. Эдельштейн К.К. Водохранилища России: экологические проблемы, пути их решения. М.: ГЕОС, 1998. 277 с.

S.A. Poddubniy, K.A. Podgorniy, I.A. Tsvetkov

MATHEMATICAL MODELING FOR HYDRODYNAMIC REGIME ANALYSIS OF VARIOUS WATER ECOSYSTEMS

Possibility of scheduled hydrodynamic model application for flow structure analysis has been discussed. River mouth area, water basin stretch including shallow water

areas and whole water reservoir have been investigated. Forming peculiarities and space-time variation of water circulation have been revealed.

Key words: modeling, current, regime, formation, ecosystem

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СИЛЬНОЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Исследована эффективность локальной очистки сточных вод, образующихся после мокрой окорки древесины в древесно-подготовительном цехе целлюлозно-бумажных предприятий методом коагуляции. Представлены данные по влиянию pH среды, дозировки коагулянта и флокулянта. На основании экспериментальных данных разработана технология локальной очистки стока древесно-подготовительных цехов.

Введение

Одно из первых мест по объемам водопотребления и водоотведения в Российской Федерации занимает целлюлозно-бумажная промышленность, и особенно характерно это для Архангельской области, на территории которой работает ряд крупных целлюлозно-бумажных комбинатов. Так, в 2009 г. данными предприятиями на производственные нужды было использовано около 504 млн м³ поверхностных вод, при этом более 61 % из них потребили предприятия лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности. В то же время около 67 % от общего количества сточных вод (СВ) сбрасывается в природные водоемы без достаточной очистки, и только около 1,8 % очищается согласно установленного норматива [1]. В результате наблюдается серьезное превышение уровней предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в поверхностных водах в несколько раз. Данная ситуация объясняется, в первую очередь, неудовлетворительной работой существующих очистных сооружений целлюлозно-бумажных предприятий и отсутствием систем локальной очистки СВ.

СВ целлюлозно-бумажных предприятий отличаются сложным и неопределенным составом, что усложняет и удорожает их

А.М. Байбородин*,

аспирант кафедры
лесохимических
производств,
Северный
(Арктический)
федеральный
университет

К.Б. Воронцов,

кандидат
технических наук,
доцент кафедры
лесохимических
производств,
Северный
(Арктический)
федеральный
университет



обезвреживание традиционными методами. Традиционной схемой очистки стоков, используемой большинством целлюлозно-бумажных предприятий, является: 1) смешение всех СВ предприятия в один поток и 2) биологическая очистка этого значительного по объему и сложного по составу потока. Такая технология высокочувствительна и малоэффективна, что можно объяснить следующими причинами. В составе СВ целлюлозно-бумажных предприятий присутствуют экстрактивные вещества коры древесины, которые попадают в стоки на стадии мокрой окорки в древесно-подготовительном цехе. Эти соединения являются биологически трудноокисляемыми и при биологической очистке практически не разрушаются и

* Адрес для корреспонденции: bajartyom@yandex.ru

попадают в природные водоемы, нанося окружающей среде непоправимый ущерб.

СВ древесно-подготовительного цеха называются сильнозагрязненными – их вклад в общий сток предприятия может достигать 30-40 % по химическому потреблению кислорода (ХПК) и взвешенным веществам (ВВ) [2].

В Российской Федерации имеется опыт доочистки всего потока СВ после стадии биологической очистки (Байкальский ЦБК, Селенгинский ЦБК) с использованием методов коагуляции, однако применение такой системы сопровождается необходимостью обработки очень больших объемов сильно разбавленных сред.

Нами предлагается использовать метод коагуляции для удаления биорезистентных органических веществ из СВ предприятий целлюлозно-бумажной промышленности на стадии локальной очистки без их разбавления при поступлении на внеплощадочные очистные сооружения.

Ранее этот метод был опробован нами для очистки сильнозагрязненных производственных СВ ОАО «Архангельский ЦБК». Эффективность очистки для стока древесно-подготовительного цеха составила по ХПК 80 %, по цветности 95 %, по ВВ 95 %; для стока условно чистых вод по ХПК 80 %, по цветности 90 %, по ВВ 90 % [3, 4].

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводили на модельной СВ, полученной путем водной экстракции коры ели, сосны, березы, осины, измельченной и высушенной на воздухе. В отфильтрованном экстракте определяли величину ХПК. После этого экстракт разбавляли дистиллированной водой до нужной концентрации загрязнений по ХПК. Коагуляционную обработку проводили при помощи флокулятора, варьируя различные параметры (продолжительность и скорость перемешивания, pH и т. д.). В осветленной воде определяли ХПК и цветность в соответствии с ГОСТ [5, 6].

В качестве реагентов использовали коагулянт оксихлорид алюминия (ОХА), а также катионный флокулянт 7162 фирмы «Nalco» для улучшения седиментационных свойств осадка, действие которого связано с увеличением размеров образовавшихся хлопьев, что приводит к росту скорости осаждения и, соответственно, эффективности очистки СВ. Рабочая концентрация раствора коагулянта составила 1 % по Al_2O_3 , флокулянта – 0,005 %.

Н.И. Богданович,

доктор технических наук, профессор кафедры лесохимических производств, Северный (Арктический) федеральный университет

Результаты и их обсуждение

На начальном этапе исследовали влияние pH как основного фактора, от которого зависит эффективность коагуляционной очистки. Результаты очистки на примере воды из коры осины представлены в *табл. 1* и на *рис. 1*.

Из данных следует, что наилучший эффект по снижению ХПК и цветности получен в интервале pH 6,0-6,2. Учитывая то, что исходное значение pH проб было около 4,5, необходима корректировка pH среды в процессе обработки с помощью щелочных реагентов, например, гидроксида натрия.

Все последующие эксперименты были проведены с соответствующей корректировкой pH. Вторым исследованным показателем является дозировка коагулянта. Результаты экспериментов приведены в *табл. 2* и на *рис. 2*.

Наибольшая степень очистки по цветности достигнута при дозировке ОХА 50 мг/л (90%), по ХПК – при дозировках от 40 мг/л (50 %).

Таблица 1

Зависимость эффективности коагуляционной очистки от pH среды

Дозировка ОХА, мг Al_2O_3 /л	pH		Показатели воды после очистки		Эффективность очистки, %	
	исх.	кон.	Цветность, ° ПКШ	ХПК, мг O_2 /л	по цветности	по ХПК
60	4,86	5,61	325	384	35	24,7
		5,84	225	377	55	26,1
		6,06	155	340	69	33,3
		6,15	155	327	69	35,9
		6,26	180	384	64	24,7
		6,4	210	370	58	27,5

Примечание: исходные показатели модельной СВ из экстракта коры осины – ХПК 510 мг O_2 /л, цветность 500° ПКШ.

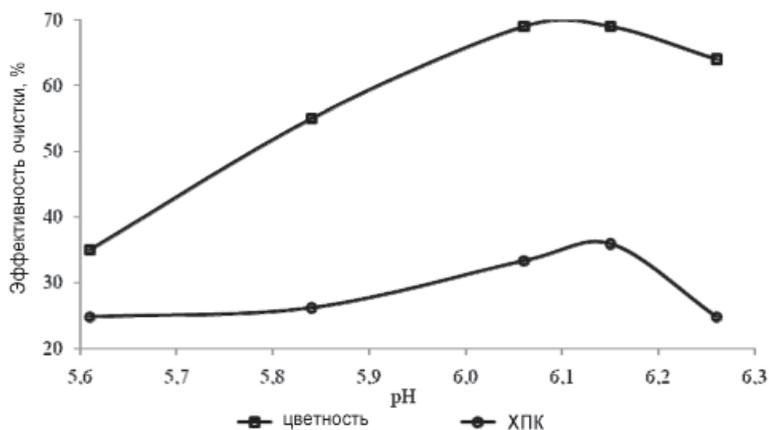


Рис. 1. Влияние pH на эффективность очистки модельной сточной воды из экстракта коры осины по ХПК и цветности.

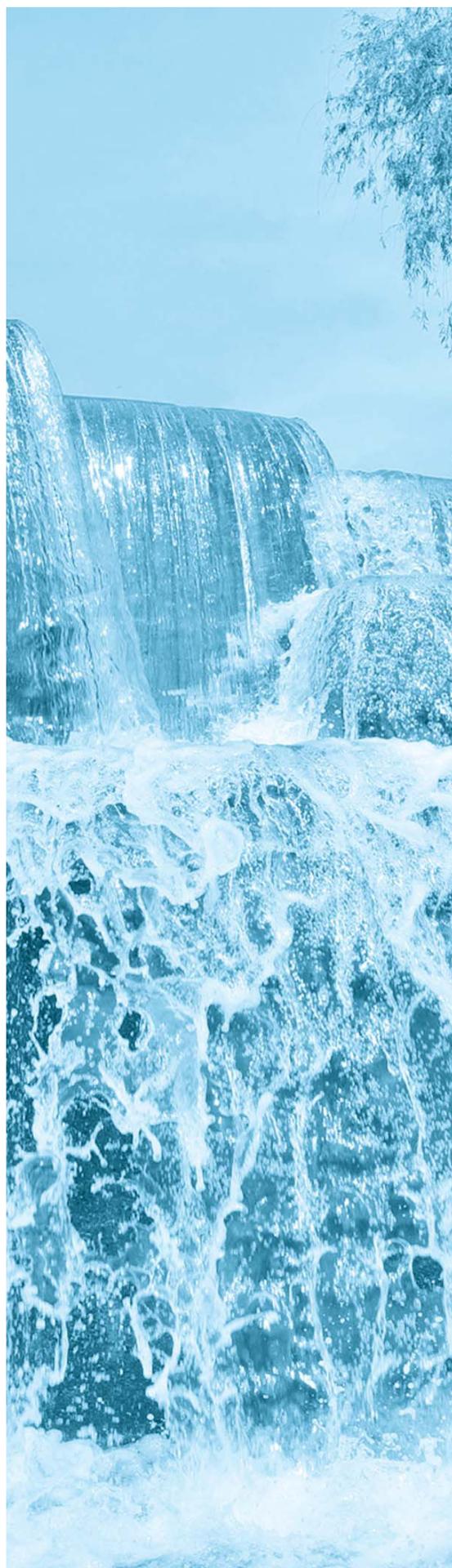


Таблица 2

Зависимость эффективности коагуляционной очистки от дозировки коагулянта

Дозировка ОХА, мг Al_2O_3 /л	Показатели воды после очистки		Эффективность очистки, %	
	Цветность, °ПКШ	ХПК, мг O_2 /л	по цветности	по ХПК
30	1324	591	21,19	25,85
35	963	459	42,68	42,41
40	410	376	75,60	52,82
45	225	372	86,61	53,32
50	140	368	91,67	53,83
55	152	372	90,95	53,32
60	101	385	93,99	51,69

Примечание: исходные показатели модельной СВ из экстракта коры ели – ХПК 684 мг O_2 /л, цветность 1800° ПКШ.

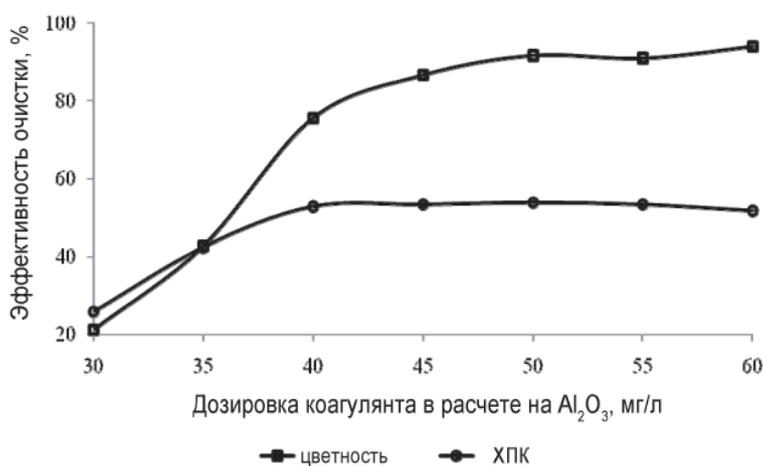


Рис. 2. Влияние дозировки ОХА на эффективность очистки модельной сточной воды из экстракта коры ели.

Таблица 3

Зависимость эффективности коагуляционной очистки от скорости перемешивания

Скорость перемешивания, об/мин	Показатели очищенной воды			Эффективность очистки, %	
	pH	Цветность, °ПКШ	ХПК, мг O_2 /л	по цветности	по ХПК
40	6,11	390	511	84,7	48,8
50	6,25	220	470	91,4	53,0
60	6,11	220	472	91,4	52,8
70	6,08	250	469	91,8	53,1
80	6,07	280	451	93,0	54,9
90	6,12	220	470	91,4	53,0
100	6,13	190	471	92,5	52,9
110	6,15	220	482	91,4	51,8
120	6,12	310	487	87,8	51,3

Примечание: исходные показатели модельной воды из экстракта коры сосны – ХПК 996 мг O_2 /л, цветность 2550° ПКШ.

Таблица 4

Влияние продолжительности перемешивания на эффективность коагуляционной очистки

Продолжительность перемешивания, сек	Показатели очищенной воды				Эффективность очистки, %	
	рН	Цветность, °ПКШ	ХПК, мгО ₂ /л	Концентрация ВВ, мг/л	по цветности	по ХПК
40	6,11	280	508	33	60,3	56,9
60	6,25	660	613	42	49,2	48,1
80	6,11	620	574	34	55,3	53,4
100	6,08	300	546	31	65,0	51,3
120	6,07	540	606	37	58,4	48,6
140	6,12	600	584	35	55,0	50,5
160	6,13	200	536	27	54,6	54,6
180	6,15	620	637	36	58,4	50,1

Примечание: исходные показатели модельной СВ из экстракта коры сосны – ХПК 1180 мг О₂/л, цветность 1298° ПКШ.

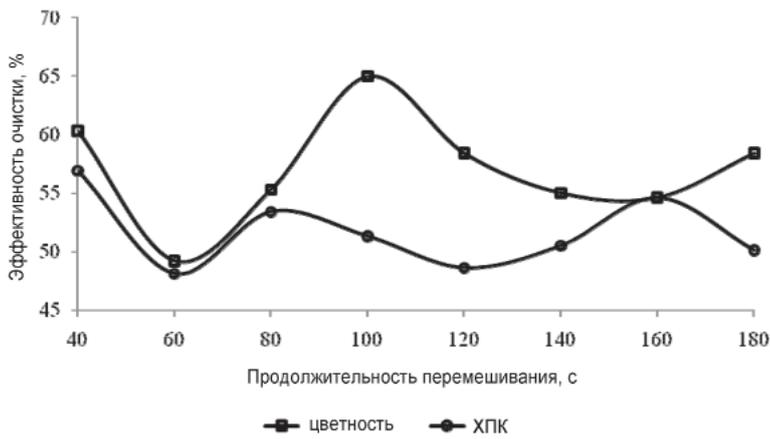


Рис. 3. Влияние продолжительности перемешивания на эффективность очистки с использованием ОХА.

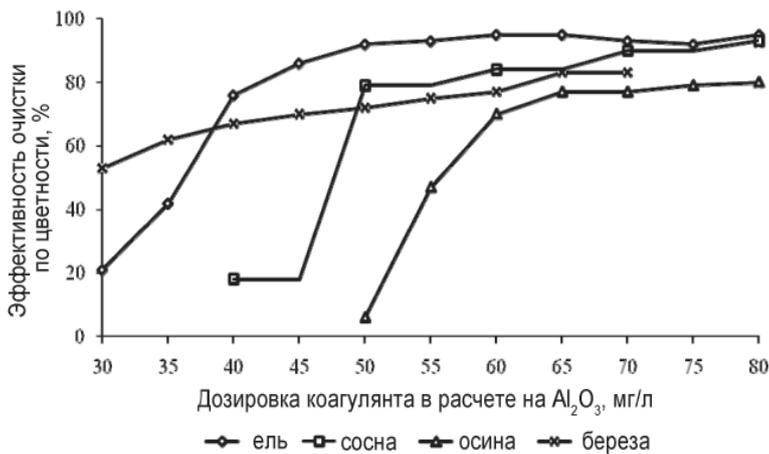
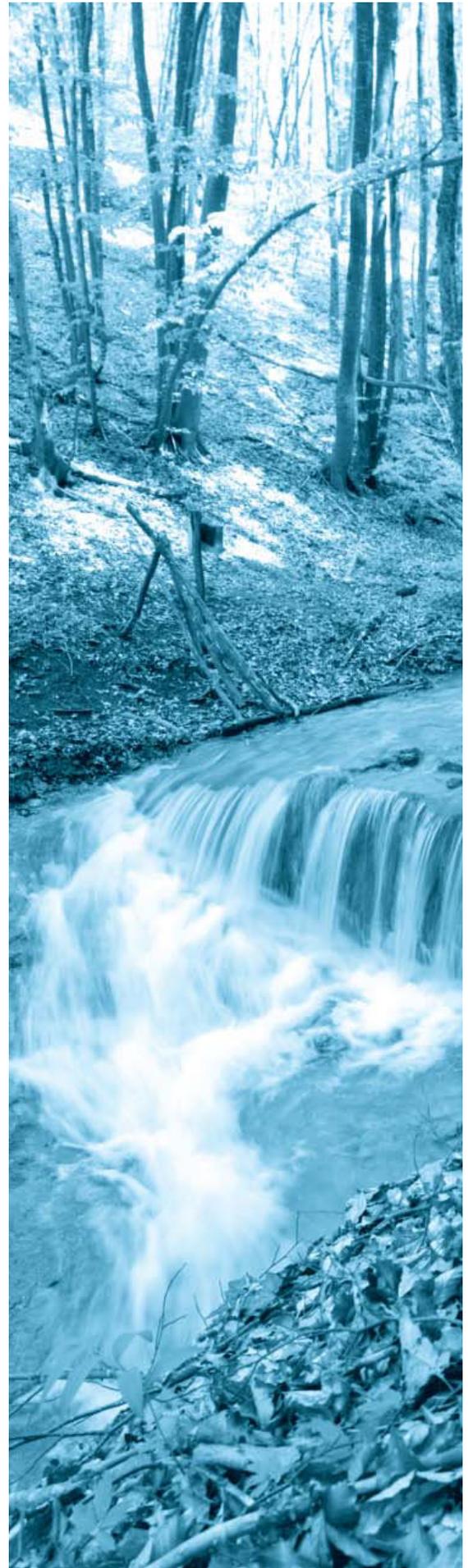


Рис. 4. Влияние исходной загрязненности на эффективность очистки модельной сточной воды по цветности.



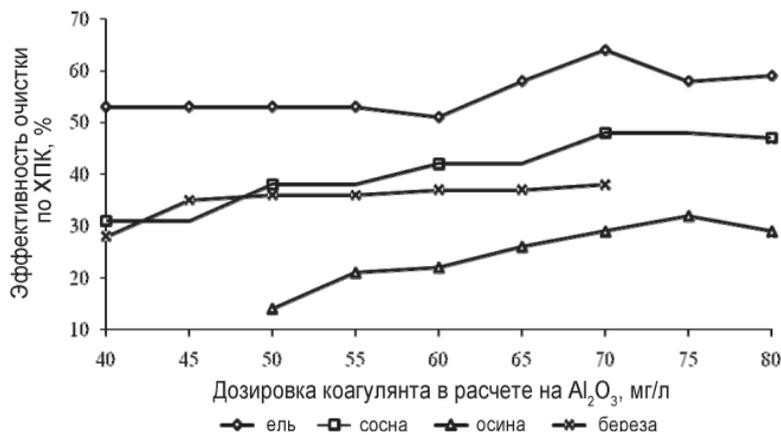


Рис. 5. Влияние исходной загрязненности на эффективность очистки модельной сточной воды по ХПК.

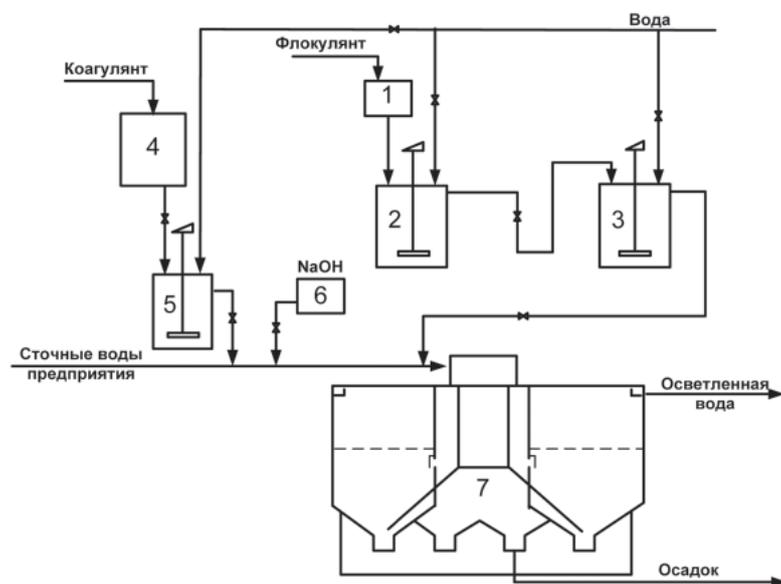


Рис. 6. Схема локальной очистки стока древесно-подготовительного цеха. 1 – бункер для сухого флокулянта; 2 – емкость для приготовления 1%-го раствора флокулянта; 3 – емкость для разбавления флокулянта; 4 – бак для коагулянта; 5 – емкость для приготовления рабочего раствора коагулянта; 6 – емкость для щелочного реагента; 7 – отстойник-осветлитель.

Далее исследовали влияние интенсивности и продолжительности перемешивания на эффективность очистки.

Влияние скорости перемешивания с коагулянтом (дозировка ОХА 60 мг/л, продолжительность 120 с.) Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что эффективность очистки по цветности и ХПК незначительно зависит от скорости перемешивания в исследованном интервале. В интервале от 50 до 110 об./мин степень очистки по ХПК и цветности практически не меняется и составляет 52-55 % и 91-93 %, соответственно. При значениях скорости перемешивания менее 50 и



более 110 об./мин наблюдается снижение эффективности очистки на 3-5 %.

Результаты экспериментов по влиянию продолжительности перемешивания с коагулянтом (дозировка ОХА 50 мг/л, скорость перемешивания 80 об./мин) приведены в табл. 4. Максимальная эффективность очистки по цветности достигнута при времени перемешивания 100 и 160 с и составила 65 % по цветности и 55 % по ХПК (рис. 3).

Наименьшая эффективность очистки (50 % по цветности и по ХПК) наблюдалась при времени перемешивания 60 и 120 с. В целом по ХПК степень очистки меняется незначительно, в пределах 49-56 %.

Данные экспериментов с модельными водами, приготовленными из экстрактов различных пород древесины, нами обработаны, обобщены и представлены на рис. 4 и 5.

Из рисунков видно, что модельная вода, приготовленная из экстракта коры ели, очищается с наилучшей эффективностью как по цветности, так и по ХПК.

В целом, по уровню эффективности очистки СВ из экстрактов представленных пород можно расположить в следующий ряд (по убыванию): ель – сосна – береза – осина.

На основании экспериментальных данных нами разработана технология локальной очистки стока древесно-подготовительного цеха методом коагуляции, схема которой приведена на рис. 6.

Коагулянт ОХА с концентрацией $17 \pm 0,5$ % по Al_2O_3 из бака поступает в емкость для приготовления 1 %-го раствора, после чего коагулянт подается в трубопровод со СВ. Одновременно с коагулянтом из бака подается NaOH для корректировки pH.

Сухой флокулянт из бункера поступает в емкость, где происходит его растворение, затем подается в емкость для доведения до определенной концентрации и после вводит-

ся в трубопровод непосредственно перед отстойником-осветлителем. Данный отстойник обеспечивает коагуляционно-флокуляционную обработку вод с тонкослойным отстаиванием и сгущением осадка в одном аппарате. Осветленная вода отводится на биологическую очистку, а образовавшийся осадок на механическое обезвоживание.

Заключение

Данная технология позволяет снизить расходы и нагрузку на биологическую очистку, что позволит повысить качество очистки стоков, сбрасываемых в водоемы.

Литература

1. Состояние и охрана окружающей среды Архангельской области в 2009 году / Под ред. Доморощенной Л.Г. Архангельск: Изд-во ОАО ИПП «Правда Севера», 2010. 297 с.
2. Соболева Т.В. Приоритетные показатели эколого-аналитического контроля состава сточных вод в технологическом нормирова-

Ключевые слова:

коагуляция,
сточные воды,
целлюлозно-
бумажная
промышленность

- нии деятельности предприятий ЦБП. Дисс. канд. техн. наук, Архангельск, 2007. 128 с.
3. Байбородин А.М. Локальная очистка сильнозагрязненных сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности коагулянтами / А.М. Байбородин, К.Б. Воронцов, Н.И. Богданович // Материалы Всероссийской научно-технической интернет конференции «Экология и безопасность техносферы», Орел: Изд-во ГТУ, 2009. с. 71-73.
 4. Байбородин А.М. Исследование эффективности локальной очистки условно чистых вод ОАО «Архангельский ЦБК» методом коагуляции / А.М. Байбородин, К.Б. Воронцов, Е.В. Вторая, Н.И. Богданович // Материалы X междун. молодежной науч. конф. «Севергеоэкотех-2009». Ухта: УГТУ, 2009. С. 317-320.
 5. ГОСТ Р 52769-2007 Вода. Методы определения цветности.
 6. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. М.: Химия, 1974. 336 с.



A.M. Bayborodin, K.B. Vorontsov, N.I. Bogdanovich

LOCAL TREATMENT OF HEAVILY POLLUTED SEWAGE WATERS OF PULP AND PAPER INDUSTRY

The efficiency of local sewage purification after wet debarking of wood by coagulation applied in paper industry has been analyzed. Data on pH effect, coagulant and

flocculant dosages have been presented. Technology of local sewage treatment based on experimental data has been developed.

Key words: coagulation, sewage, pulp and paper industry

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ АММОНИЯ И ТИОЦИАНАТА ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОГО СТОКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

На первой стадии очистки стока предложено удаление тиоцианата с использованием аборигенного сообщества бактерий в реакторах полного смешения. На второй стадии, после проведения адаптации активного ила коммунальных очистных сооружений, показана возможность его использования для удаления остаточного аммония из образцов высокоминерализованного стока металлургического предприятия. Адаптированное сообщество активного ила было устойчиво к 0,5 М Na⁺. Нитрификация в данных условиях проходила с частичным ингибированием 2-ой фазы (в среде накапливался нитрит).

Введение

Проблема очистки сточных вод промышленных предприятий не теряет своей актуальности в настоящее время. Одним из наиболее распространенных токсикантов, содержащихся в промышленных и бытовых сточных водах, является аммиак. Его концентрации в стоках могут достигать нескольких граммов при установленном ПДК 0,5 мг/л (N/NH₄). Известно, что промышленные сточные воды помимо аммиака содержат и другие отравляющие вещества, примером которых могут служить цианид, фенол и тиоцианат [1].

Для биохимического удаления аммония из бытовых стоков, используют, как правило, активный ил (АИ), содержащий нитрифицирующее сообщество бактерий [2]. В состав сообщества входят две физиологические группы бактерий. Аммонийоксиляющие бактерии, осуществляющие первую фазу нитрификации, окисляют аммиак в нитриты. Нитритоксиляющие бактерии осуществляют вторую фазу нитрификации, окисляя нитриты в нитраты [3, 4].

К числу факторов, влияющих на нитрификацию, относятся концентрации субстрата и кислорода, температура, pH, концентрация и

природа токсичных веществ. Известно, что нитрификация ингибируется целым рядом токсичных веществ, к числу которых можно отнести тяжёлые металлы, фенолы, тиоцианат, цианид [5].

В стоках металлургических заводов, помимо выше перечисленных токсичных веществ, содержатся большие количества солей. Если фенол, цианид, тиоцианат поддаются биохимическому удалению [7-9], то высокое содержание солей может быть существенным препятствием использования биологических способов для очистки промышленных стоков.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования АИ коммунальных очистных сооружений для удаления аммония из высоко-минерализованного стока металлургического завода, содержащего тиоцианат.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования. В работе использовали образцы оборотной воды после мокрой очистки доменных газов, поступающей во вторичный отстойник (шламохранилище) металлургического завода. Образцы АИ были получены с коммунальных очистных сооружений (КОС) Московского региона.

Среды и условия культивирования. Активный ил культивировали в колбах Эрленмейера на 500 мл со 150 мл синтетического или промышленного стока на качалке «ОВЕН» (Россия) при 150 об/мин. и 28 °С. Замену среды (отлив-долив) на свежую среду проводили с отстаиванием АИ в течение 1 мин, затем жидкую фазу сливали и заменяли на новую среду того же состава.

Н.В. Григорьева*,

кандидат биологических наук, научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН

С.В. Терехова,

студентка, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

* Адрес для корреспонденции: grigorevanv@bk.ru

Образцы оборотной воды металлургического завода имели следующий состав (г/л): органическое вещество (ХПК) – 0,3–0,5 (глюкозный эквивалент), аммоний – до 0,3, тиоцианат – до 1,5, хлориды – 2,0, сульфаты – 1,8, натрий – 10,0, минеральный остаток – 28,0; общая щелочность – 400 мг-экв/л. рН 8,9–9,0. Синтетический сток для адаптации АИ и изучения его нитрифицирующей активности по составу был приближен к промышленному и имел следующий состав (г/л): $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ – 1,4; KH_2PO_4 – 0,7; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 2,0; $CaCO_3$ – 0,5; NH_4Cl – 0,6; $NaHCO_3$ – 2,0; $NaCl$ – (2-14-17-30).

Аналитические методы. Для расчета биомассы АИ в среде использовали зависимость содержания органического углерода от концентрации АИ (по сухому веществу). Органический углерод определяли бихроматным методом [10]. Колориметрически определяли нитрит с нафтиэтилендиамином [11], нитрат – с салициловой кислотой [12], аммоний – с реактивом Несслера [12]. Концентрацию растворимого кислорода (КРК) в среде определяли на анализаторе «Марк» 302 Э (Россия).

Результаты и их обсуждение

Удаление тиоцианата в образце оборотной воды с использованием аборигенного сообщества бактерий стока.

На первой стадии очистки проводили деструкцию тиоцианата и частичное удаление аммония, используя аборигенное сообщество бактерий стока. Использовали цепь из 3 биореакторов полного смешения. В опыте скорость потока поддерживали на уровне 250 мл/час (удельная скорость роста биомассы составляла $0,125 \text{ ч}^{-1}$, возраст биомассы 8 ч) (табл. 1).

Из таблицы видно, что деструкция тиоцианата происходила в двух первых реакторах.

Таблица 1

Параметры оборотной воды в цепи проточных реакторов (при исходном ХПК 0,5 г/л), КРК 10 мг/л, скорость потока 250 мл/ч

№ биореактора	SCN^- , мг/л	NH_4^+ , мг/л	КОЕ, количество клеток в 1 мл среды	рН	КРК, мг/л
Исходный раствор	1200	240	–	8,9	–
1	280	170	$2,8 \times 10^8$	9,3	10,1
2	0	140	$2,0 \times 10^8$	9,5	10,0
3	0	125	$0,7 \times 10^8$	9,6	7,7

Ключевые слова:

адаптированное сообщество бактерий, промышленный сток, нитрификация

Утилизация аммония шла не до конца, его концентрация снижалась в 2 раза по сравнению с исходным раствором (с 240 до 120 мг/л). Для полной утилизации аммония не хватало органического субстрата, который полностью утилизировался в процессе деструкции тиоцианата бактериальным сообществом. Очевидно, что при соотношении $N(SCN):C_{org}$ равном 0,3:0,5, деструкция тиоцианата протекала не только за счет гетеротрофной компоненты бактериального сообщества, но и частично за счет автотрофной. При автотрофной деструкции тиоцианата происходило дополнительное поступление аммония в среду [13, 14].

Дальнейшее удаление аммония из образца стока проводили с использованием процесса нитрификации.

Нитрификация в образце оборотной воды с использованием АИ КОС при снижении рН стока до 7,0–7,5.

В образцах оборотной воды и ила из шламохранилища отсутствовали нитрифицирующие микроорганизмы, по-видимому, из-за высокого рН стока и присутствия тиоцианата. Поэтому перед дальнейшим обезвреживанием стока от аммония (после удаления тиоцианата) проводили снижение его щелочности. Сток титровали соляной кислотой в реакторе при перемешивании до устойчивого значения рН в диапазоне 7,0–7,5. Затем вносили АИ КОС (5 г/л) в образец стока. Удаление аммония проводили в биореакторе с объемом среды 1,7 л при аэрации воздухом (КРК 7,5–8,0 мг/л). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание аммония в образце оборотной воды при внесении АИ КОС (рН до 7,0–7,5). КРК 7,5–8,0 мг/л

Время, час	NH_4^+ , мг/л
0	86
1	110
2	48
3	10
4	6,5

Как видно из табл. 2, в течение первого часа происходило увеличение содержания аммония в среде, видимо, за счет частичного лизиса АИ. Затем в течение 3 ч происходило активное удаление аммония ($34,5 \text{ мг}/(\text{л ч})$). Однако в дальнейшем имело место отмирание АИ с потерей нитрифицирующей активности.

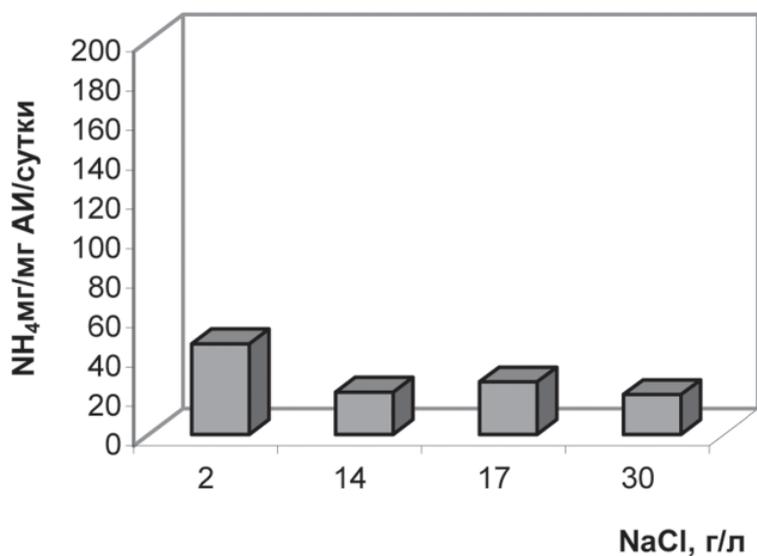


Рис. 1. Удельная активность нитрификации неадаптированного АИ на синтетическом стоке при различных концентрациях NaCl.

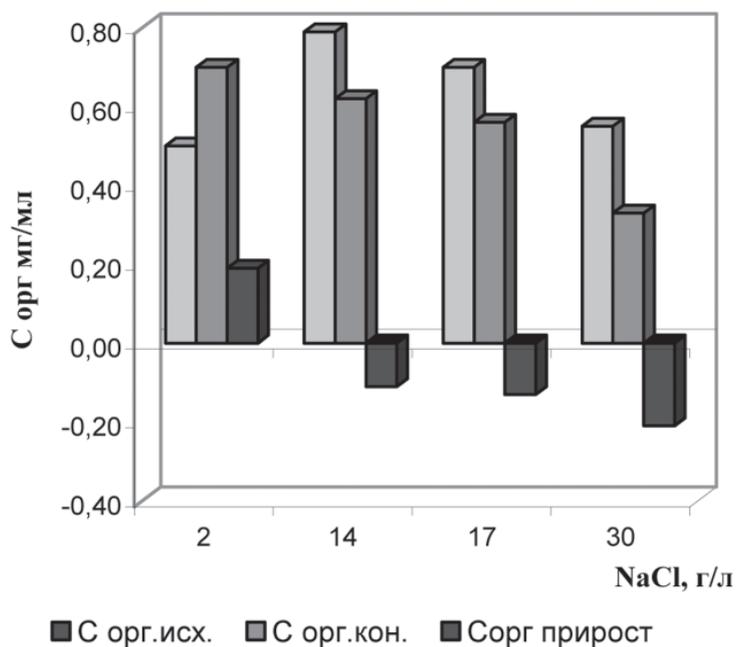


Рис. 2. Изменение биомассы неадаптированного АИ на синтетическом стоке в вариантах с различной концентрацией NaCl.



Таким образом, не представлялось возможным использовать АИ КОС без предварительной адаптации к повышенной минерализации стока (30 г/л).

Адаптация активного ила КОС.

Используемый в работе АИ КОС образовался в ходе удаления из бытовых стоков органических веществ (ХПК 200-250 мг/л, БПК 40-90 мг/л), аммония (до 300 мг/л N/NH₄), фосфора (до 5 мг/л P/PO₄). При этом минерализация бытового стока была на уровне 1 г/л (сухой остаток 1,0–1,5 г/л), содержание ионов натрия не превышало 0,5 г/л (0,01 М Na⁺), pH 7,0-7,5. Безусловно, в данных условиях требовалась адаптация микробного сообщества АИ к новым условиям среды (минерализация 30 г/л, концентрация ионов Na⁺ 0,5 М).

Были подобраны исходные параметры синтетического стока, при которых не происходило отмирание АИ с сохранением его нитрифицирующей активности, а именно: минерализация – 6 г/л; содержание ионов Na⁺ – 0,03 М. Повышение минерализации (и содержания ионов Na) синтетического стока проводили за счёт увеличения в среде концентрации NaCl. Замена среды (отлив-долив) на среду с более высоким содержанием соли проводилась каждые 3 сут с шагом 1 г/л. В результате 3-х месячной адаптации были получены варианты со следующими значениями солёности:

№ 1 – 2 г/л NaCl (0,034 М Na⁺) (контрольный вариант);

№ 2 – 14 г/л NaCl (0,24 М Na⁺);

№ 3 – 17 г/л NaCl (0,29 М Na⁺);

№ 4 – 30 г/л NaCl (0,51 М Na⁺).

Во всех вариантах опыта проходила нитрификация, однако ее количественные характеристики зависели от концентрации NaCl в среде.

В ходе адаптации АИ было получено галотолерантное сообщество, способное вести процесс нитрификации при 0,5 М Na⁺ (30 г/л NaCl) в образцах оборотной воды предприятия (далее проток).

Сравнение нитрифицирующей активности исходного АИ и сообщества адаптированного АИ в образцах синтетического стока.

Удельную активность нитрификации определяли как отношение потребленного субстрата (NH₄⁺) на единицу биомассы АИ за сут. Было получено, что удельная активность потребления аммония исходным (неадаптированным) АИ не превышает 40 мг/л за сут (рис. 1).

Низкую активность нитрификации неадаптированного АИ можно объяснить отми-

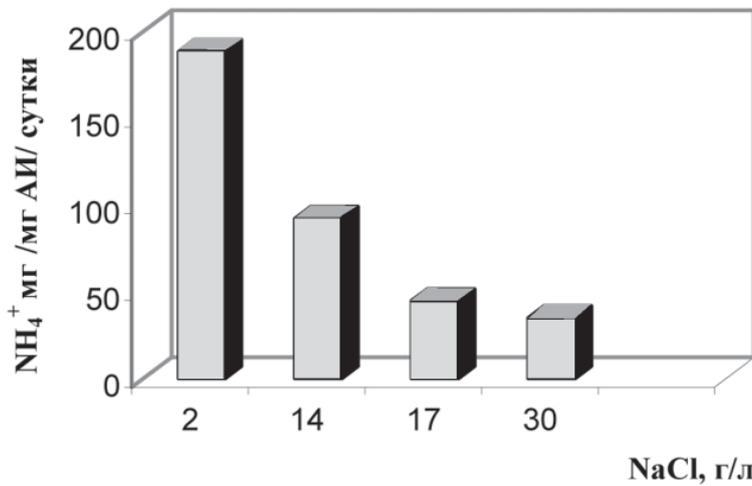


Рис. 3. Удельная активность нитрификации в варианте опыта с адаптированным АИ при различных концентрациях NaCl.

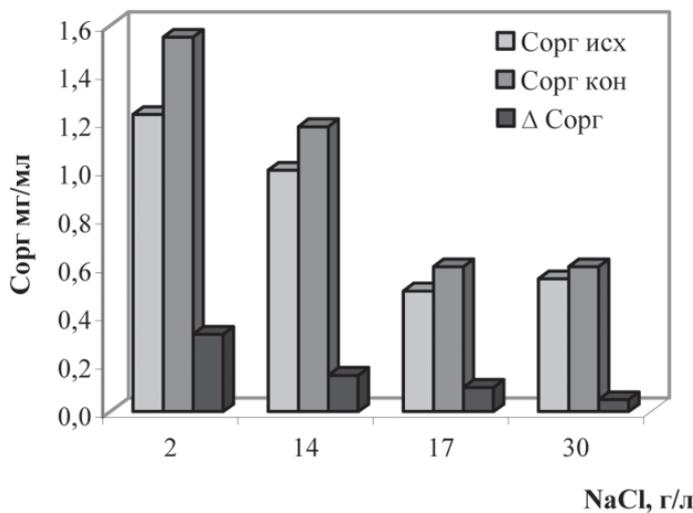


Рис. 4. Изменение биомассы адаптированного АИ на синтетическом стоке в вариантах опыта с различной концентрацией NaCl.

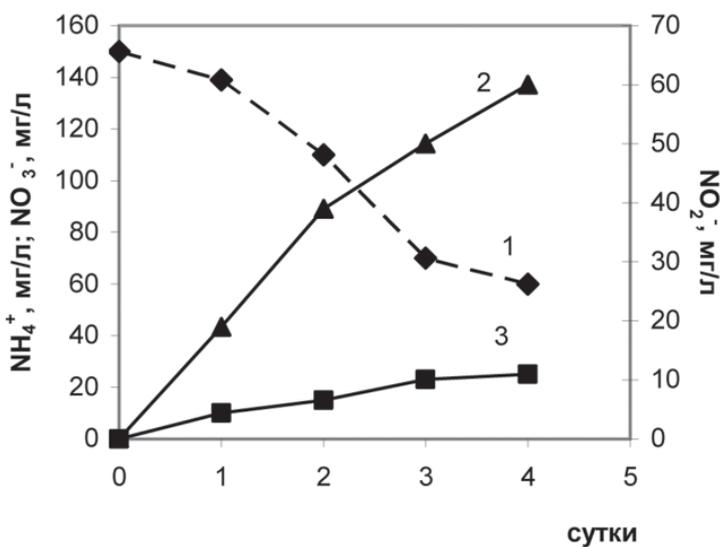


Рис. 5. Нитрификация в варианте опыта с адаптированным АИ при 30 г/л NaCl на синтетическом стоке. 1 – NH₄⁺, мг/л; 2 – NO₂⁻, мг/л; 3 – NO₃⁻, мг/л.



ранием части сообщества АИ. Особенно явно это проявлялось в вариантах с высоким содержанием NaCl (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что в варианте с содержанием NaCl 2 г/л за время опыта наблюдался прирост биомассы АИ, тогда как в вариантах с концентрацией NaCl 14, 17 и 30 г/л происходила убыль биомассы.

Удельная активность нитрификации сообщества адаптированного АИ на синтетическом стоке представлена на рис. 3.

Из диаграммы видно, что показатели активности нитрификации во всех вариантах опыта в случае адаптированного АИ были выше, чем в случае исходного (рис. 1, 3). Для синтетического стока удельная активность нитрификации адаптированного АИ была выше, чем неадаптированного в среднем на 56 %.

Кроме того, в опыте с адаптированным АИ наблюдался прирост биомассы во всех вариантах концентраций NaCl в среде (рис. 4).

Особо следует рассмотреть случай процесса нитрификации, осуществляемого адаптированным АИ на синтетическом стоке с концентрацией NaCl 30 г/л (0,5M Na⁺) (рис. 5).

Из графика видно, что в среде накапливался NO₂⁻ в течение всего опыта, образование NO₃⁻ было незначительным. По-видимому, при данной концентрации ионов Na⁺ происходило частичное ингибирование 2-й фазы нитрификации, в результате чего имело место накопление NO₂⁻ в среде. В остальных вариантах опыта к 3-м сут нитрит утилизировался сообществом АИ с образованием нитрата.

Аналогичные закономерности наблюдали при культивировании исходного и адаптированного АИ в кондиционированных образцах проточного стока.

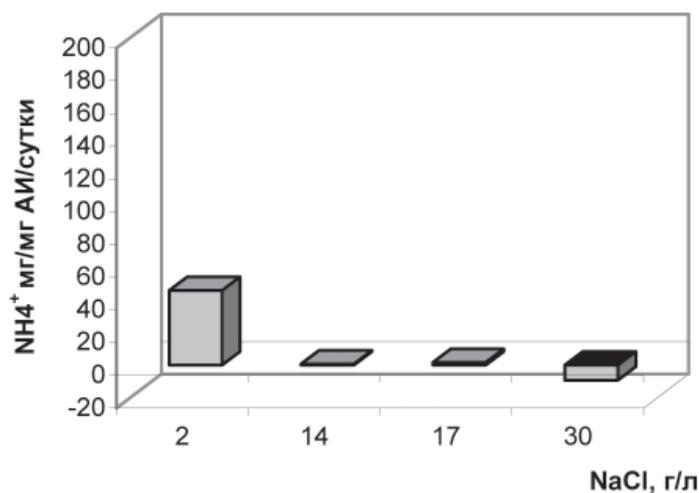


Рис. 6. Удельная активность нитрификации неадаптированного АИ на промышленном стоке при различных концентрациях NaCl.

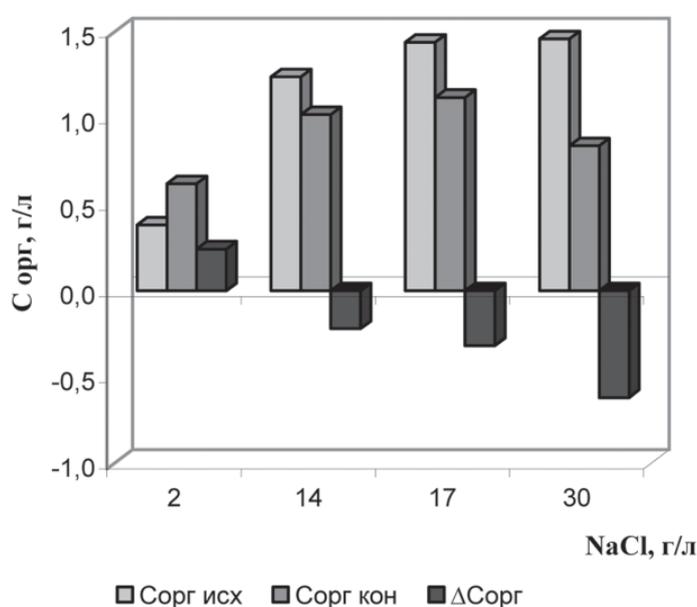


Рис. 7. Изменение биомассы неадаптированного АИ на промышленном стоке в вариантах с различной концентрацией NaCl.

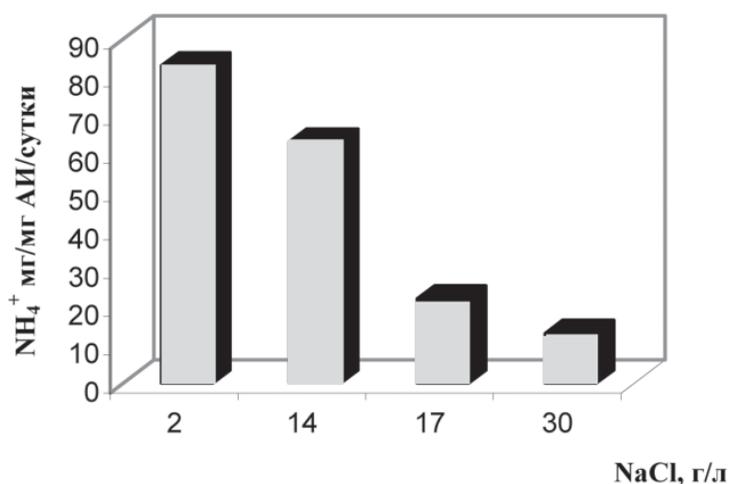


Рис. 8. Удельная активность нитрификации адаптированного АИ на промышленном стоке при различных концентрациях NaCl.

Сравнение нитрифицирующей активности исходного АИ и сообщества адаптированного АИ в образцах промышленного стока.

Для промышленного стока были характерны еще более низкие показатели активности нитрификации для неадаптированного АИ при высоких значениях солености (рис. 6), не более 2 мг/л в сут.

При низких значениях солености они совпадали (40 мг/(л сут.)). Прирост биомассы, также как и на синтетическом стоке, был только в случае варианта с соленостью 2 г/л NaCl (рис. 7).

В случае адаптированного АИ абсолютные значения активности нитрификации были в два раза ниже, чем на синтетическом стоке, однако они на порядок превышали активности нитрификации для неадаптированного АИ (рис. 8).

Прирост биомассы в случае адаптированного АИ был зарегистрирован во всех вариантах солености (рис. 9).

Удельная активность нитрификации адаптированного сообщества АИ по сравнению с исходным (неадаптированным) АИ была выше в среднем на 50 %.

Заключение

Показана принципиальная возможность использования АИ коммунальных очистных сооружений для очистки высокоминерализованных сточных вод металлургических предприятий от аммония с предварительным обезвреживанием от тиоцианата. Для обезвреживания тиоцианата целесообразно использование аборигенных сообществ микроорганизмов промстока на первой стадии очистки.

Без предварительной адаптации (в течение 3 мес.) к повышенной минерализации использование АИ КОС для удаления аммония из промстока невозможно. Полученные в работе данные можно использовать при проектировании промышленных очистных сооружений или регулировании процессов нитрификации на уже существующих.

Литература

1. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. 1024 с.
2. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод / С.В.Яковлев, Я.Н. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. Москва: Стройиздат, 1985. 337 с.
3. Емцов В. Т., Мишустин Е.Н. Микробиология. М.: Дрофа, 2008. 448 с.

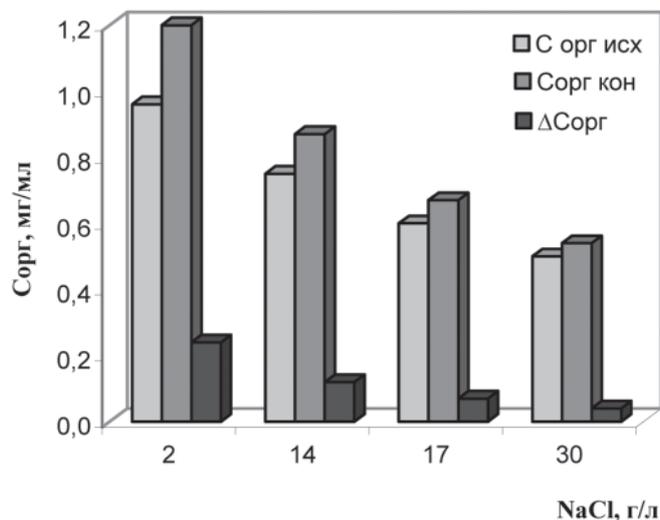


Рис. 9. Изменение биомассы адаптированного АИ на промышленном стоке в вариантах с различной концентрацией NaCl.

4. Кондратьева Е.Н. Хемолитотрофы и метилотрофы. М.: Изд-во МГУ, 1983. 167 с.

5. Хенце М.. Очистка сточных вод / Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э Москва: Мир, 2006. 480 с.

6. А.с. 1673533 А1. СССР. Способ биологической очистки высококонцентрированных сточных вод от фенолов, тиоцианатов и аммонийного азота. / Харитонов Н.Д., Евсева О.Я., Прядкина В.М., Грабовский А.Э., Евсева Л.А.. // Заявлено 17.04.1989. Опубликовано 30.08.91. Бюл. № 32.

7. А.с. 1799366 А3. СССР. Способ биологической очистки высококонцентрированных сточных вод от фенолов, тиоцианатов и соединений азота / Харитонов Н.Д., Пряд-

кина В.М. и Пименов И.В. // Заявлено 08.05.91. Опубликовано 28.02.93. Бюл. № 8.

8. Патент 2245850 РФ / Каравайко Г.И., Кондратьева Т.Ф., Савари Е.Е., Седельникова Г.В., Григорьева Н.В. Способ очистки промышленных стоков от цианидов и тиоцианатов. Заявлено 31.12.2002. Опубликовано 10.02.2005. Бюл. № 4.

9. Орлов Д.С. Практикум по химии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина М.: Изд-во МГУ, 1981. 271 с.

10. Bhaudari B. Rapid micro-method for determination of nitrate in presence of nitrite for biochemical studies / Bhaudari B., Simlot M.M. // Indian Journal of Experimental. 1986. V. 24. P. 223-327.

11. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.

12. Григорьева Н.В. Выделение аборигенного сообщества бактерий, способного к утилизации цианида, тиоцианата и аммония из стоков металлургического завода / Н.В. Григорьева, Ю.В. Смирнова, С.В. Терехова, Г.И. Каравайко // Прикладная биохимия и микробиология.. 2008. Т. 44. № 5. С. 554 -558.

13. Григорьева Н.В. Деструкция тиоцианата в аэробных и бескислородных условиях аборигенным сообществом бактерий, выделенным из стока металлургического завода / Н.В. Григорьева, Ю.В. Смирнова, Л.Е. Дулов // Микробиология. 2009. т. 78. № 3. С. 451-455.



N.V. Grigorieva, S.V. Terekhova

AMMONIUM AND THIOCYANATE REMOVAL FROM HIGHLY MINERALIZED STEEL PLANT RUNOFF

Thiocyanate removing is implemented by bacteria aboriginal communities in a reactor of complete mixing on the first stage of wastewater treatment. On the second stage when activated sludge having been adapted

its adsorption capacity for ammonium removal from highly mineralized runoff has been shown. Adapted activated sludge community was resistant to 0,5 M Na⁺. Under this conditions nitrification took place with second

phase partial inhibition, nitrite being accumulated in the environment.

Key words: adapted bacterial community, industrial waste, nitrification

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид **ДЛЯ ОЧИСТКИ** И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ как альтернатива реагентам-окислителям Часть 2 (Продолжение. Начало в №7/2011)

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.

4. Опыт использования ПГМГхл в системе централизованного водоснабжения

Перспектива использования полигуанидинов в качестве биоцида и флокулянта для очистки и обеззараживания воды была показана еще в ранних работах Гембицкого, Кузнецова и Данилиной [44, 45].

Уже более 15 лет научно-исследовательские и практические работы по использованию полигуанидинов в качестве реагентов комплексного неокислительного действия в технологиях водоподготовки проводятся в Киеве (ООО «Укрводбезпека») [46, 47].

С использованием полигуанидинов разработано несколько препаратов, первым из которых был «Гембар», его действующим веществом является фосфат ПГМГ – наиболее эффективная и наименее токсичная соль ПГМГ. Испытания препарата, проведенные в 1997 г. в лаборатории Деснянской водопроводной станции (г. Киев), показали, что «Гембар» выполняет одновременно функцию

флокулянта и биоцида и может обеспечить высокую степень физико-химической очистки и обеззараживания воды при ее подготовке для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Обработанная «Гембаром» вода соответствует требованиям, предъявляемым к питьевой воде. При этом препарат не является окислителем и не образует в воде вторичных продуктов, обладающих мутагенными и канцерогенными свойствами [48].

Однако дальнейшие исследования, проведенные в лаборатории микробиологии Украинского научного гигиенического центра, показали, что наличие фосфатных групп в полигуанидине вызывает стимуляцию некоторых видов микроорганизмов и накопление в воде минерального фосфора – одного из биогенных элементов. Возможное отрицательное влияние на биологические процессы самоочищения водоемов привело к необходимости ограничить использование фосфата ПГМГ в процессах водоподготовки и сконцентрировать внимание на использовании ПГМГхл, который идентифицирован для применения в водоподготовке Директивой 98/8/ЕС [49] и Регуляторными актами Комиссии Европейского союза (№ 2003R2032 ЕС, № 2005R1048 ЕС, 2007R1451 ЕС).

Для целей водоподготовки специалистами НТЦ «Укрводбезпека» разработан, детально изучен и выпущен препарат «АКВАТОН-10» (в дальнейшем АКВАТОН), действующим веществом которого является ПГМГхл [28].

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

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

Препарат АКВАТОН представляет собой 30 % раствор ПГМГхл в воде. ПГМГхл получают по специально разработанной технологии, обеспечивающей низкое содержание остаточных мономеров [50]. Разработана и утверждена научно-техническая документация, необходимая для использования ПГМГхл в качестве реагента для водоподготовки [43, 51].

Препарат АКВАТОН имеет важные для водоподготовки свойства: высокий обеззараживающий потенциал с широким спектром пролонгированного биоцидного действия в диапазоне температур воды от 0 до 30 °С при рН 6-9; высокую флокулирующую способность; низкую токсичность (малотоксичное соединение IV класса опасности по ГОСТ 12.1.007); способность к образованию труднорастворимых соединений с органическими и минеральными коллоидно-дисперсными веществами.

Препарат хорошо растворим в воде; растворы не имеют цвета и запаха, не вызывают сенсibilизацию организма, не оказывают раздражающего воздействия на кожу и слизистые оболочки, не установлены кумуляция, мутагенный, канцерогенный, гонадотоксический или тератогенный эффекты.

АКВАТОН совместим с другими реагентами; применим в существующих технологических схемах водоподготовки без существенной реконструкции очистных сооружений. В водной среде АКВАТОН эффективно подавляет условно-патогенные и патогенные грамположительные и грамотрицательные микроорганизмы, холерные вибрионы, а также грибы и

Таблица 2

Чувствительность микроорганизмов к препарату АКВАТОН (исходная концентрация бактерий 10^8 КОЕ/мл, вирусов 10^9 БОЕ/мл, экспозиция 1 ч)

Вид микроорганизмов	Минимальная концентрация ПГМГхл, мкг/мл
Gram-positive microorganisms	0,8–1,7
Gram-negative microorganisms	1,2–1,3
Actinomycetes	3,5–3,7
Aspergillus	3,1–4,3
Spore-forming bacillus	2,6–3,5
Corinebacterium	2,7–3,3
Candida	1,8–2,3
Тип вирусов	
A/Panama/2007/99(H3N2)	1,2-1,3
A/New Caledonia/20/99(H1N1)	1,5-1,7
B/Sichuan/379/99	1,6–1,9
V. Herpes type 1,2	1,8-2,1
V. HIV/AIDS	1,9-2,2
V. Poliomyelitis type 2	3,0

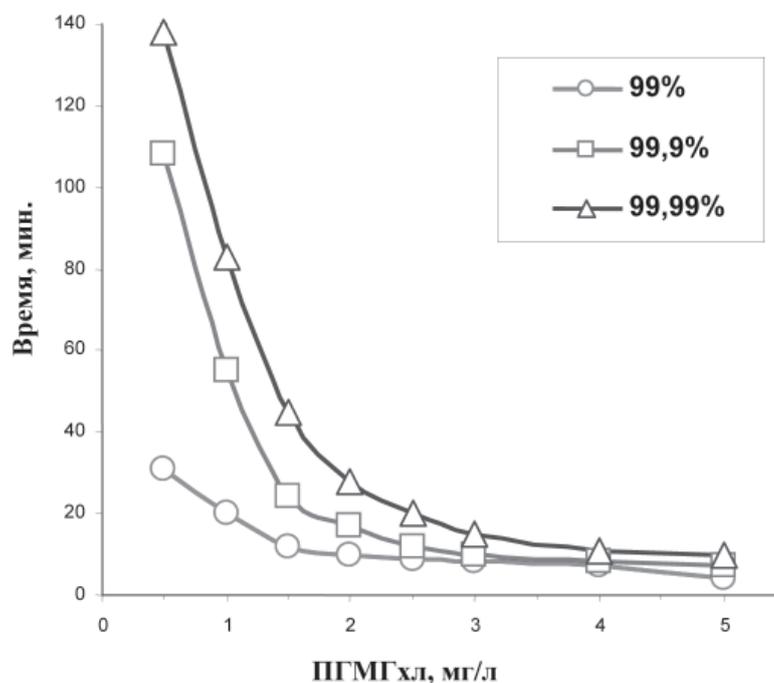


Рис. 3. Дозо-временные зависимости для препарата АКВАТОН в воде с высокой степенью бактериальной контаминации при разных целевых степенях обеззараживания.

вирусы (модель энтеровирусов полиомиелита 2 типа Сэбина, Коксаки В) [52-55].

Исследования показали (табл. 2), что для полного уничтожения патогенной и условно-патогенной микрофлоры в воде требуется доза ПГМГхл от 1 до 3 мг/л [56, 57].

Эффективность обеззараживания воды зависит не только от дозы реагента, но и от времени его контакта с зараженной средой. На рис. 3 показано, что 99,99 %-ная степень инактивации бактерий *E.coli* ($\sim 10^9$ КОЕ/мл) может быть достигнута за 30 мин при дозе ПГМГхл 3,0 мг/л; при уменьшении этой дозы до 1,5 мг/л такая же степень инактивации достигается за 60 мин.

В отличие от хлора ПГМГхл обладает альгицидными свойствами – в замкнутых системах водоподготовки поддержание концентрации ПГМГхл на уровне 0,2-0,9 мг/л обеззараживает воду и предотвращает биообрастание оборудования (для полного уничтожения существующих в системе биообрастаний требуется доза $1-2 \cdot 10^4$ мг/л) [58]. На эффективность очистки природной воды органическими веществами влияет сезонное состояние природных водоемов – паводки весной; летняя биопродуктивность водоемов; понижение температуры в осенне-зимний период, когда все биопродукты начинают умирать, а образующиеся при этом коллоидные системы плохо расслаиваются. При традиционной технологии обеззараживания воды хлором очистить воду от коллоидных примесей, устранить ее мутность и

цветность удаётся только при совместном использовании биоцида, коагулянта и флокулянта.

Одно из преимуществ ПГМГхл как реагента водоподготовки заключается в том, что полимер совмещает биоцидные и флокулирующие свойства, причем является одним из лучших катионных флокулянтов [56]. При его использовании можно отказаться от постороннего флокулянта, а дозу коагулянта можно уменьшить в 2-4 раза; в некоторых случаях можно обойтись без коагулянта и использовать только ПГМГхл.

Возможность комплексной очистки воды с использованием только препарата АКВАТОН без коагулянта показана в модельном опыте, проведенном на воде г. Луганска, дополнительно контаминированной клетками *E.coli* (1 мл взвеси *E.coli* 25922 АТСС с конц. 10^9 кл/3 л воды) [9].

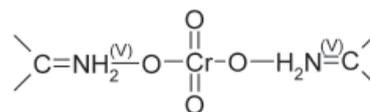
Как видно из *табл. 3*, использование одного препарата АКВАТОН позволило полностью извлечь из воды железо, соединения, обеспечивающие цветность и мутность, значительно уменьшить жесткость воды; большую микробную нагрузку исходной воды, санитарно-микробиологические показатели ее после очистки отвечали нормативным требованиям. Снижение дозы коагулянта или полный отказ от него позволяет повысить химическую безвредность очищенной воды за счет уменьшения содержания в ней остаточного алюминия, являющегося серьезным нейротоксикантом.

Повысить химическую безвредность воды удаётся еще и за счет того, что ПГМГхл обладает высокой реакционной способностью и связывает присутствующие в воде органические и неорганические вещества, в том числе катионы тяжелых металлов. Так например, в работах [59-61] спектральными методами установлено, что хромат-ион взаимодействует с ионогенной группой $>C=NH_2^+Cl^-$ гуанидиновой группировки с образованием нерастворимой соли хромовой кислоты

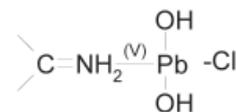
Таблица 3

Химические и санитарно-микробиологические показатели воды до и после ее обработки препаратом АКВАТОН (экспозиция 30 мин).

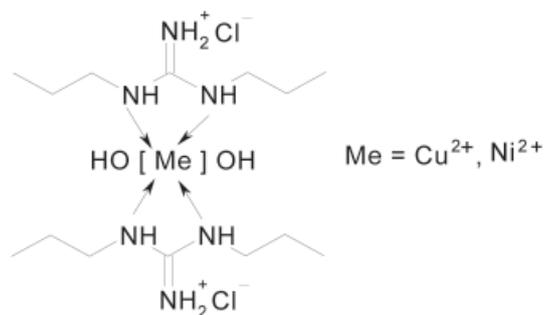
Показатели	Исходная вода	Очищенная вода	ГОСТ 2874-82
Цветность, градусы	11	< 5	≤ 20
Мутность, мг/дм ³	0,5	< 0,2	≤ 1,5
Железо, мг/дм ³	0,45	< 0,02	≤ 0,3
Жесткость, мг-экв./дм ³	10	6,5	≤ 7
ОМЧ, КОЕ/см ³	167	6	≤ 100
Индекс БГКП, КОЕ/дм ³	240	< 3	≤ 3



Ассоциация ионов свинца с ПГМГхл ведет к образованию нерастворимой гидроксополимера



Ионы Cu_2^+ и Ni_2^+ взаимодействуют с $>\text{NH}$ -группами гуанидиновой группировки с образованием растворимых комплексных соединений типа хелатов



Способность ПГМГхл связывать ионы металлов особенно важна при очистке сточных вод промышленных предприятий.

В 2000 г. сотрудниками НТЦ «Укрводбезопаска» была разработана и смонтирована на Деснянской водопроводной станции (г. Киев) пилотная проточная установка, включающая емкость для подачи и регулирования природной воды, трехкамерный смеситель для подачи реагента и коагулянта, камеру для образования хлопьев, отстойник, фильтр и отвод в водопроводную систему. На установке были отработаны режимы бесхлорной технологии очистки воды в различное время года с использованием препарата АКВАТОН. В процессе работы пилотной установки в течение более года на ее оборудовании не было обнаружено следов слизи, биообрастания, химической коррозии.

Опытно-промышленные испытания препарата АКВАТОН были проведены на водочистой станции «Дежки» производительностью 2300 м³/сут (г. Мироновка, Киевской обл.) и на заводе очистки воды Densu (г. Аккра, Гана) [57].

Испытания АКВАТОНА на станции «Дежки» с высокой бактериальной загрязненностью речной воды не потребовали какой-либо существенной модернизации оборудования, подготовка аппаратной части состояла в установке двух насосов-дозаторов и двух резервуаров емкостью по 1 м³ для подачи рабочих растворов реагента. Показатели качества обработанной АКВАТОНОМ воды соответствовали требо-

Таблица 4

Показатели качества воды при проведении натуральных испытаний с использованием реагента АКВАТОН на станции водоподготовки «Дежки»

Показатели	Вода из реки (исходная)	Вода, очищенная АКВАТОНОМ	Вода, очищенная хлором	ГОСТ 2874-82
Цветность, градусы	60	24	32	≤20
Мутность, мг/дм ³	9	0,9	0,7	≤1,5
ОМЧ, КОЕ/см ³	403	32	0	≤100
Коли-индекс	98	<3	<3	≤3

Таблица 5

Показатели качества воды при проведении натуральных испытаний с использованием реагента АКВАТОН и коагулянта на заводе Densu

Показатели	Вода из реки (исходная)	Очищенная вода		ГОСТ 2874-82
		АКВАТОН + Al ₂ (SO ₄) ₃	Хлор + Al ₂ (SO ₄) ₃	
Цветность, градусы	192	10	50	≤20
Мутность, мг/дм ³	6,8	1,5	1,7	≤1,5
Коли-индекс	>10 ⁶	<3	290	≤3

ваниям нормативных документов (табл. 4), улучшились также органолептические свойства воды (запах, привкус). В отличие от этого при обеззараживании воды хлором цветность воды систематически превышала нормативные значения, а в воде присутствовали побочные продукты хлорирования.

При проведении испытаний на заводе Densu, в связи с чрезвычайно высоким микробным загрязнением и цветностью исходной речной воды, потребовалось совместное использование ПГМГхл (1,5 мг/л) и сульфата алюминия (60 мг/л), доза которого была снижена против нормы практически в 2 раза. В аналогичных условиях хлорирование воды не давало положительных результатов (табл. 5).

Натурные испытания препарата АКВАТОН были проведены в г. Комсомольск, Житомир, Винниц, Запорожье и др. Положительные свойства реагента были продемонстрированы на более чем 90 комплексах-станциях подготовки дополнительно очищенной воды в г. Одесса, Днепропетровск, Николаев, Харьков; на предприятиях по обработке и розливу питьевых вод в г. Киев, Харьков, Львов, Миргород, Ужгород.

Опыт, полученный при проведении пилотных и опытно-промышленных испытаний, показал, что эффективность очистки и обеззараживания воды с использованием препарата АКВАТОН регулируется дозами ПГМГхл и коагулянта, порядком введения реагентов, скоростью их смешения с водой, равномерностью распределения в воде, условиями формирования хлопьев в камерах реакции др.

По результатам испытаний были составлены и утверждены в установленном порядке «Методические рекомендации по применению средства «АКВАТОН-10» для обеззараживания объектов водоподготовки и воды при централизованном, автономном и децентрализованном водоснабжении» [51], согласно которым при низких температурах рекомендуется вводить 1,5-2,0 мг/л ПГМГхл с одновременным использованием коагулянта в дозе 10-40 мг/л (вместо обычных 80-120 мг/л). Для обеззараживания высоко загрязненных вод дозу ПГМГхл рекомендуется увеличить до 1,5-3,0 мг/л с одновременным использованием коагулянта, причем дозу коагулянта можно уменьшить в 2-4 раза по сравнению с традиционной технологией.

При цветности речной воды 26-35 градусов (платиновой шкалы) и окисляемости менее 9 мгО/л для обеззараживания воды достаточно ввести 1,5-2,5 мг/л ПГМГхл без коагулянта. При цветности воды 36-45 градусов и окисляемости более 9 мгО/л дозу ПГМГхл без коагулянта необходимо увеличить до 2,5-3,5 мг/л; при дополнительном использовании коагулянта в дозах 10-15 мг/л доза ПГМГхл может быть уменьшена до 1,5-3,0 мг/л.

Проведенные испытания показали преимущества технологии подготовки воды централизованного водоснабжения с использованием препарата АКВАТОН: повышение качества питьевой воды; уменьшение расхода коагулянта на 50-100 % (в зависимости от качества воды источника водоснабжения); исключение из технологического процесса флокулянтов, а иногда и коагулянтов; уменьшение объема алюминий содержащего осадка, образующегося в процессе водоочистки; увеличение срока фильтроцикла; уменьшение расхода очищенной воды для технологических нужд.

Очень важно, что при использовании препарата АКВАТОН на объектах водоподготовки при централизованном водоснабжении нет необходимости в существенной реконструкции очистных сооружений – для приготовления и дозирования растворов реагента могут быть задействованы существующие емкости и оборудование, предназначенные для введения флокулянтов и других реагентов.

Для определения остаточной концентрации ПГМГхл в очищенной воде была разработана и сертифицирована лабораторная методика с нижним пределом чувствительности 0,5 мг/л, а также экспресс-методика для быстрого определения содержания ПГМГхл в воде непосредственно на месте отбора проб, для которой НТЦ «Укрводбезпека» выпускает специальный набор «АКВАТОН-ТЕСТ» [62-64].

Анализы воды показали, что концентрация ПГМГхл в очищенной воде не превышает ПДК для питьевой воды (~1,0 мг/л) при исходной концентрации добавленного в воду реагента 1,5-2,5 мг/л: часть добавленного в воду ПГМГхл реагирует с содержащимися в воде примесями и в процессе коагуляции переходит в донную фазу.

Экологический аспект использования ПГМГхл

Традиционная технология водоподготовки включает обеззараживание воды хлором или его соединениями, а затем коагуляцию примесей с применением коагулянтов и флокулянтов. Однако хлор – это, прежде всего, серьезный токсикант с резким удушающим запахом и высокой коррозионной активностью. Применение, транспортировка и хранение значительных количеств жидкого хлора в черте города, сброс газообразного хлора в окружающую среду, коррозия приборов и оборудования на водопроводных станциях представляет высокую экологическую опасность для окружающей среды.

В отличие от хлора ПГМГхл – твердое, пожаро- и взрывобезопасное, стабильное вещество; в герметичной таре может храниться до 15 лет без потери растворимости, биоцидной активности и химических свойств. Препарат АКВАТОН стабилен при

транспортировке и хранении, не вызывает коррозию водопроводных труб и оборудования, предотвращает образование слизи и биообрастание.

Новая технология с использованием ПГМГхл позволяет отказаться от хранения запасов хлора в черте города и его сброса в окружающую среду, улучшить условия труда персонала на станции водоподготовки, отказаться от сброса высокотоксичных хлорорганических соединений в природные водоемы. Хлор и другие реагенты-окислители, обеззараживая воду, делают ее еще более вредной по химическому составу, чем исходная вода за счет взаимодействия с растворенными в воде примесями, которые практически не удаляются из воды на последующих стадиях водоподготовки и определяют, в частности, мутагенные свойства воды. При мутагенезе появляются новые формы неизвестных патогенных штаммов микроорганизмов, действие которых на организм человека, животных и растений предвидеть невозможно.

В отличие от этого ПГМГхл не индуцирует мутагенез и формирование резистентности микрофлоры воды (показано на примере 20 видов микроорганизмов) [65-67]. Определение суммарной мутагенной активности воды в модельном тесте Эймса выявили существенное снижение уровня мутагенного эффекта в воде, обработанной ПГМГхл, по сравнению с хлорированной водопроводной водой из поверхностного водосточника.

Продукты химического взаимодействия ПГМГхл с присутствующими в воде примесями представляют собой высокомолекулярные, трудно растворимые соединения, быстро оседающие на дно в процессе коагуляции. Как правило, продукты химической модифи-



кации ПГМГхл не токсичны и сохраняют присущие ему биоцидные свойства [27].

Использование реагентов-окислителей требует обязательного применения в процессе водоподготовки коагулянтов (солей алюминия). При этом большой проблемой является устранение и утилизация алюминий содержащего осадка, который образуется на фильтрах очистных сооружений и к тому же имеет стойкий неприятный запах гниющей органики, препятствующий его утилизации. При использовании ПГМГхл сокращение в 2-4 раза дозы коагулянта или полный отказ от него резко уменьшает содержание в воде остаточного алюминия, а также количество алюминий содержащего осадка на фильтрах. Образующийся осадок имеет более плотную структуру и не имеет неприятного запаха, поскольку ПГМГхл подавляет все процессы гниения и брожения.

При сбросе городских сточных вод в естественные водоемы сточная вода, содержащая ~1 мг/л ПГМГхл, разбавляется природной водой, и концентрация ПГМГхл в водоеме не превышает ~0,1 мг/л (ПДК). При такой концентрации ПГМГхл не токсичен для всех тест-организмов [68]. При необходимости снижение концентрации ПГМГхл может быть достигнуто фильтрованием сточной воды через гравийно-песчаные фильтры или в биологических прудах [69].

ПГМГхл – химически стойкое вещество, не окисляется кислородом воздуха, благодаря чему обладает пролонгированным биоцидным действием. Химическая деструкция полимерной цепи на отдельные фрагменты происходит только при кипячении в щелочных или кислых средах; при этих условиях продуктами химической деструкции являются аммиак, углекислота и солянокислый гексаметилендиамин (ГМДА) [70].

В то же время ПГМГхл является биоразлагаемым веществом: в живом организме имеются ферментные системы, способные вызывать его биохимическое разложение, предотвращающее кумуляцию реагента. Первой стадией метаболизма ПГМГхл в живом организме является замена аниона хлора на менее токсичный анион глюкуроновой кислоты, которая образуется в организме при окислении глюкозы. В дальнейшем протекает гидролиз гуанидиновых группировок и деструкция полимерной цепи с образованием мочевины, аммиака и углекислоты. В работе [71] установлено, что на дне природных водоемов также происходит биохимическое разложение ПГМГхл – под воздействием бактерий «активного ила» полимер разлагается на аммиак, углекислый газ, молекулярный азот и закись азота, кото-



рые безвредны для ценозов природных водных объектов.

Биохимическому разложению подвержен также ГМДА, который в небольших концентрациях может присутствовать в качестве примеси к полимеру. В работах [72-74] установлено, что сточные воды, содержащие ГМДА, очищаются от него микроорганизмами и ферментными препаратами – ГМДА практически нацело разрушается аминоксидазой микроорганизма *Bacillus subtilis* 21/3 (присутствует в донных отложениях водоемов) с образованием аммиака и пероксида водорода.

Заключение

Сочетание биоцидных, флокулирующих и комплексообразующих свойств с низкой токсичностью, удобной физической формой, экологической безопасностью, доступностью и относительно низкой себестоимостью делает ПГМГхл весьма перспективным реагентом для водоподготовки, хорошей альтернативой реагентам-окислителям. При любой степени загрязнения воды использование ПГМГхл обеспечивает нормативное качество воды не только по параметрам эпидемической безопасности, но и по химическим показателям, а саму технологию водоподготовки делает экологически безопасной.

Конечно, трудно изменить сознание людей, привыкших уже более 100 лет пить хлорированную воду, и обратить их внимание на преимущества новой бесхлорной технологии водоподготовки. Хочется надеяться на перспективу постепенного внедрения этой технологии, как надеялся на это П.А. Гембицкий – талантливый и очень трудолюбивый ученый, скромный и простой человек.



Литература

44. Авт. св. СССР 1430359 Способ очистки воды / Гембицкий П.А., Пальгунов П.П., Г.Н. Нелецкая, О.Ю. Кузнецов, Г.П. Варюшина, Н.М. Козлова, М.В. Богданов // 1988.
45. Данилина Н.И.. Технологические процессы улучшения качества воды биоцидными полиэлектролитами на основе полиалкиленгуанидинов / Н.И. Данилина, П.А. Гембицкий, О.Ю. Кузнецов // В сб. Водоснабжение и канализация. 1992. М.: С. 22-40
46. Пат. України № 32613. Спосіб очистки води / Мариевский В.Ф., Баранова Г.І., Фалендыш Н.Ф., Нижник Ю.В. // 2001
47. Баранова А.И., Мариевский В.Ф., Нижник Ю.В. // Сп. обеззараживания воды и композиция для реализации способа // Пат. Украины 75335. 2006
48. Матяш В.И. Отчет о применении дезинфицирующих средств «Гембар» и «Акватон» в экстремальных условиях работы мобильного госпиталя Министерства чрезвычайных ситуаций в Индии. // Вестник Ассоциации дезинфекционистов Украины. 2002. № 2.
49. Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of the 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. // Official J. of the European Communities. 24.4.1998. L 123/1-L 123/63
50. Нижник Ю.В., Баранова А.І., Мариевский В.Ф., Федорова Л.Н., Надтока О.Н., Нижник Т.Ю. // Сп. получения полигуанидинов // Патент Украины 79720. 2007.
51. Методические рекомендации по применению средства «АКВАТОН-10» для обеззараживания объектов водоподготовки и воды при централизованном, автономном и децентрализованном водоснабжении. № 16-2010 от 26.02.2010. К: МЗ Украины, 2010. 31 с 52. Мариевский В.Ф. Вода как фактор риска вирусных инфекций / В.Ф. Мариевский, С.И. Доан // Вода і водоочисні технології . 2007. № 2 (22). С. 50-52.
53. Нижник Т.Ю. Эффективность обеззараживания и очистки воды биоцидными полимерными реагентами / Т.Ю. Нижник, В.Ф. Мариевский, А.И. Баранова // Вісник Одеської Державної Академії будівництва та архітектури. 2005. № 19. С. 53-58
54. Нижник Ю.В. Повышение качества воды при замене хлорсодержащих реагентов в некоторых технологических схемах водоподготовки / Ю.В. Нижник, Т.Ю. Нижник, А.И. Баранова // Сб. докл. конф. Междун. водной ассоциации (IWA) «Водоподготовка и очистка сточных вод населенных мест в XXI веке: Технологии, Проектные решения, Эксплуатация станций» Москва. 2010. [электронный ресурс] М.: ЗАО «Фирма СИБИКО Интернешнл», 2010
55. Марієвський В.Ф. Оцінка знезаражувачої дії розчинів реагенту «АКВАТОН-10» щодо мікрофлори у воді та на поверхностях / В.Ф. Марієвський, А.Г. Пащенко, Н.М. Рубан // // Вода в харчовій промисловості: Зб. науково-практичної конф. Одеса: ОНАХТ. 2010. С. 78-79
56. Нижник Т.Ю. К анализу результатов применения реагента неокислительного действия «Акватон» на предприятиях водоподготовки / Т.Ю. Нижник, Ю.В. Нижник, Т.В. Стрикаленко // Водопостачання та водовідведення. 2009. № 3. С. 41-46.
57. Нижник Т.Ю. О применении полимерного реагента неокислительного действия для обработки сточных вод и создания системы оборотного водоснабжения на предприятии // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2010. № 2 (2). С. 53-58
58. Кузнецов О.Ю., Гембицкий П.А., Кетлерова Е.Г., Данилина Н.И. // Сп. биоцидной обработки воды оборотных систем // Авт. св. СССР 1773876. 1992
59. Нижник В.В. Ассоциация ионов металлов с водорастворимым ПГМГхл / В.В. Нижник, Т.Ю. Нижник // Вопросы химии и хим. технологии. 2006, № 6. С. 120-124.
60. Нижник Т.Ю. Выяснение механизма взаимодействия ионов некоторых переходных металлов с ПГМГхл в водной среде // Тез. докл. V Конф. «Сучасні проблеми хімії». Київ: 2004. С. 113.
61. Повякель Л.И. К вопросу использования полимерных гуанидиновых соединений для снижения загрязнения водной среды тяжелыми металлами / Л.И. Повякель, А.И. Баранова, В.Ф. Мариевский, Н.Ф. Фалендыш, Ю.В. Нижник, В.Е. Кривенчук // 36 конф. «Нові технології та обладнання по переробці промислових відходів і їх медико-екологічне забезпечення». Київ: 2001. С. 94-96.

62. Пашенко А.В. Определение остаточных концентраций ПГМГхл в воде // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. 2002. № 19. С. 107-109.

63. Маглиевская Т.В. Тест-метод определения концентрации ПГМГ / Т.В. Маглиевская, В.В. Зайвый // 36 конф «Вода в харчовій промисловості» Одесса: ОНАХТ. 2010. С. 126-127

64. Трохимчук А.К., Магльована Т.В., Баранова Г.И., Нижник Т.Ю.// Сп. определения концентрации ПГМГ в воде и набор для этого способа//Пат. Украины 83673.2008

65. Мариевский В.Ф. Методические и эколого-гигиенические аспекты анализа безопасности воды при использовании некоторых реагентов для ее обеззараживания / В.Ф. Мариевский, А.И. Баранова, Ю.В. Нижник, Т.В. Стрикаленко, Т.Ю. Нижник, Т.В. Маглеванная // Вода: химия и экология, 2011, №4.С.56-65.

66. Баранова Г.И. Порівняльні дослідження щодо формування резистентності (стійкості) мікроорганізмів при використанні дезінфектантів на об'єктах водопідготовки / Г.И. Баранова, В.Ф. Марієвський, Ю.В. Нижник // VII міжнар. водний форум «Aqua Ukraine-2009». Київ. 2009. К.: МВЦ, 2009. С. 201-202.

67. Мариевский В.Ф. Повышение химической безвредности питьевой воды / В.Ф. Мариевский, Т.В. Стрикаленко, Ю.В. Нижник, А.И. Баранова, Т.Ю. Нижник // Міжнар. конгрес «ЕТЕВК-2009» : зб. доп. – К.: ТОВ «Гнозіс». 2009. С 93-96.

68. Мариевский В.Ф. Бицидные полимеры в обеспечении экологической безопасности воды / В.Ф. Мариевский, Т.В. Стрикаленко,

Ключевые слова:
полигексаметиленгуанидин гидрохлорид,
питьевая вода,
альтернативный
метод
обеззараживания
воды

А.И. Баранова, Ю.В. Нижник, И.К. Хаецкий // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Сб. науч. Тр. XIII междунар. конференции. Харьков-Алушта: УкрВОДГЕО. 2005. Т. 2. С. 539-544.

69. Пашенко А.В. Об экологической безопасности и эффективности обеззараживания городских сточных вод полимерными реагентами // Серия: Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих вчених м. Харкова. Харків: ХНУ. 2001. № 506. С. 220–222.

70. Нижник Т.Ю. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием азотсодержащего реагента // Автореф. дис. канд. ехн. наук, Киев. 2007. 24 с.

71. Пашенко О.В. Знезаражування міських стічних вод полімерними електролітами // Автореф. дис. канд.техн. наук. Харків. 2006. 22 с.

72. Рой А.А. Микробное разрушение гексаметилендиамина // Микробиологические методы борьбы с загрязнением окружающей среды. Пушино: Наука. 1975. С. 60-62

73. Никоненко В.У. Изучение ферментативной деструкции гексаметилендиамина бесклеточным экстрактом из *Bacillus subtilis* 21/3 / В.У. Никоненко, А.А. Рой, П.И. Гвоздяк // Прикладная биохимия и микробиология. 1981. Т. 17. № 1. С. 141-144.

74. Гвоздяк П.И. Ферментативная деструкция гексаметилендиамина / П.И. Гвоздяк, В.У. Никоненко, Т.П. Чеховская, Н.Б. Загорная // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 2. С. 172-174.



I.I. Vointseva

POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE HYDROCHLORIDE AS REAGENT-OXIDIZERS ALTERNATIVE FOR WATER PURIFICATION AND DISINFECTION. Part 2.

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ показателей микрофитобентоса для оценки **ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ** ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ Павловского водохранилища

В микрофитобентосе Павловского водохранилища (р. Уфа, бассейн р. Волга, горный тип) выявлено 76 видов и внутривидовых таксонов водорослей и цианопрокариот из 48 родов, 26 семейств, 20 порядков, 8 классов и 4 отделов. Обнаружены изменения степени жизнеспособности клеток микрофитобентоса в зависимости от гидрохимических и гидробиологических условий водоема.

Введение

Регулирующая емкость Павловского водохранилища решает проблему круглогодичного централизованного водоснабжения г. Уфа и других крупных населенных пунктов. Для сохранения благоприятного экологического состояния водохранилища необходимы мониторинговые исследования гидрохимического и гидробиологического режима водоема. Водоохранилище подвержено мощному техногенному воздействию. В водоем по рекам Уфа, Юрюзань, Ай и др. поступают промышленные, сельскохозяйственные и бытовые стоки Челябинской, Свердловской, Пермской областей и Республики Башкортостан [1, 2]. Общее количество только трех биогенных элементов, ежегодно поступающих в водохранилище от сельскохозяйственных и коммунальных стоков, составляет около 17400 т (азота – 9200, фосфора – 2500 и калия – 5700). В бассейне водохранилища многие годы осуществлялся молевой сплав древесины (главным образом, по р. Юрюзань), в водоем поступало большое количество отходов деревообработки. Одним из самых крупных был леспромхоз в п. Магинск. Кроме этого, в р. Юрюзань попадают загрязнения промышленных предприятий городов Катав-Ивановск (нефтепродукты, железо, цинк, никель, хром), Юрюзань (хром) и др.

А.О. Полева*,

кандидат
биологических наук,
научный сотрудник,
Учреждение
Российской
академии наук
Институт геологии
Уфимского научного
центра РАН

Ф.Б. Шкундина,

доктор
биологических наук,
профессор кафедры
ботаники,
Башкирский
государственный
университет



В водохранилище происходит изменение гидродинамического режима реки, что вызывает замедление течения и аккумуляцию органических и неорганических компонентов, смену температурного и светового режимов, а усиливающееся заиливание снижает содержание кислорода в толще воды. Это повышает восстановительные свойства воды и способствует снижению процессов минерализации и накоплению в воде соединений, легко используемых в биосинтезе. Дно служит дополнительным фактором обогащения воды биогенными и органическими веществами за счет выщелачивания из почвы и разложения затопленной растительности. При изменении гидродинамических условий в водохранилище так называемая подвижная часть соединений металлов может переходить из твердой фазы (донные отложения) в водную и служить очагом вторичного загрязнения речной воды. Концентрация тяжелых металлов в донных отложениях выше, чем в водной среде. Биологическая активность и

* Адрес для корреспонденции: hydro@ufaras.ru

Рис. 1. Схема Павловского водохранилища на р.Уфа.

1 – места отбора проб донных отложений (1– р.Юрюзань, 2 – устье р.Юрюзань, 3 – п.Магинск); 2 – створ плотины, 3 – изучаемые створы водохранилища.

химическая реакционная способность тяжелых металлов в природных водах и донных отложениях определяется их состоянием (ионным потенциалом химических элементов, величиной рН и Eh, адсорбционными свойствами донных отложений и пр.) и совокупностью сосуществующих физических и химических их форм [1, 3, 4].

В связи с этим изучение экологического состояния микрофитобентоса в придонной части водохранилища имеет не только научное, но и важное практическое значение.

Цель работы – использование показателей микрофитобентоса для оценки воздействия режима проточности водоема на физиологическое состояние водорослей и цианопрокариот в донных отложениях.

Павловское водохранилище горного типа (рис. 1) на р. Уфа (полный объем 1,4 млрд.м³, полезный 0,95 млрд.м³) регулирует сезонный, недельный и суточный сток. Химический состав воды сульфатно-гидрокарбонатный с минерализацией 0,21–0,41 г/дм³ (табл. 1).



Таблица 1

Химический состав воды Павловского водохранилища в меженный период

№ пробы	Место отбора	Глубина, м	рН	Сумма ионов, г/дм ³	Ингредиенты, мг/дм ³ , мг-экв./дм ³ , %-экв					
					HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
1	С. Муллакаево	3,0	7,75	0,41	220	83,4	7,1	71,7	19,4	9,0
					3,6	1,74	0,20	3,58	1,60	0,39
					64,8	31,2	3,6	64,3	28,7	7,0
2	С. Караидель	3,0	7,70	0,41	215	86,7	6,9	76,0	15,9	9,7
					3,53	1,80	0,19	3,76	1,31	0,42
					64,0	32,6	3,4	68,5	23,9	7,6
3	Залив р. Байка	2,0	7,80	0,37	200,8	71,3	7,0	66,3	15,8	9,0
					3,29	1,49	0,2	3,31	1,30	0,39
					65,8	29,8	4,0	66,2	26,0	7,8
4	Залив р. Юрюзань	3,5	7,65	0,34	203	45,6	7,4	60,1	14,5	6,9
					3,32	0,95	2,1	3,0	1,19	0,3
					73,8	21,1	4,7	66,8	26,5	6,7
5	С. Хорошаево	5,0	7,65	0,33	176,3	65,3	7,0	64,3	11,0	8,0
					2,89	1,36	0,2	3,2	0,9	0,35
					64,8	30,5	4,5	72,0	20,2	7,8
6	Залив р. Калтаса	6,0	7,70	0,27	145,8	52,8	7,1	50,3	11,0	6,2
					2,39	1,10	0,2	2,51	0,9	0,27
					64,8	29,8	5,4	68,0	24,4	7,6
7	Створ плотины	0,5	8,25	0,25	141,0	45,1	7,1	43,9	12,1	6,0
					2,31	0,94	0,2	2,19	1,0	0,16
					66,9	27,3	5,8	63,5	29,0	7,5

С учетом режима работы, гидрологическими, гидрохимическими, гидробиологическими особенностями выделяются зоны с различными экологическими условиями. Основная часть водохранилища – зона постоянного затопления с ярко выраженным озерным режимом. Вторая часть – зона переходного озерно-речного типа, в которой происходит трансформация речной воды в водную массу, характерную для водоемов с замедленным водообменом. Третья зона – это участок водохранилища кратковременного затопления в весеннее половодье, в ней сохраняются речные условия.

Цель работы – использование показателей микрофитобентоса для оценки воздействия режима проточности водоема на физиологическое состояние водорослей и цианопрокариот в донных отложениях.

Материалы и методы исследования

Исследования по изучению гидрохимии и гидробиологии Павловского водохранилища проводятся нами с 1987 г. [1, 5]. Для выявления видового состава микрофитобентоса и определения различий его физиологического состояния в зависимости от экологических особенностей в разных частях водоема в июле 2008 г. впервые были отобраны пробы донных отложений (рис. 1). Для сравнения также были отобраны пробы в р. Юрюзань, 3 км выше водохранилища, вне зоны подпора. Все пробы отбирались по стандартной методике [6] в трехкратной повторности на глубине около 1,5 м дночерпателем.

Анализ химического состава донных отложений выполнен в лаборатории Института геологии УНЦ РАН. Определение соотношения живых, мертвых и отмирающих клеток водорослей проводилось методом люминесцентной микроскопии [7]. Для получения достоверных данных подсчет производили не менее чем в 100 полях микроскопа. При анализе материалов был использован стандартный пакет программ MS Office 2003. Экологические характеристики видов микрофитобентоса рассматривались по [8].

Результаты и их обсуждение

Донные отложения являются важным элементом экосистемы водохранилищ, они непосредственно участвуют во многих процессах: от новообразования органического вещества растительными организмами до формирования продукции рыб, способствуют выведению из биотического круговорота загрязняющих веществ, могут стать причиной вторичного загрязнения водоема. Накопление органического вещества и биогенных элементов в донных отложениях озер считается показателем эвтрофирования. Недостаточная изученность связанного с донными отложениями сообщества – микрофитобентоса, создает существенный пробел в целостном представлении о первичной продукции экосистемы.

Донные отложения Павловского водохранилища представляют собой сапропель серого цвета с характерным запахом. Содержание меди, цинка, свинца и др. в пределах водо-

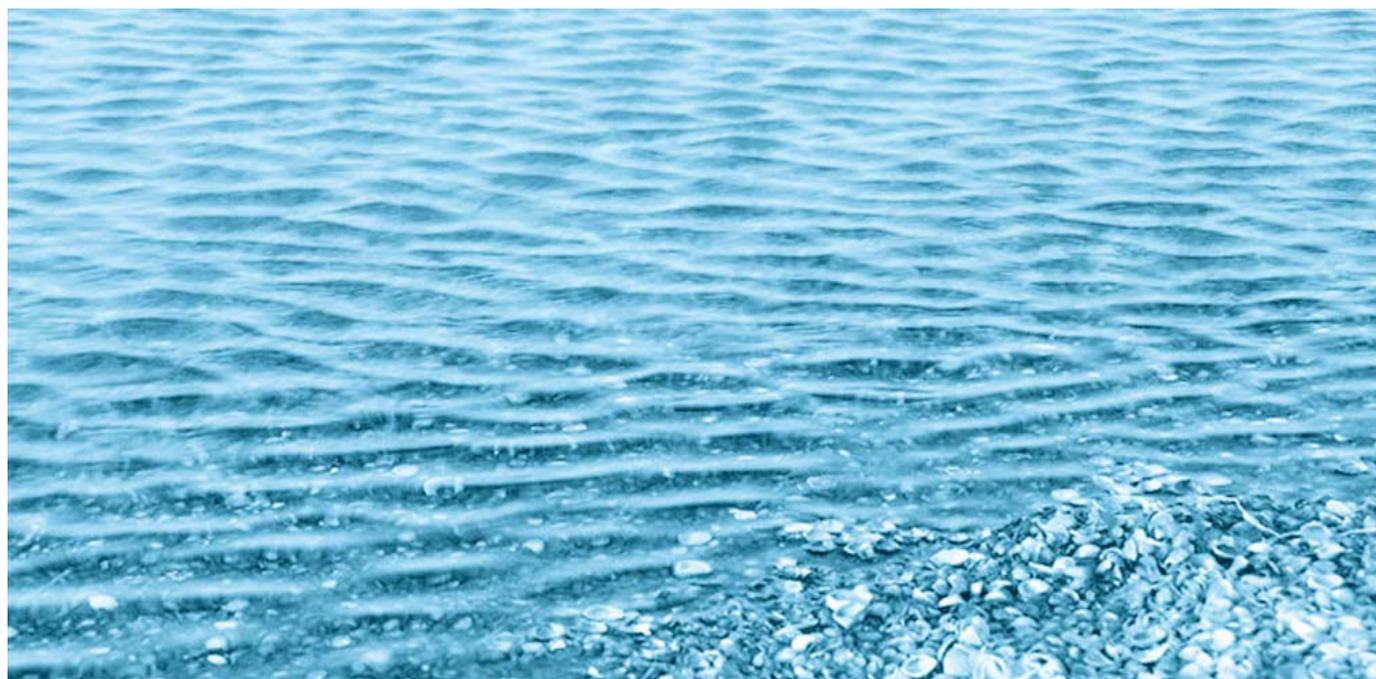


Таблица 2

Содержание микроэлементов в донных отложениях, (%)

№ по рис. 1	Станции отбора	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	Pb	MnO
1	р. Юрюзань, 3 км выше устья	0,0024	0,0084	0,0022	0,0064	0,015	0,0018	0,060
2	устье р. Юрюзань	0,0022	0,0067	0,0014	0,0047	0,012	0,0011	0,062
3	п. Магинск	0,0021	0,0058	0,0021	0,0048	0,012	0,0018	0,072

Таблица 3

Таксономический спектр микрофитобентоса Павловского водохранилища

Отдел	число					% от общего числа видов и внутривидовых таксонов
	классов	порядков	семейств	родов	видов и ввт	
<i>Cyanoprokaryota</i>	1	3	4	8	13	17,1
<i>Euglenophyta</i>	1	1	1	4	4	5,3
<i>Bacillariophyta</i>	4	12	17	28	49	64,5
<i>Chlorophyta</i>	2	4	4	8	10	13,2
Итого	8	20	26	48	76	100

хранилища не превышает уральский кларк, тогда как в 3 км выше устья р. Юрюзань отмечается превышение содержания цинка и свинца в 1,5-2 раза (табл. 2).

В микрофитобентосе Павловского водохранилища нами было выявлено 76 видов и внутривидовых таксонов из 48 родов, 26 семейств, 20 порядков, 8 классов и 4 отделов (табл. 3).

Ведущими по числу видов являются отделы *Bacillariophyta* – 49 и *Cyanoprokaryota* – 13 видов и внутривидовых таксонов. Менее существенный вклад вносили *Chlorophyta* – 10, минимальное число видов зафиксировано для *Euglenophyta* – 4 вида и внутривидовых таксона. Доля *Bacillariophyta* в количестве видов составляет – 64,5 %, *Cyanoprokaryota* – 17,1 %, *Chlorophyta* – 13,2 %, *Euglenophyta* – 5,3 %. Большинство из них имеют широкое географическое распространение и являются обычными возбудителями «цветения» в континентальных водоемах планеты [6]. Это преимущественно бентосные и планктонно-бентосные виды, эврисапробы, олигогалобы-индифференты, обитающие в стояче-текучих водоемах с умеренной температурой воды, алкалофилы и индифференты по отношению к ацидификации. К числу наиболее богатых родов относятся *Navicula* (7 видов), *Aulacoseira*, *Oscillatoria* (по 4 вида), *Nitzschia*, *Cymbella*, *Scenedesmus* (по 3 вида), которые составляют 18,4 %. Остальные выявленные роды одно- и двухвидовые. В целом структура микрофитобентоса типична для альгофлоры большинства водоемов Башкортостана с доминированием диатомовых, зеленых водорослей и цианопрокариот [9].

Из 76 видов и внутривидовых таксонов большинство относилось к бетамезосапробам, причем видовой состав на разных створах существенно различался. В пробе у п. Магинск были выявлены альфамезосапробные виды. К ним относятся *Fragilaria crotonensis* Kitt., *Amphora ovalis* Kütz., *Stephanodiscus hantzschii* Grun. in Cl. Et Grun. В этой же пробе были выявлены и виды-олигосапробы: *Bacillaria paradoxa* Gmel., *Nitzschia sigmoidea* (Nitzsch) W. Sm., *Fragilaria capucina* Desm., *Cymatopleura solea* (Bréb.) W. Sm., *Caloneis amphisbaena* (Bory) Cleve. Очевидно, что присутствие олигосапробов связано с впадением в водохранилище мелких притоков, а альфасапробов – со значительным загрязнением, поступающим в водохранилище при деструкции органического вещества. В пробе из р. Юрюзань наблюдалось преобладание бетамезосапробов.

Диагностирование состояния и степени жизнеспособности микрофитобентоса является важным показателем, так как численность водорослей резко уменьшается при попадании их в экстремальные условия (понижение температуры, изменение режима освещения, pH, условий питания и др.). Дифференциация клеток на живые и мертвые является показателем эффективности фактора, ингибирующего жизнедеятельность водорослей.

Для оценки физиологического состояния бентоса проведено определение соотношения живых и мертвых клеток на разных створах (табл. 4, рис. 2).

Наибольшая общая численность клеток водорослей и цианопрокариот отмечается на

Таблица 4

Изменение жизнеспособности клеток водорослей и цианопрокариот (среднее количество клеток в поле микроскопа)

Створы	красные	оранжевые	зеленые	Всего клеток
р. Юрюзань	12,88±0,57	5,91±0,34	8,55±0,40	2734
Устье р. Юрюзань	9,34±0,59	3,72±0,26	6,57±0,30	1963
п. Магинск	2,19±0,39	2,04±0,4	2,87±0,25	710

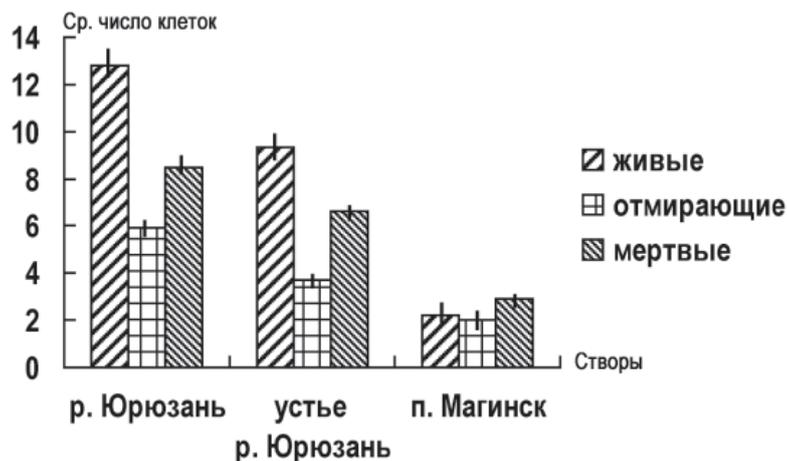


Рис. 2. Изменение жизнеспособности клеток микрофитобентоса по створам в 2008 г.

створе р. Юрюзань, где наблюдаются ярко выраженные речные условия с хорошей проточностью воды (2734 кл., из них (%) живых – 47,1, отмирающих – 21,6, мертвых – 31,3). Здесь же было выявлено максимальное количество живых клеток (1288).

В устье р. Юрюзань наблюдается уменьшение общего числа клеток (1963 кл., из них (%) живых – 47,5, отмирающих – 19,0, мертвых – 33,5), количество живых клеток снижается (904). Это происходит на фоне замед-

Таблица 5

Однофакторный дисперсионный анализ живых клеток проб бентоса Павловского водохранилища

Места отбора проб	Счет	Сумма	Среднее	Дисперсия		
р. Юрюзань	100	1288	12,88	32,95515		
Устье р. Юрюзань	100	934	9,34	35,45899		
п. Магинск	100	219	2,19	15,26657		
Дисперсионный анализ						
Источник вариации	SS	df	MS	F	P-Значение	F критическое
Между группами	5931,007	2	2965,503	106,3149	1,5E-35	3,026153
Внутри групп	8284,39	297	27,89357			
Итого	14215,4	299				

ления течения и наличия озерно-речных условий.

В створе п. Магинск, где явно выражены озерные условия, показатели количественного развития минимальны (всего 710 кл., из них (%) живых – 30,8, отмирающих – 28,7, мертвых – 40,4). Здесь же обнаруживается наименьшее количество живых клеток (219) и незначительное преобладание мертвых.

При статистической обработке данных нами был использован однофакторный дисперсионный анализ [10]. Объектом исследования было количество клеток водорослей и цианопрокариот с различной степенью жизнеспособности. Результаты анализа представлены в табл. 5.

Однофакторный дисперсионный анализ показал, что место отбора достоверно влияло на степень жизнеспособности клеток ($F' > F_{106,31 > 3,03}$).

Заключение

В результате проведенных исследований в микрофитобентосе Павловского водохранилища было выявлено 76 видов и внутривидовых таксонов водорослей и цианопрокариот при наибольшем видовом разнообразии представителей отдела *Bacillariophyta*. На формирование сообществ бентосных водорослей и цианопрокариот оказывал влияние режим проточности водоема. Наибольшая общая численность и максимальное количество живых клеток отмечались на створе р. Юрюзань, где наблюдаются речные условия. В устье р. Юрюзань, в озерно-речных условиях, имело место уменьшение как общего числа клеток, так и количества живых. В озерных условиях (створ п. Магинск) показатели количественного развития микрофитобентоса минимальны.

Литература

1. Абдрахманов Р.Ф. Влияние техногенеза на качество воды Павловского водохранилища. Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1991. 28 с.
2. Абдрахманов Р.Ф. Особенности формирования химического состава воды Павловского водохранилища // Гидрохимические материалы. 1994. Т. 111. С. 139-150.
3. Линник П.Н. Формы нахождения тяжелых металлов в природных водах – составная часть эколого-токсикологической характеристики водных экосистем // Водные ресурсы, 1989, № 1. С. 123-134.
4. Попов А.Н. Исследование трансформации соединений металлов в поверхностных водах / А.Н. Попов, О.В. Беззапонная // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 1. С. 46-50.
5. Полева А.О. Комплексная оценка экосистемы Павловского водохранилища (Республика Башкортостан): Автореф. дис.... канд. биол. наук. Уфа, ИБ УНЦ РАН, 2009. 18 с.
6. Водоросли. Справочник / С.П. Вассер, Н.В. Кондратьева, Н.П. Масюк и др. Киев: Наукова думка, 1989. 608 с.
7. Садчиков А.П. Методы изучения пресноводного фитопланктона. М.: Изд-во «Университет и школа», 2003. 157 с.
8. Баринаева С.С. Биоразнообразие водорослей–индикаторов окружающей среды / С.С.

Ключевые слова:

микрофитобентос,
сапробность,
степень
жизнеспособности



- Баринаева, Л.А. Медведева, О.В. Анисимова. Тель-Авив: Изд-во «Pilies Studio». 2006. 498 с.
9. Шкундина Ф.Б. Основные тенденции антропогенного эвтрофирования озер Республики Башкортостан / Ф.Б. Шкундина, Г.А. Гуламанова // Вестник Одесского национального университета. 2008. Т. 13. Вып.4, С. 106-111.
 10. Зайцев Г.Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М.: Наука, 1984. 424 с.



A.O. Poleva, F.B. Shkundina

MICROPHYTOBENTHOS DATA FOR MONITORING OF PAVLOVSKOE WATER RESERVOIR

Pavlovskoe water reservoir of mountain type was built on the Ufa river which belongs to the Volga river basin. 76 species and intraspecific taxa from 48 genera, 26 families, 20 orders, 8 classes and 4 divisions had been

determined by the authors during their investigation of the microphytobenthos of the Pavlovskoe reservoir. Changes in the degree of cells viability microphytobenthos depending on hydrochemical and hydrobiological

conditions of the reservoir have been detected.

Key words: microphytobenthos, saprobity, viability degree

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ алюмосодержащих коагулянтов для ОЧИСТКИ ВОДЫ от взвешенных и растворенных загрязнений

Часть 2

УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ АНИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

(Продолжение. Начало в № 1/2011)

Изучена эффективность применения алюмосодержащих коагулянтов разных марок для очистки воды от гумата натрия и кислотного зеленого красителя. Показано отсутствие взаимосвязи между основностью оксихлоридов алюминия, его дозой и эффективностью очистки воды.

Введение

Органические загрязнения анионного типа являются широко распространенными загрязнениями природных и сточных вод, которые могут удаляться в процессе коагуляционной очистки воды. К ним относятся красители, гумусовые кислоты, анионные поверхностно-активные вещества. Выбор коагулянта и его эффективность в значительной степени определяется химическими характеристиками органических загрязнений и применяемых коагулянтов. С целью выявления общих закономерностей очистки воды в зависимости от вида органических загрязнений и характеристик коагулянтов в данной статье представлены результаты исследований по извлечению из воды гумата натрия и кислотного зеленого красителя, которые могут присутствовать, соответственно, в природных цветных водах и сточных водах красильных производств.

Материалы и методы исследования

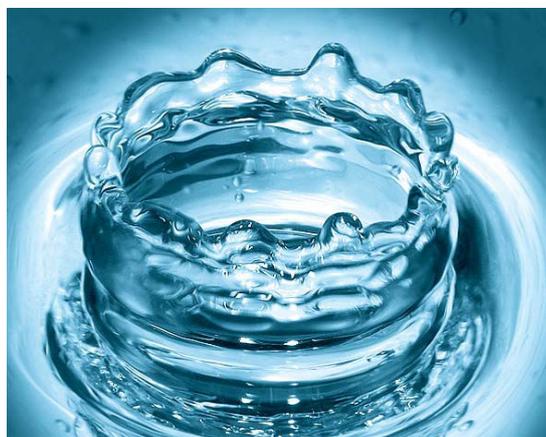
Для исследований были использованы те же коагулянты и методики исследований, что и в экспериментах при очистке почвосодержащих вод [1]. Все коагулянты

Л.В. Гандурина*,

доктор
технических наук,
старший научный
сотрудник,
ОАО «НИИ
ВОДГЕО»

Т.А. Будыкина,

доктор
технических наук,
доцент, профессор
кафедры
«Охрана труда и
окружающей среды»,
Юго-западный
государственный
университет (г. Курск)



использовались в виде 1 % водных растворов по оксиду алюминия, за исключением титанового коагулянта, который применяли в виде 1% суспензии по товарному продукту. Эксперименты по коагуляции проводили по стандартной методике на установке пробного коагулирования «Капля» с механическим перемешиванием. После дозирования требуемого количества раствора каждого реагента 0,5 л очищаемой воды перемешивали с интенсивностью 150 об/мин. в течение 1 мин, затем в течение 5-10 мин с интенсивностью 50 об/мин. для формирования флокул, после чего отстаивали в течение 5-10 мин. Коагулирующую способность различных реагентов оценивали по величине оптимальной дозы и снижению мутности, цветности, содержанию красителя, изменению величи-

* Адрес для корреспонденции: gand2@yandex.ru

ны рН очищенной воды. Оптимальные дозы (расходы реагента) определяли по оксиду алюминия для оксихлоридов алюминия и по товарному продукту для титанового коагулянта. Содержание красителя определяли по оптической плотности его раствора при длине волны 400 мкм.

Зависимость основности испытанных оксихлоридов алюминия от их марки, рассчитанная по содержанию оксида алюминия и хлор-ионов в товарных продуктах, показана на *рис. 1*.

Как следует из рисунка, оксихлориды алюминия фирмы «Сибресурс» с маркировкой низко- (ОХА-Н), средне- (ОХА-С) и высокоосновные (ОХА-В) имеют основность от 72,4 до 83,3 %, т.е. относятся к высокоосновным оксихлоридам, в отличие от среднеосновного полиоксихлорида алюминия марки Аква-Аурат 30 (АА 30) с основностью 44 % [2].

Для приготовления модельных растворов была использована водопроводная вода, имеющая щелочность 2,9-3,1 мг-экв/л, или дистиллированная вода с различным содержанием примесей: гумата натрия (10-20 мг/л), рекомендуемого ГОСТ [3], красителя кислотного зеленого (50-500 мг/л) и бикарбоната натрия для создания щелочности до 4 мг-экв./л.

Гумат натрия представляет собой амфотерный полиэлектролит с преобладанием анионных карбоксильных групп в натриевой форме ($-\text{COONa}$) и молекулярной массой до 7000, хорошо растворимый в воде с образованием окрашенных светло-коричневых растворов. Раствор, содержащий 10 мг/л гумата натрия, имел цветность, равную 123 град БКШ.

Кислотный зеленый краситель содержит анионные сульфогруппы в натриевой форме

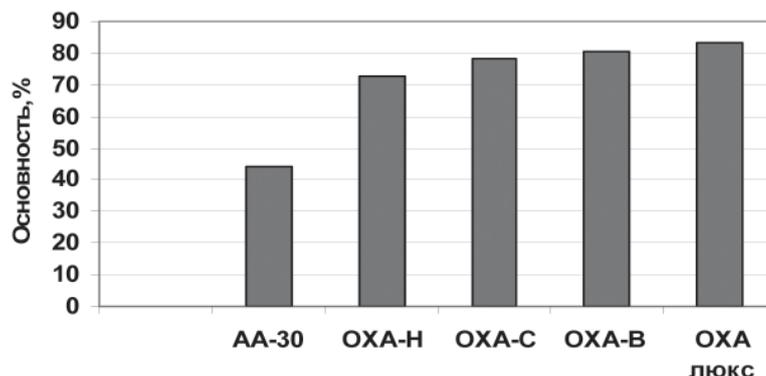


Рис. 1. Основность испытанных коагулянтов.

Ключевые слова:

очистка воды,
коагулянты,
гумат натрия,
кислотный краситель

($-\text{SO}_3\text{Na}$) и способен вступать в химические взаимодействия с веществами, содержащими катионные группы или ионы многовалентных металлов.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по коагуляционной очистке модельной водопроводной воды, содержащей 10 мг/л гумата натрия и имеющей цветность 123 град, мутность 12 мг/л и щелочность 3,1 мг-экв/л, представлены на *рис. 2-5*.

Как следует из *рис. 2*, все кривые мутности проходят через максимум. Сначала мутность очищаемой воды растет с увеличением дозы, а потом начинает уменьшаться при дозе больше 8 мг/л, но в интервале доз от 0 до 10 мг/л для всех коагулянтов кроме ОХА-Н и АА 30 мутность остается выше исходной величины. Самое низкое содержание взвеси в коагулированной и отстаиванной воде (7,3 мг/л) наблюдается при использовании ОХА-Н



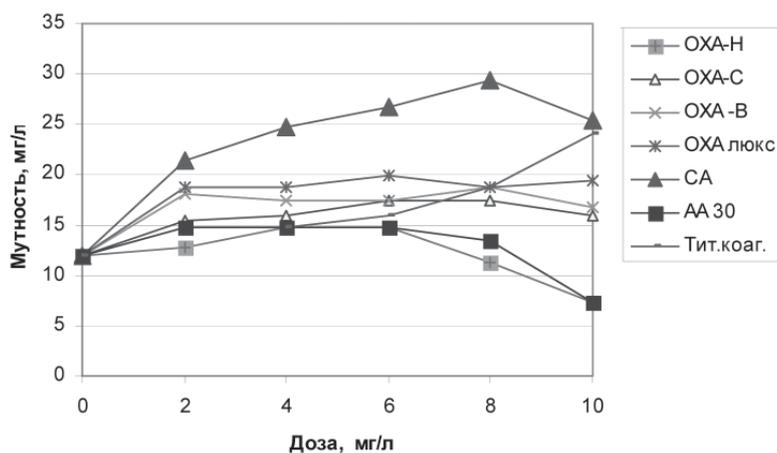


Рис. 2. Зависимость мутности отстоянной модельной воды с гуматом натрия от дозы коагулянта. Мисх=12 мг/л, Ц= 123 град. Тотст. = 5 мин.

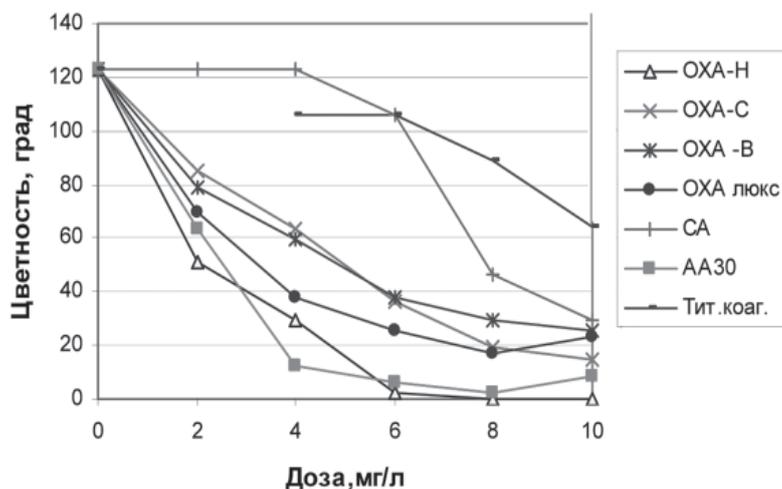


Рис. 3. Зависимость цветности отстоянной модельной воды с гуматом натрия от дозы коагулянта. Мисх = 12 мг/л, Ц = 123град.Т отст. = 5 мин.

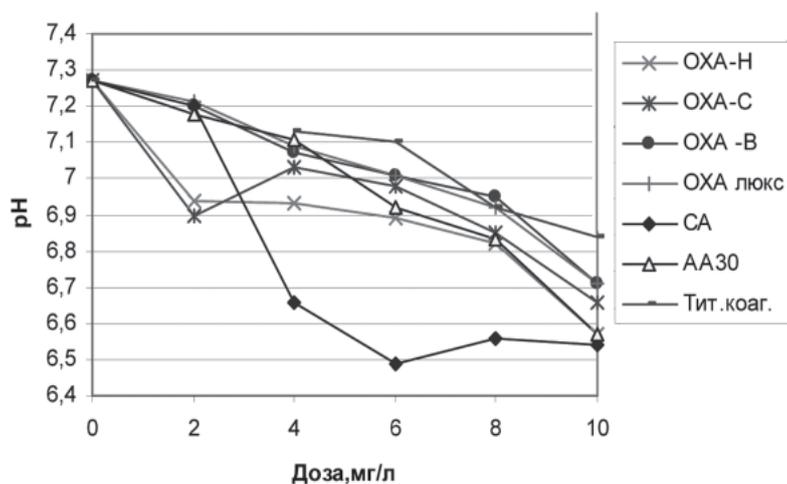


Рис. 4. Зависимость величины рН отстоянной модельной воды с гуматом натрия от дозы коагулянта. Мисх = 12 мг/л, Ц = 123 град.Т отст. = 5 мин.

и АА 30 и дозе 10 мг/л. Сернокислый алюминий (СА) образует мелкие, плохо отделяемые отстаиванием хлопья.

Цветность фильтрованной после коагуляции гуматсодержащей воды уменьшается с увеличением дозы и достигает минимума (2 град) при дозе 6-8 мг/л по оксиду алюминия или 27-30 мг/л по товарным продуктам при использовании коагулянтов ОХА-Н и АА 30. Удельный расход коагулянта по оксиду алюминия составляет 0,6-0,8 мг/мг гумата натрия, а эффект снижения цветности гуматсодержащей модельной воды достигает 98 %. Остальные испытанные оксихлориды алюминия менее эффективны при тех же дозах (рис. 3 и 5). Оптимальная доза титанового коагулянта для максимального снижения мутности и цветности составляет 100 мг/л по товарному продукту, что больше товарных доз оксихлоридов алюминия более чем в 3 раза. Величина рН очищаемой воды уменьшается с увеличением дозы коагулянта и минимальна для СА в интервале доз 4-8 мг/л (рис. 4). Дозам, при которых происходит максимальное снижение цветности и мутности с применением АА 30 и ОХА-Н, соответствуют величины рН, равные 6,8-6,9.

С увеличением основности оксихлоридов алюминия, как следует из рис. 5, монотонно возрастает только мутность очищенной воды (рис. 5в). Взаимосвязи между основностью оксихлоридов алюминия, его дозой и параметрами очищенной гуматсодержащей воды, такими как цветность и рН при исходной щелочности 3 мг-экв/л, не прослеживается. Гумат натрия эффективнее извлекается из воды при использовании ОХА-Н производства «Сибресурс» с основностью 72,4 % и Аква-Аурат 30 производства ОАО «АУРАТ» с основностью 44 %. Очевидно, что на коагулирующие свойства оксихлоридов алюминия оказывают влияние и другие неидентифицированные показатели товарных продуктов, в частности, фракционный и химический состав оксихлоридов алюминия. Уменьшение исходной бикарбонатной щелочности модельной воды до 0,5-1,0 мг-экв/л способствует удалению цветности как с применением СА, так и оксихлоридов алюминия разной основности (рис. 6), что, вероятно, связано с преобладанием коагуляционного механизма связывания гуматов вследствие увеличения количества менее растворимых и менее ионизированных молекул гуминовых кислот.

Результаты сравнения эффективности применения разных коагулянтов для очистки модельной воды от кислотного зеленого красителя с его исходной концентрацией 100 мг/л представлены на рис. 7-10.

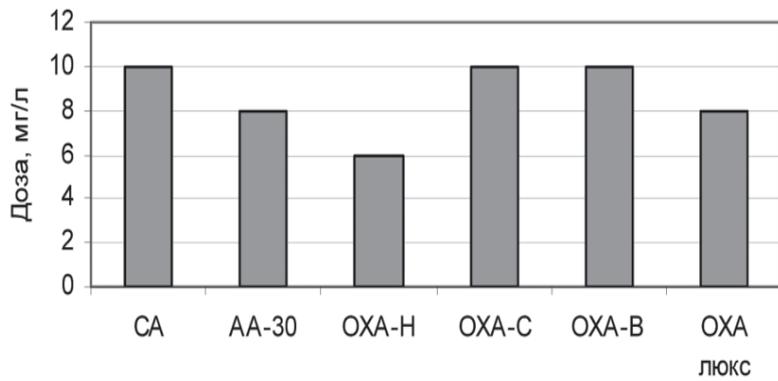


Рис. 5а. Оптимальные дозы для снятия цветности.

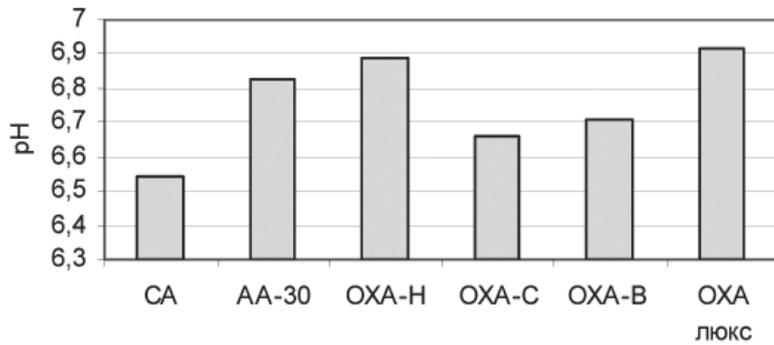


Рис. 5б. рН при оптимальных дозах для снятия цветности.

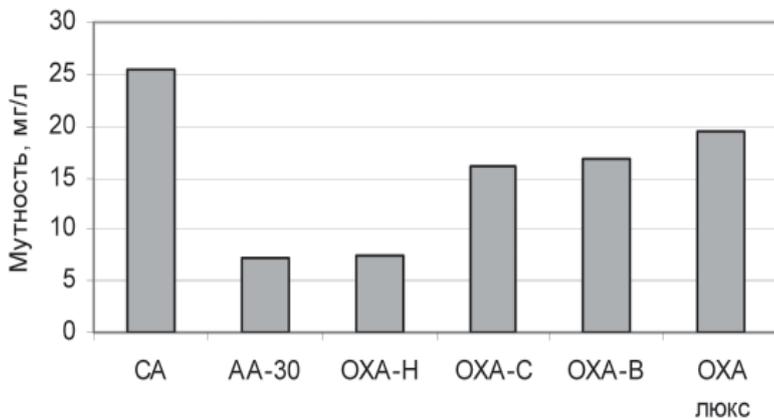


Рис. 5в. Мутность при дозе 10 мг/л.

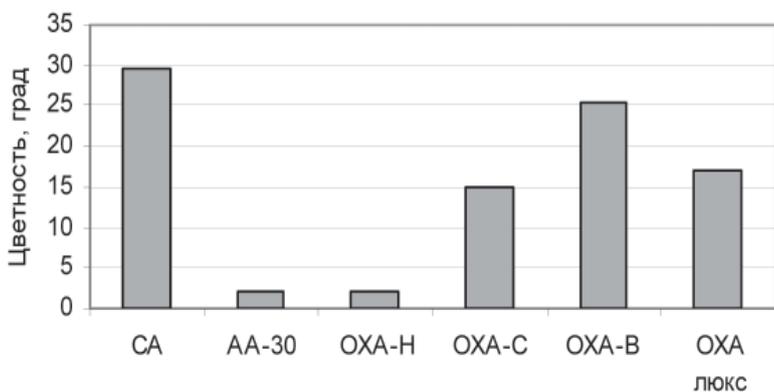
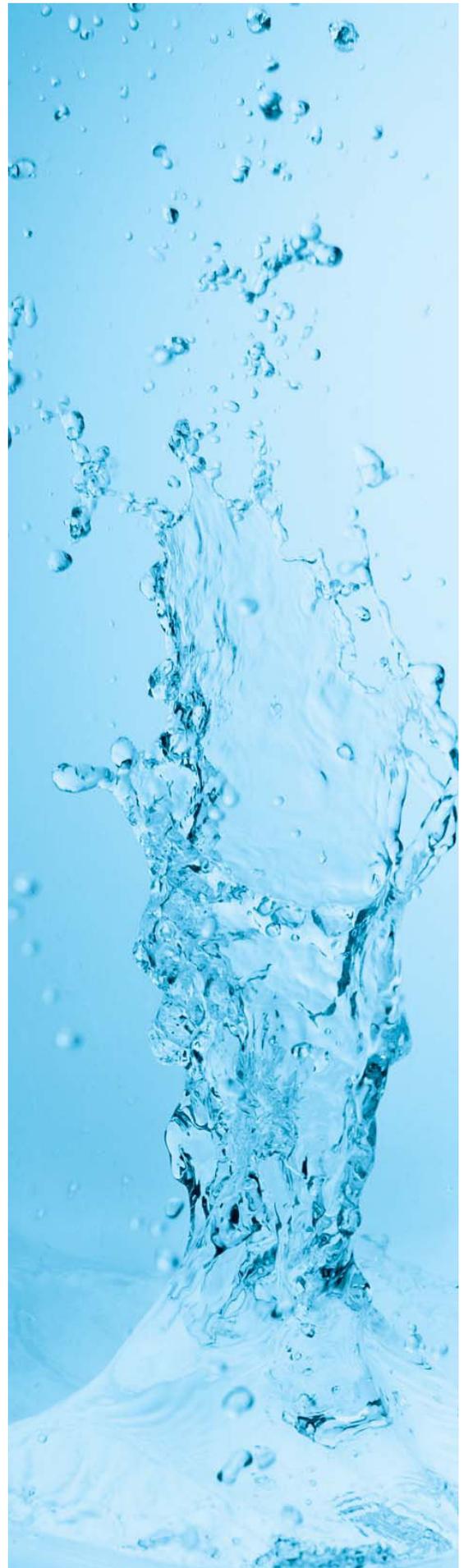


Рис. 5г. Зависимость дозы и качества отстоянной модельной воды с гуматом натрия от вида коагулянта. $\Pi_{исх} = 123$ град.



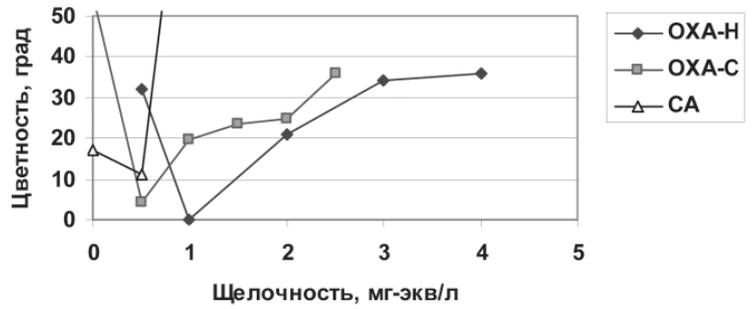


Рис. 6. Зависимость цветности скоагулированной и отстаиванной модельной воды с гуматом натрия от ее исходной щелочности. Ц = 150 град, М = 14,7мг/л. Доза реагента=10 мг/л.

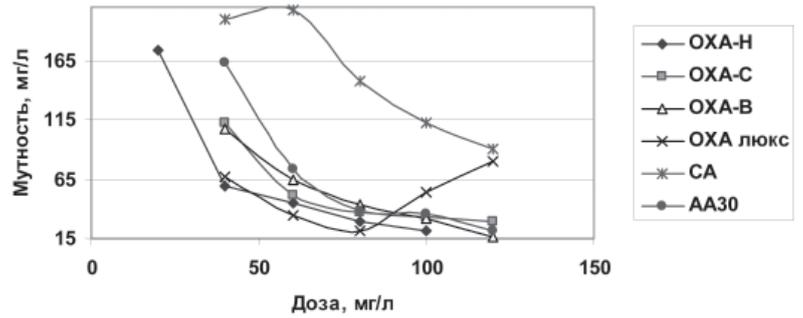


Рис. 7. Зависимость мутности отстаиванной модельной красильной воды от дозы коагулянта. $C_{исх} = 100$ мг/л. $T_{отст} = 10$ мин.

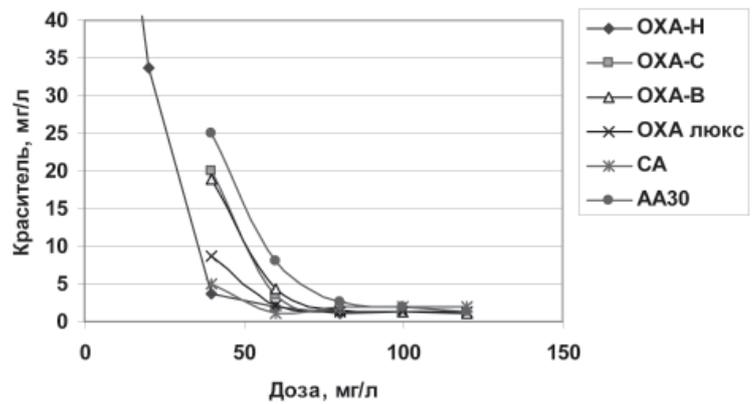


Рис. 8. Зависимость содержания красителя кислотного зеленого от дозы коагулянта в отстаиванной и фильтрованной воде. $C_{исх} = 100$ мг/л. $T_{отст} = 10$ мин.

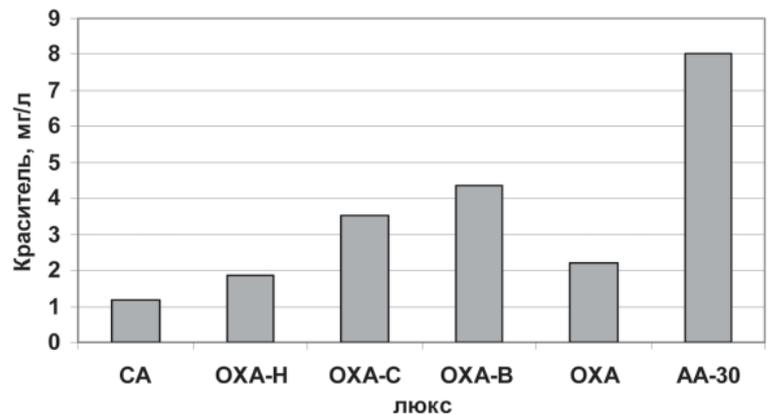


Рис. 9. Содержание красителя в отстаиванной и фильтрованной воде при дозе коагулянта 60 мг/л.

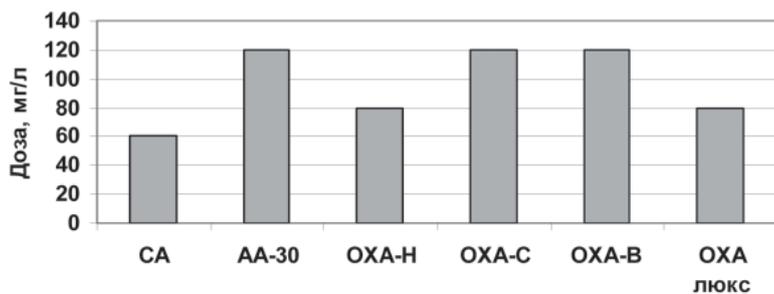


Рис. 10а. Зависимость оптимальной дозы при очистке красильного стока ($C_{исх} = 100$ мг/л) от вида коагулянта.

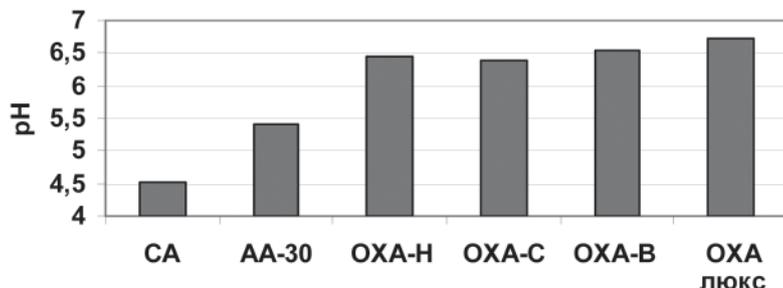


Рис. 10б. Величина pH очищенной воды при оптимальной дозе коагулянтов.

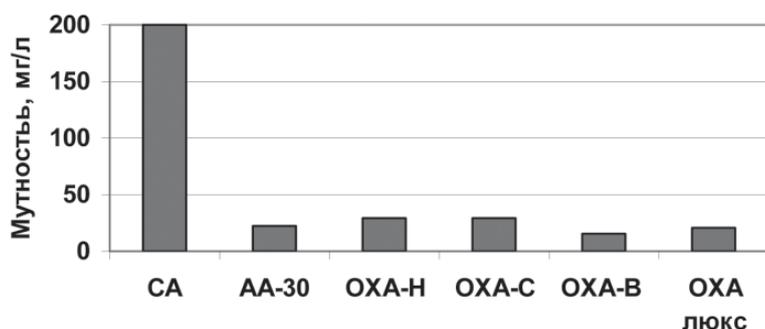


Рис. 10в. Мутность очищенной воды при оптимальной дозе коагулянтов.

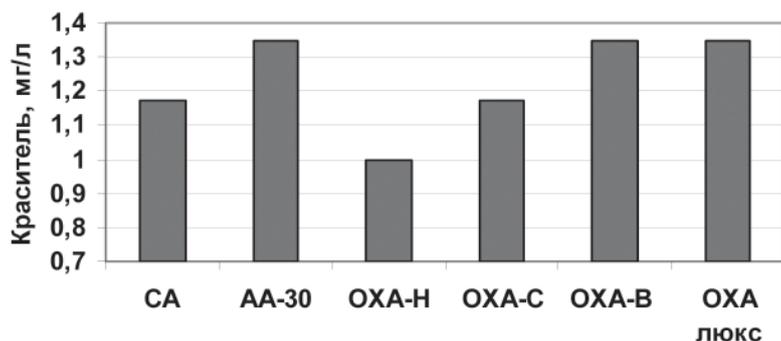


Рис. 10г. Содержание красителя в очищенной фильтрованной воде при оптимальной дозе коагулянтов.

Как следует из полученных данных, снижение содержания красителя в воде со 100 до 1,2-1,5 мг/л наблюдается при дозах коагулянтов в пределах 60-120 мг/л. Самые низкие дозы реагента (60-80 мг/л) требуются при использовании ОХА-Н, СА и ОХА «Люкс». Удельный расход коагулянтов составляет 0,6-0,8 мг/мг красителя, что соизмеримо с расходами для удаления гумата натрия. При этом не прослеживается зависимость дозы коагулянта, содержания красителя и мутности очищенной воды от основности коагулянта. Только величина pH очищенной воды растет с увеличением основности коагулянтов. Максимальное удаление красителя из воды достигается при использовании ОХА-Н, мутности – при применении ОХА-В.

Близкая эффективность исследованных коагулянтов (98,6-99 %) для извлечения красителя из модельной воды (рис. 10 г) может быть результатом его химического взаимодействия с ионами алюминия, на которое мало влияет основность и анионный состав коагулянта. Однако размер образующихся хлопьев зависит от анионного состава коагулянта, что отражается на эффективности снижения мутности в процессе отстаивания скоагулированной воды. При использовании СА удаление скоагулированного красителя отстаиванием мало эффективно, т.к. образуются очень мелкие хлопья (рис. 10 в). Большой эффективностью обладают оксихлориды алюминия, способные в процессе гидролиза образовывать полимерные гидроксокомплексы и, следовательно, более крупные хлопья, хорошо удаляемые отстаиванием.

Титановый коагулянт требуется в значительно более высоких дозах, чем алюминий содержащие коагулянты, для удаления красителя из воды, также как и при очистке воды от гумата натрия. Оптимальная доза титанового коагулянта составляет 300 мг/л, при которой концентрация красителя в очищаемой воде снижается со 100 до 2 мг/л. Увеличение концентрации красителя в исходной воде в 5,7 раза сопровождается пропорциональным увеличением дозы коагулянта (рис. 11).

Заключение

При очистке воды от анионных органических веществ дозы коагулянтов зависят от их концентрации в большей степени, чем от природы загрязнений. Мутность отстаиванной очищенной воды меньше при использовании оксихлоридов,



Рис. 11. Внешний вид воды, содержащий зеленый краситель (570мг/л), до и после коагуляции ОХА-Н при рН 5,4. Доза 400 мг/л.

чем сульфата алюминия. С увеличением основности оксихлоридов алюминия не происходит пропорционального изменения цветности гуматсодержащей воды или содержания кислотного красителя в очищенной воде. Наибольшей эффективностью для удаления гумата натрия из воды обладают среднеосновный Аква-Аурат 30 и высокоосновный ОХА-Н, а для удаления красителя – ОХА-Н. Титановый коагулянт требуется в более высоких дозах, чем алюминий содер-

жащие коагулянты при очистке цветных вод, содержащих гумат натрия или кислотный зеленый краситель.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – докторов наук (МД-563.2010.8).

Литература

1. Гандурина Л.В. Сравнение эффективности алюмосодержащих коагулянтов для очистки воды от взвешенных и растворенных загрязнений. Ч.1. Коагуляционная очистка мутных малоцветных вод / Л.В. Гандурина, Т.А. Бudyкина // Вода: химия и экология.2011.№ 1. С. 39-43.
2. Гетманцев С.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетманцев, И.А. Нечаев, Л.В. Гандурина. М.: АСВ, 2008. 272 с.
3. ГОСТ Р 51642-2000. Коагулянты для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Общие требования и метод определения эффективности. М.; Госстандарт России, 2000. 11 с.



L.V.Gandurina, T.A. Budykina, V.V. Frantova

ALUMINUM-CONTAINING COAGULANTS FOR SUSPENDED AND DISSOLVED CONTAMINANT REMOVING FROM WATER. Part 2. REMOVING OF ANIONIC ORGANIC IMPURITIES.

Application of aluminum-containing coagulants for sodium humate and acid green dye removing from water has been investigated.

There is no correlation between aluminum oxychloride basicity its dose and the efficiency of water purification.

Key words: water treatment, , coagulants, sodium humate, acid dye

БИОПРЕПАРАТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ от нефти и нефтепродуктов

Для очистки воды от нефтезагрязнений разработан биопрепарат на основе нефтеокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на твердом субстрате-носителе. В качестве субстрата применены алюмо-силикатные микросферы (сферозола), плотность которых в 2,5 раза меньше плотности воды. Биопрепарат обладает широким спектром деструкции углеводородов любой структуры (линейной, циклической, ароматической). Препарат разработан для очистки водной поверхности и сточных вод.



Введение

Мощное внедрение нефтедобывающего комплекса оказывает колоссальную техногенную нагрузку на естественные ландшафты нефтяных месторождений. В среднем 3 % добываемой нефти попадает в окружающую среду на этапе добычи и транспортировки, что составляет десятки миллионов тонн [1]. На основе деструктивной активности микроорганизмов разработаны десятки биопрепаратов, в состав которых входит от одного до нескольких штаммов, активно разрушающих углеводороды. Практическая значимость биопрепарата в конечном итоге определяется составом, который обеспечивает деструктивную активность в процессах окисления загрязнителей и характеристикой субстрата-носителя, обеспечивающего экологическую безопасность [2, 3]. Зависимость сорбции микроорганизмов от свойств твердой поверхности адсорбента является наиболее существенным фактором в процессе иммобилизации. Создание биопрепарата на основе субстрата-носителя с плотностью меньше единицы позволяет микробам-деструкторам держаться на водной поверхности и находиться в контакте с загрязняющими углеводородами. Цель настоящей работы – разработка биопрепарата на основе иммобилизованных на сферозоле углеводородокисляющих микро-

Л.И. Сваровская*,

кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

Л.К. Алтунина,

доктор технических наук, профессор, директор, Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

организмов для ликвидации последствий аварийных разливов нефти, загрязняющих открытые водоемы.

Материалы и методы исследования

Для создания биопрепарата использовали ассоциацию из 8 углеводородокисляющих штаммов, выделенных из нефти Советского месторождения Западной Сибири: *Bacillus cereus* шт. 245, *Bac. subtilis* шт. 246, *Pseudomonis fluorescens* шт. 247, *Ps. mesentericus* шт. 248, *Ps. denitrificans* шт. 249, *Arthrobacter globiformis* шт. 265, *Streptomyces (Actinomyces) griseus* шт. 257, и *S. glaucus* шт. 258. Определение их филогенетического положения и фенотипической характеристики проведено в Новосибирском ЦКП «Секвенирование». ДНК выделяли при помощи набора «Медиген». Полученные последовательности сравнивали с последовательностями из баз данных *nr Database NCBI*.

Отбор штаммов, утилизирующих углеводороды, проводили путём посева проб нефти на мясо-пептонный агар (МПА). Пробу нефти распределяли тонким слоем по повер-

* Адрес для корреспонденции: sli@ipc.tsc.ru

хности агаровой среды. Штаммы, проявляющие деструктивную активность, формировали вокруг колоний чистое, свободное от нефти пространство.

Способность штаммов к утилизации индивидуальных n-алканов и ароматических углеводородов исследовали при их культивировании на минеральной среде Мюнца в парах жидких и твердых углеводородов при 25 °С [4]. Положительную реакцию отмечали по формированию осадка и пленки на границе фаз среда – воздух.

Для иммобилизации микроорганизмов в качестве твердого субстрата-носителя использовали сферозолу (алюмо-силикатные микросферы) – отход в составе летучей золы при высокотемпературном сжигании углей на теплоэлектростанциях. Закономерность сорбции микроорганизмов исследовали в статическом и динамическом режимах. Сорбционную характеристику сферозолы определяли традиционным методом [5].

Для приготовления биопрепарата ассоциацию штаммов размножали в ферментере на минеральной среде Раймонда с добавлением 2 % смеси углеводородов C₁₂-C₁₆, 0,5 % азотистого минерального субстрата и микроэлементов [6]. Для инокуляции среды взвесь из 8 штаммов готовили в равном соотношении. Поскольку скорость размножения микроорганизмов не одинакова, в процессе накопления биомассы соотношение численности штаммов изменяется. Культивирование микроорганизмов с исходной численностью 8 млн кл/мл проводили в течение 3-5 сут при температуре 25 °С. В период активного роста в среду вносили сферозолу в соотношении сорбент:среда 1:2. Сорбцию проводили при

Ключевые слова:

биодegradация,
нефтеокисляющие
микроорганизмы,
сферозола,
биопрепарат,
нефтяное
загрязнение

активном перемешивании в течение 4 ч, среду отфильтровывали, сорбент с иммобилизованной микрофлорой сушили на воздухе и определяли число микробных клеток на 1 г сорбента.

В высушенном состоянии биопрепарат при перемешивании опрыскивали питательным раствором в составе (масс. %): минеральный субстрат – 8,5-9,5; парафины nC₁₂-nC₁₆ – 6-7; глюкоза – 0,9-1,0. Состав минерального субстрата соответствует составу среды Раймонда. Соотношение массы биопрепарат : питательный раствор – 10:1 [7].

Углеводородокисляющую активность биопрепарата исследовали при внесении в воду, загрязненную нефтью, в концентрации от 5 до 30 г/л. Для загрязнения применяли нефть Советского месторождения Западной Сибири. Плотность нефти – 0,852 г/см³, вязкость при 20 °С – 7,2 мПас. Биопрепарат вносили в концентрации 0,2 г/л жидкой фазы. В процессе биодegradации определяли динамику численности микроорганизмов и накопление альдегидов, как продуктов метаболизма при биодеструкции углеводородов нефти [8]. Вес нефти после биодegradации определяли гравиметрическим методом и рассчитывали процент деструкции [9].

Пробы исходной и остаточной нефтей анализировали методами хромато-масс-спектрометрии (NERMAG R10-10a) и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристалл-2000» с кварцевой капиллярной колонкой 25 м*0,22 мм со стационарной фазой SE-52. Для хроматографических анализов пробу исходной и биодegradированной нефти очищали от смол и асфальтенов на колонке с окисью алюминия, экстракцию проводили гексаном [9].



Таблица 1

Характеристика сорбентов

Сорбент	Уд. поверхность, м ² /г	Насыпная плотность, г/см ³	Размер частиц, мкм	Уд. объем пор, см ³ /г
Сферозола	150-250	0,4	10-150	0,67-0,70
Силикагель L	600-750	0,8	40-100	0,6-0,75

Результаты и их обсуждения

Объектом исследования служил биопрепарат, разработанный на основе иммобилизованной ассоциации, состоящей из 8 углеводородокисляющих штаммов. При исследовании индивидуальной способности штаммов к утилизации отмечена их высокая активность по отношению к алифатическим (пентан, нонан, гексадекан) и ароматическим углеводородам (бензол, нафталин, фенантрен) с образованием донного и пристеночного осадков и мощных биопленок на границе среда – воздух. В ассоциации они наиболее полно способны к деструкции нефтей и нефтепродуктов, загрязняющих воду. Внедрение сорбционной технологии в различные технологические процессы требует применения сорбентов с высокой поглощающей способностью. В качестве субстрата-носителя для микроорганизмов нами выбрана сферозола, которая обладает совокупностью уникальных свойств: низкая плотность (0,4 г/см³), высокая температура плавления (1200 °С), химическая инертность – что позволило получить на их основе эффективный легкий сыпучий биопрепарат, который не тонет в воде, не загрязняет окружающую среду и характеризуется высокой деструктивной углеводородокисляющей активностью. Поглощающую способность сферозолы по отношению к ассоциации микроорганизмов исследовали в статичес-



ких и динамических условиях. В контрольном эксперименте в качестве сорбента применяли силикагель марки L, близкий по характеристике к сферозоле (табл. 1).

Процессы сорбции с применением сферозолы в статических условиях исследовали при значениях pH среды 3,5, 7,2 и 9,0 и одинаковым исходным числом микроорганизмов во всех вариантах опыта. Максимальная сорбция отмечена для среды с pH 7,2. В кислой и щелочной средах поглощающая способность силикагеля и сферозолы несколько снижается (табл. 2).

Анализируя данные, полученные в статических условиях, можно сделать вывод, что поглощающая способность сферозолы по отношению к микроорганизмам сопоставима с силикагелем. Разница в удельной поверхности сорбентов не приводит к получению ярко выраженной зависимости. Почти одинаковый объем пор твердых носителей определяет их близкий эффект адсорбции. Полученные данные позволили рассчитать величину адгезии (%) и сорбционную емкость 1 г сорбента (табл. 2).

Таблица 2

Процессы сорбции ассоциации микроорганизмов в статических условиях в зависимости от pH среды

Исследуемые показатели	pH 7,2		pH 3,5		pH 9,0	
	сферо-зола	силика-гель	сферо-зола	силика-гель	сферо-зола	силика-гель
Объем микробной взвеси, см ³	20	20	20	20	20	20
Общее число микроорганизмов в исх. взвеси, млн. клет	100	100	100	100	100	100
Вес сорбента, г	2	2	2	2	2	2
Общее число сорбированных клеток, млн. клет.	93,6	94	90,3	91	91,6	92,3
Сорбция клеток на 1 г сорбента, млн. клет./г	46,8	47	45,15	45,5	45,8	46,15
Адгезия микроорганизмов, %	93,6	94	90,3	91	91,6	92,3

Таблица 3

Сорбция микробных клеток рода *Micrococcus* в динамических условиях фильтрации через колонки, заполненные сорбентом

Исследуемые показатели	Исходное число микроорганизмов			
	300 млн. клет.		180 млн. клет.	
	сорбент			
	сферозола	силикагель	сферозола	силикагель
Вес сорбента, г	2,5	2,5	2,5	2,5
Высота сорбента в колонке, см	14,5	16,0	15,0	16,0
Объем микробной взвеси для фильтрации, см ³	10	10	10	10
Скорость фильтрации, мл/мин	0,9	1,4	1,02	1,4
Число микроорганизмов после фильтрации, млн. клет.	7,8	5,9	6,1	4,3
Общее число сорбированных микробных клеток, млн. клет.	292,2	294,1	173,9	175,7
Сорбция микробных клеток на 1 г сорбента, млн. клет./г	116,9	117,6	69,6	70,3
Адгезия микробных клеток, %	97,4	98,0	96,6	97,6

Сорбцию в динамических условиях исследовали при фильтрации микробной взвеси с исходным числом 300 и 180 млн. клеток в объеме взвеси (табл. 3).

Вес сорбента в вариантах опыта одинаков, разница в скорости фильтрации незначительна и зависит от насыпной плотности сорбента. Сорбция микробных клеток на 1 г сорбента зависит от их числа в исходной взвеси. Величина адгезии и удельная сорбция клеток имеют незначительные отличия, несмотря на большую разницу (в 4 раза) удельной поверхности сорбентов (табл. 3). Следовательно, удельная поверхность носителя не является гарантией эффективной адсорбции микроорганизмов.

В 1 г биопрепарата, полученного на основе сферозолы, содержится 2,5109 микробных клеток. Первоначально равное соотношение численности штаммов в процессе создания

Таблица 4

Биодеградация нефти в воде с применением биопрепарата

Концентрация нефти, г/л	Время биодеструкции, сут	Содержание остаточных углеводородов, г/л	Биодеградация нефти, %
5	5	0,15	97
10	10	0,7	93
20	20	1,3	93,5
30	30	2,5	91,7

биопрепарата нарушается, доминируют штаммы *Pseudomonas* (№№ 245, 246) и *Bacillus* (№№ 247-249). Деструктивная активность биопрепарата испытана в модельных экспериментах по очистке загрязненной нефтью воды в различной концентрации. Биодеградация нефти в разных вариантах опыта составила 91,7-97 %, остаточное содер-



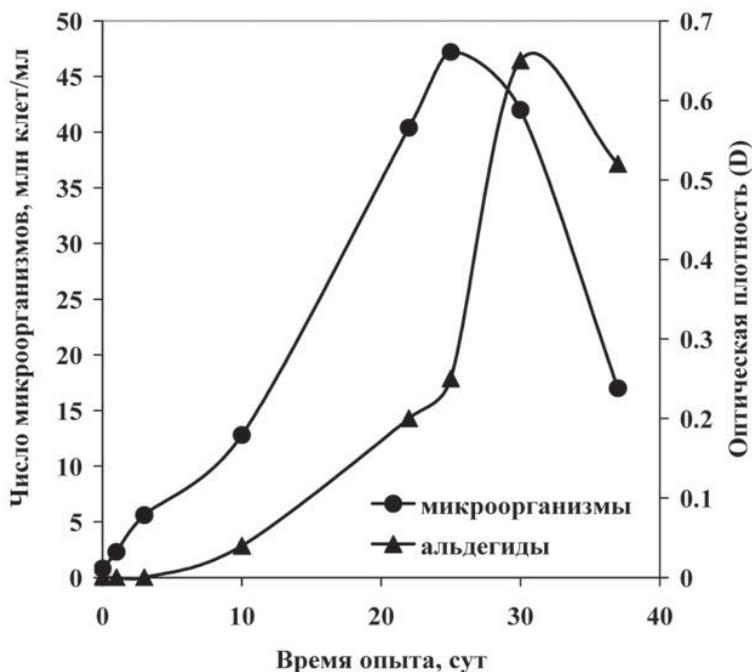
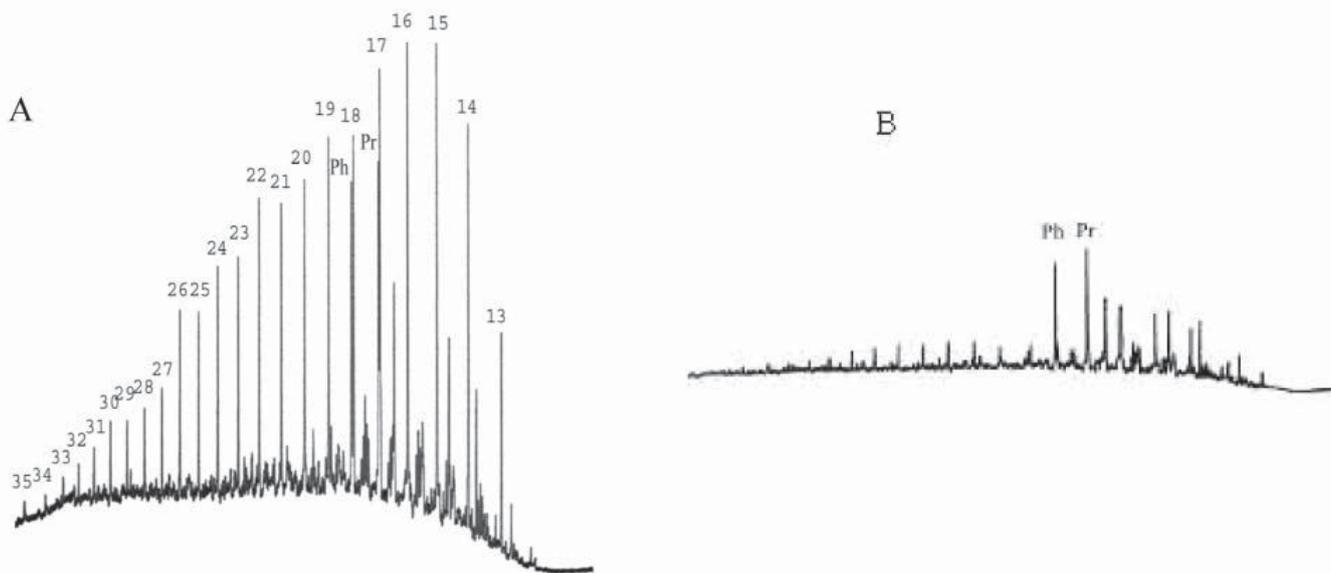


Рис. 1. Динамика накопления альдегидов и численности микроорганизмов при деградации нефтезагрязнения с применением биопрепарата.

жание нефтепродуктов в воде – 0,15-2,5 г/л (табл. 4). Без внесения биопрепарата биодegradация углеводородов нефти за 30 сут не превышала 15 %.

Процессы биодеструкции нефти в жидкой среде сопровождаются накоплением промежуточных продуктов окисления углеводородов. Наиболее устойчивыми из них являются альдегиды. Закономерность динамики накопления альдегидов и численности микроорганизмов представлена на рис. 1. Почти

Рис. 2. Хроматограммы насыщенных ациклических углеводородов нефти, содержащихся до (А) и после (В) биодegradации нефтезагрязнения водной среды.



одновременное максимальное накопление альдегидов и численности микроорганизмов свидетельствует о деструктивной активности биопрепарата.

Хроматографический анализ загрязненной воды до и после биодеструкции показал значительные изменения молекулярно-массового распределения n-алканов и изоалканов, общая деструкция которых составила 99,3 % (рис. 2).

На рис. 2А представлена хроматограмма распределения индивидуальных n-алканов nC_{13} - nC_{35} и изоалканов исходного загрязнения. На рис. 2В – хроматограмма биодegradированной нефти, где на фоне параллельной биодеструкции n-алканов относительная высота пиков изоалканов пристана (Pr) и фитана (Ph) увеличивается. Степень биодеструкции углеводородов, рассчитанная по формуле $(Pr+Ph)/(nC_{17}+nC_{18})$, составила 0,6 и 6,5, соответственно.

Как показал хромато-масс-спектральный анализ биодegradированной нефти, максимальные изменения для ароматических углеводородов отмечены в области алкилнафталинов – деструкция метилнафталинов составила 100 %, диметилнафталинов – 78 % и триметилнафталинов – 52 %. Деструкция фенантронов составила 48 %. Таким образом, результаты модельных экспериментов показали, что применение разработанного биопрепарата, содержащего ассоциацию углеводородоокисляющих штаммов, снижает общую концентрацию нефти, загрязняющей воду, на 91,7-97 % в зависимости от степени загрязнения и времени биодеструкции. Степень биодеструкции углеводородов за 30 сут составила 6,5, что свидетельствует о высокой деструктивной активности биопрепарата. Эта величина, рассчитанная по вышеуказанной формуле для исходной

нефти, загрязняющей воду, составляет 0,6. Биопрепарат не имеет аналогов, обладает широким спектром биodeградации углеводородов любой структуры (линейной, циклической), что позволяет рекомендовать его для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

Литература

1. Илларионов С.А. Экологические аспекты восстановления нефтезагрязненных почв Екатеринбург: УрОРАН, 2004. 194 с.
2. Сваровская Л.И. Получение наноразмерных частиц SnO_2 и CoFe_2O_4 для очистки воды от микроорганизмов и органических загрязнителей / Л.И. Сваровская, О.Г. Терехова, Д.А. Филатов // Вода: химия и экология. 2010. № 7. С. 36-39.
3. Имобилизованные клетки и ферменты / Под ред. Дж. Вудворда. М.: Мир, 1988. 215 с.
4. Романенко В.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов / В.И Романенко, С.И. Кузнецов // Лабораторное руководство. Л.: Наука, 1974. С. 44-45.

5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 486 с.
6. Розанова Е.П. Угледородоокисляющие бактерии и их активность в нефтяных пластах / Е.П.Розанова, Т.Н. Назина // Микробиология. 1982. Т. 51. № 2. С. 342-348.
7. Пат. № 2361686 РФ / Сваровская Л.И., Писарева С.И., Алтунина Л.К. Биопрепарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов // Заявлено 13.08.2007. Опубликовано 20.07.2009. Бюл. № 20.
8. Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1962. 803 с.
9. Другов Ю.С. Экологические анализы при разливе нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Другов, А.А. Родин // Практическое руководство М.: Бинوم. Лаборатория знаний. 2007. С. 37-49, 69-75.



L.I. Svarovskaya, L.K. Altunina

OIL WATER PURIFICATION BY BIOLOGICAL PRODUCTS

Biopreparation for water purification based on oil oxidizing microorganisms immobilized on solid substrate carrier has been developed. Alumina silicate microspheres (spherical ash) were used as substrate

carrier, its density being 2,5 times less than density of water. Biological product destruct a wide range of hydrocarbons (linear, cyclic, aromatic). The product is designed for water surface purification and waste water

treatment.

Key words: biodegradation, oil-oxidizing microorganisms, spherical ash, biopreparation, oil pollution



ПРИМЕНЕНИЕ пероксидных соединений ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ для обеззараживания ВОДЫ И УЛУЧШЕНИЯ гидрохимических характеристик ОТКРЫТЫХ ВОДОЕМОВ

На примере пероксида кальция показана принципиальная возможность применения для обеззараживания воды твёрдых пероксидных соединений щелочно-земельных металлов. Установлено, что использование пероксида кальция также позволяет существенно улучшить ряд гидрохимических характеристик открытых водоемов, что представляет интерес, в первую очередь, для организации рыбохозяйственного комплекса.

Введение

Текущая экологическая ситуация во всем мире свидетельствует о резком ухудшении состояния источников пресной воды [1]. Наряду с химическими загрязнителями в водоемах присутствуют патогенные и условно патогенные микроорганизмы, весьма опасные для здоровья человека. Учитывая, что обеспечение доступа населения к безопасной питьевой воде является одним из приоритетных направлений деятельности многих международных организаций (ВОЗ, ЮНЕСКО, ООН и др.), все больше внимания сегодня уделяется поиску новых методов обеззараживания.

В современных процессах водоподготовки наиболее распространенным методом обеззараживания является инаktivация микрофлоры с использованием химических дезинфектантов. Для этих целей применяется широкий спектр различных веществ (табл. 1), при обработке воды которыми часто имеет место образование побочных токсичных продуктов [2, 3]. Таким образом, поиск экологически безопасных дезинфектантов является актуальной научной проблемой.

И.О. Мельников*,
кандидат химических наук, заведующий сектором прикладной экологии воды, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Т.А. Трипольская,
кандидат химических наук, заведующая сектором окислителей, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН



Пероксид водорода используется в современном процессе водоподготовки для обеззараживания питьевой воды в комбинации с ультрафиолетовым излучением [4, 5]. Разложение пероксида водорода сопровождается образованием активных радикалов, однако конечные продукты цепной реакции являются экологически безопасными [6]. Перечисленные свойства пероксида водорода позволяют одновременно использовать его как для обеззараживания, так и для очистки воды от различных органических и неорганических соединений природного и антропогенного происхождения.[7, 8] Следует отметить, что механизм воздействия пероксида водорода на бактериальную клетку до конца не изучен. В ряде работ указывается, что механизм антибактериального действия

* Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

пероксида водорода связан с образованием в его растворах супероксидных и гидроксильных радикалов, содержащих активный кислород [7, 9], которые способны окислять все классы биологических макромолекул, включая липиды, белки и нуклеиновые кислоты [5].

По сравнению с растворами твердые источники пероксида водорода обладают лучшими потребительскими характеристиками (стабильность, возможность создания необходимых концентраций H_2O_2 , простота использования, хранения и транспортировки). Кроме того, обеспечивая пролонгированное выделение пероксида водорода в раствор [6], они насыщают воду растворенным кислородом, содержание которого является важной гидрохимической характеристикой открытых водоемов.

В рамках данной работы было проведено исследование возможности применения пероксида кальция для обеззараживания воды, а также для улучшения гидрохимических характеристик открытых водоемов (количество растворенного кислорода, pH, окислительно-восстановительный потенциал, общее микробное число).

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовали гранулированный пероксид кальция состава: CaO_2 – 50-55 %, или 24-26 % H_2O_2 ; 50-45 % – гидроксид и карбонат кальция. Содержание пероксида водорода в тестируемых растворах определяли перманганатометрически. Для контроля

Таблица 1

Бактерицидные характеристики наиболее распространенных химических дезинфектантов

Дезинфектант	Эффективная бактерицидная концентрация		Продолжительность процесса обеззараживания, мин
	мг/л	моль/л	
Галогены и их соединения			
Хлор	> 4,0	> $6,0 \cdot 10^{-5}$	> 30
Гипохлорит натрия	~ 1,0–3,0	$2,0 \div 6,0 \cdot 10^{-5}$	> 30
Катионы тяжелых металлов			
Серебро	0,05	$5 \cdot 10^{-7}$	> 180
Серебро	0,2	$2 \cdot 10^{-6}$	~ 30
Медь	~ 1	$3 \cdot 10^{-5}$	> 60
Другие неорганические соединения (окислители)			
Озон	0,5	$1 \cdot 10^{-5}$	> 2
Пероксид водорода	~ 10	$3 \cdot 10^{-4}$	> 15
Перманганат калия	~ 100	$7 \cdot 10^{-4}$	> 60

С.А. Родионова,
студент VI курса,
Московская
государственная
академия тонкой
химической
технологии
им. М.В. Ломоносова

А.В. Артемов,
доктор химических
наук, профессор,
Московский
государственный
университет дизайна
и технологий

содержания кислорода использовали термометр «КиТ-2Э-3» (Россия). Значения pH фиксировали на pH-метре (pH-150), окислительно-восстановительный потенциал Eh измеряли с помощью ионметра «Эксперт-001». Эффективность удаления микроорганизмов контролировали методом глубинного посева и с последующей инкубацией в течение 24 ч при 37 °С на средах МПА и Эндо.

Методика оценки обеззараживающей способности пероксида кальция в статическом режиме. 1,0 г гранулированного пероксида кальция помещали в стерильные конические колбы, добавляли по 100 см³ модельного раствора микроорганизмов и перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 240 об/мин в течение 180 мин. Пробы для проведения химического и микробиологического анализа отбирались через каждые 30 мин. На стадии микробиологического анализа к отбираемым пробам обеззараженной воды добавляли избыток 0,1 М раствора тиосульфата натрия. Микробиологический анализ осуществляли методом глубинного посева подготовленных проб в чашки Петри и инкубацией в течение 24 ч при 37 °С с последующим контролем выросших на чашках колоний.

Результаты и их обсуждение

Исследование эффективности обеззараживания воды пероксидом кальция

Применение пероксида водорода в качестве дезинфектанта в практике водоподготовки сдерживается тем, что для достижения быстрого и эффективного обеззараживания необходимо генерировать и поддерживать высокую концентрацию этого реагента в растворе. Ранее проведенные исследования показали, что существует возможность создать и поддерживать необходимые концентрации пероксида водорода в обеззараживаемых растворах в течение длительного времени путем использования в качестве генератора H_2O_2 пероксида кальция [6]. В рамках настоящего исследования были изучены обеззараживающие свойства пероксида кальция, в том числе определено время контакта, необходимое для достижения полного обеззараживания.

На рис. 1 представлена зависимость выживаемости микроорганизмов от времени контакта модельного раствора с пероксидом кальция и динамика изменения концентрации пероксида водорода в растворе в процессе эксперимента.

Из рис. 1 следует, что в течение 180 мин в результате гидролиза пероксида кальция

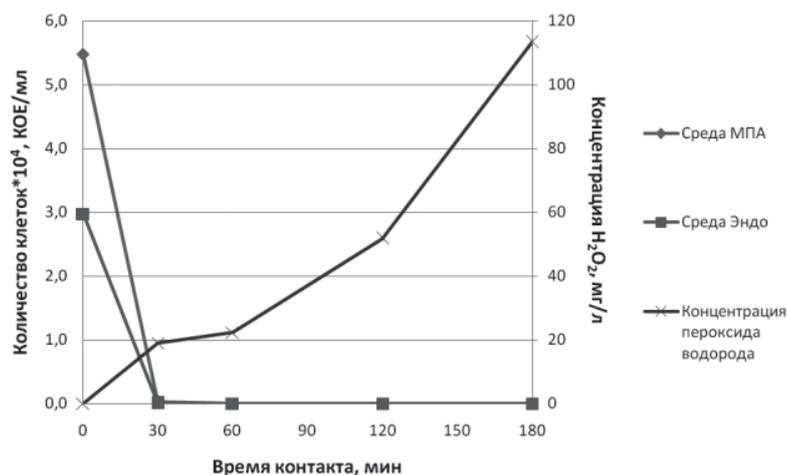


Рис. 1. Динамика изменения концентрации пероксида водорода и количества микроорганизмов в растворе при времени контакта 180 мин.

количество выделяющегося в раствор пероксида водорода достигает 116,2 мг/л. Заметное снижение числа микроорганизмов (на 2 порядка) происходит уже после 30 мин взаимодействия пероксида кальция с обрабатываемым раствором, при этом рост колоний на селективной среде Эндо не обнаруживается. Это свидетельствует о том, что пероксид водорода обладает более ярко выраженным обеззараживающим действием к бактериям группы кишечной палочки.

Для более детального изучения обеззараживающего действия пероксида кальция были проведены эксперименты, в которых время его контакта с модельным раствором составляло 60 мин, а пробы для анализа отбирались каждые 15 мин. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Следует отметить, что снижение числа жизнеспособных клеток в 4-5 раз происходит уже через 15 минут контакта пероксида кальция с модельным раствором микроорганизмов, когда концентрация пероксида водорода в растворе составляет в среднем 13,5÷14,5 мг/л. Значение pH раствора при этом лежит в диапазоне 8,7÷9,0. По истечении 30 мин количество клеток, обнаруживаемых на неселективной среде МПА, составляет 60 КОЕ/мл, на селективной среде Эндо рост колоний отсутствует.

Полученные результаты показали, что видимый обеззараживающий эффект при использовании пероксида кальция достигается после 15 мин его взаимодействия с обрабатываемым раствором, через 30 мин имеет место полное удаление из раствора бактерий *E. coli*, а через 45 мин эффективность обеззараживания составляет 100 %. Исходя из того, что концентрации пероксида водорода в растворе, при которых достигается полное

обеззараживание, сравнительно невысоки, можно предположить, что дезинфицирующий эффект исследуемого материала обусловлен не только присутствием пероксида водорода, но и, возможно, возрастанием величины pH раствора в результате гидролиза пероксида кальция.

Исследование изменений гидрохимических характеристик воды (количество растворенного кислорода, pH, окислительно-восстановительный потенциал) при введении пероксида кальция

Следующим направлением проведенных исследований было изучение влияния пероксида кальция на гидрохимические характеристики (количество растворенного кислорода, pH, окислительно-восстановительный потенциал) воды и обсуждение полученных результатов с точки зрения их приемлемости для рыбного хозяйства.

В настоящее время одним из основных мероприятий, проводимых для улучшения среды обитания рыб и повышения рыбопродуктивности прудов, является известкование [10]. Внесение негашеной (CaO) или гашеной (Ca(OH)₂) извести позволяет не только улучшить гидрохимические характеристики пруда, но и бороться с некоторыми инфекционными и инвазионными болезнями рыб. Следует отметить, что при использовании для этих целей пероксида кальция к обычному эффекту известкования добавляется эффект введения в воду кислорода. Однако при этом необходимо определение оптимального количества пероксида кальция, требуемого для достижения баланса, удовлетворяющего существующим в рыбном хозяйстве нормативам (содержание растворенного кислорода не менее 10 мг/л, pH < 9,0). Кроме того, необходимо учитывать

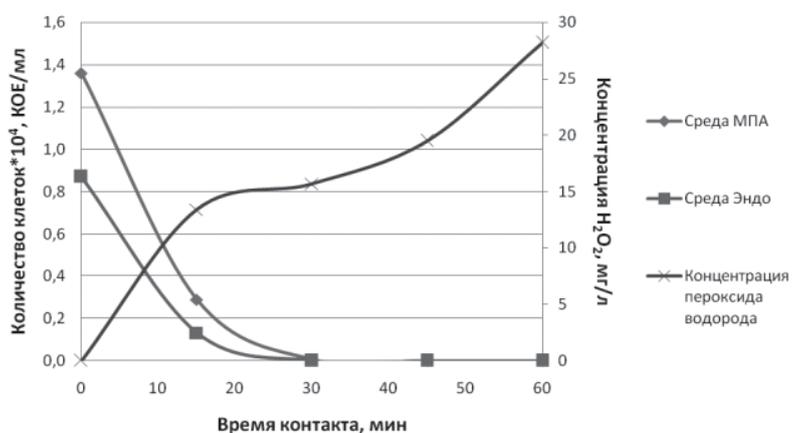


Рис. 2. Динамика изменения концентрации пероксида водорода и количества микроорганизмов в растворе при времени контакта 60 мин.



еще один важный показатель воды – окислительно-восстановительный потенциал (E_h), связывающий величину рН и содержание O_2 соотношением (1):

$$20,8 + \frac{1}{4} \lg(PO_2) - pH = E_h \cdot 10^4 / (1,98 T) \quad (1)$$

Как известно, E_h является одним из основных параметров контроля качества воды открытых водоемов. В зависимости от его значения характер воды бывает:

- ◆ окислительный – при значении E_h более (+) 150 мВ;

- ◆ переходный окислительно-восстановительный – при значении E_h от 0 до (+) 100 мВ;

- ◆ восстановительный – при значении $E_h < 0$.

Для оценки необходимого количества пероксида кальция в воде для достижения содержания растворенного кислорода не менее 10 мг/л при рН < 9,0, использовали водопроводную воду с исходной концентрацией растворенного кислорода 7,5 мг/л, рН 7,7, $T = 12^\circ C$. Указанные параметры водопроводной воды оставались неизменными на протяжении всего эксперимента. Было установлено, что при содержании пероксида кальция в пределах 0,005÷0,007 % масс значение рН раствора колебалось в пределах 8,1÷8,7, значение E_h увеличилось с 190 до 240 мВ, а концентрация растворенного кислорода достигла 10,0 мг/л и сохранялась в течение нескольких суток. В течение эксперимента было отмечено незначительное снижение величины рН вследствие образования карбоната кальция, обладающего меньшей растворимостью, чем гидроксид.

Полученные результаты свидетельствуют о повышении окислительной способности воды. Введение пероксида кальция увеличивает величину E_h раствора на 13-23 %. Зафиксированный уровень E_h , равный 225–245 мВ, сохраняется в течение 72 ч. Это говорит о том, что введение даже небольшого количества пероксида кальция в воду позво-

Ключевые слова:

обеззараживание
воды,
пероксид кальция,
пероксид водорода,
растворенный
кислород

ляет создать благоприятные условия для активизации процессов аэробного окисления и самоочищения водоемов.

На основании проведенных исследований можно заключить, что пероксид кальция является эффективной многоцелевой добавкой, позволяющей в короткое время улучшить качество воды открытых водоемов по таким показателям, как окислительно-восстановительный потенциал и содержание растворенного кислорода. Кроме того, учитывая показанную в предыдущем разделе обеззараживающую способность пероксида кальция, его присутствие будет также благотворно влиять на санитарные показатели такие, как общее микробное число. По результатам предварительных экспериментов отмечен значительный бактерицидный эффект CaO_2 , использование которого в небольших концентрациях снижало общее микробное число более чем в 4 раза по сравнению с исходной водой и более чем в 2 раза по сравнению с водой с добавками извести.

Таким образом, пероксид кальция может быть полезным как в промышленном прудовом, так и в приусадебном рыбоводстве. Показания к использованию пероксида кальция возникают при избыточном содержании органических веществ в водоеме, «цветении» воды, дефиците растворенного кислорода, а также при вероятности появления сероводорода, сульфидов, оксидов железа в воде, что непосредственно угрожает жизни рыб.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что пероксиды щелочноземельных металлов, в частности пероксид кальция, принципиально могут быть использованы как для обеззараживания воды, так и для улучшения гидрохимических характеристик (количество растворенного кислорода, окислительно-восстановительный потенциал) открытых водоемов. Учитывая, что конечными продуктами гидролиза пероксида кальция являются гидроксид кальция, молекулярный кислород и вода, использование этого материала является экологически безопасным, что делает этот материал особенно привлекательным для использования в современных процессах водоподготовки.

Литература

1. Фридман Р.К. Гигиеническое обоснование и оценка эффективности применения УФ-излучения в комплексной технологии обез-

зараживания питьевой воды // Автореф. дис. канд. мед. наук. Санкт-Петербург, 2005. 24 с.

2. Hu J.Y. Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination / Hu J.Y., Wang Z.S., Ng W.J., Ong S.L. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 1999. V. 59: P. 81-93.

3. Richardson S.D. Identification of new drinking water disinfection byproducts from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine / Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Chen P.H., Collette T.W., Schenck K.M., Lykins B.W., Ravacha C., Glezer V. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2000. V. 123. P. 95-102.

4. Ufuk Alkan. Efficiency of the UV/H₂O₂ process for the disinfection of humic surface waters / Ufuk Alkan, Arzu Teksoy, Ahu Ateply // *J. Environ. Science and Health*. 2007. Part A. V. 42. P. 497-502.

5. Гутенёв В.В. Ресурсосберегающие аспекты обеззараживания питьевой воды на основе интенсификации бактерицидного действия пероксида водорода и ультрафиолета / В.В. Гутенёв, А.И. Ажгиревич, А.В. Павлов, Е.Н.

Гутенева // *Экологические системы и приборы*. 2002. № 10, С. 40-43.

6. Мельников И.О. Использование пероксида кальция для обогащения водных растворов активным кислородом в пролонгированном режиме / И.О. Мельников, Т.А. Трипольская, Н.С. Бусыгина // *Вода: химия и экология*. 2011. № 6. С. 82-85.

7. Гутенев В.В. Бактерицидные технологии повышения экологической безопасности систем питьевого водоснабжения // Дис. докт. техн. наук. Нижний Новгород, 2004. ?? с.

8. Чеснокова С.М. Очистка воды питьевого назначения с применением пероксида водорода / С.М. Чеснокова, Н.В. Селиванова // *Физика и радиоэлектроника в медицине и биотехнологии*. 1996. Ч. 2. С. 219-223.

9. Авчинников А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды (обзор) // *Гигиена и санитария*. 2001. № 2. С. 13

10. Мартышев Ф.Г. Прудовое рыбоводство. – М.: Агропромиздат, 1973. 428 с.



I.O. Melnikov, T.A. Tripolskaya, S.A. Rodionova, A.V. Artemov

EARTH METAL PEROXIDES FOR WATER DISINFECTION AND SURFACE WATER HYDROCHEMICAL CHARACTERISTIC IMPROVEMENT

Solid earth metal peroxides (calcium peroxide was taken as an example) have been shown to be perspective as water disinfectants. Calcium peroxide application lead to significant

improvement of hydrochemical characteristics of surface waters, the latter is of a big importance for fishing industry.

Key words: water disinfection, calcium peroxide, hydrogen peroxide, dissolved oxygen

КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА

уровня техногенной нагрузки

на гидрологические системы

В статье рассматриваются некоторые теоретические аспекты влияния техногенной нагрузки на гидрологические системы, характеризуются факторы техногенной нагрузки локального уровня (административных районов).

Предлагается методика качественной оценки уровня техногенной нагрузки на водные объекты, позволяющая выявить и учесть наиболее масштабные и постоянные факторы техногенной нагрузки и определить уровень их влияния на гидрологические системы для каждого административной единицы исследуемой территории.

Введение

Рациональное использование и охрана водных ресурсов представляет собой одну из первостепенных задач географической науки. Определение перспективных направлений использования гидрологических систем является составной частью оценки ресурсного потенциала водных объектов (малых гидрологических систем). Рациональное использование их ресурсного потенциала, сохранение естественного состояния требуют глубокого изучения техногенных трансформаций, происходящих под влиянием освоения водосборов и акваторий водных объектов.

В условиях интенсивного техногенного воздействия на территорию водосборов происходит изменение ландшафтно-гидрологических условий бассейнов и гидрологических закономерностей формирования стока водотоков и водоемов. В результате возникают проблемы оценки природно-ресурсного потенциала водных объектов с учетом техногенной нагрузки (ТН) и оценки эффективности использования ресурсов гидрологических систем в условиях загрязнения их водосборов и техногенных трансформаций. Характер и интенсивность последствий техногенных воздействий на гидрологические системы в значительной мере зависят от способностей гидрологических систем к саморе-

М.Е. Захарова*,
старший
преподаватель
кафедры географии
и охраны природы,
Могилевский
государственный
университет
им. А.А. Кулешова,
Республика Беларусь



гуляции и величины ее устойчивости, которые, в свою очередь, зависят от типологии, морфологии и морфометрии водных объектов, входящих в данные гидрологические системы. Если нагрузка на гидросистему территории оказывается на уровне критических значений, то происходит срыв саморегуляционных процессов, что, в конечном итоге, приводит к возникновению необратимых отрицательных последствий.

Анализ степени техногенных воздействий на гидрологические системы необходим для сохранения регулирующих и связующих функций воды в гидрологических системах и оценки природно-ресурсного потенциала водных объектов конкретной территории. Для сохранения ресурсных функций водных объектов важно учитывать виды, масштабы (интенсивность), продолжительность, распространенность и локализацию последствий техногенных воздействий.

Большинство прикладных географических исследований заканчивается выдачей рекомендаций практикам, в которых обычно содержатся оценки территории, объекта или

* Адрес для корреспонденции: iriskapriz@yandex.ru

процесса. Для оценки степени воздействия важно определить как интенсивность, так и продолжительность воздействия. Формально любая оценка представляет собой один из видов классификации. Для её проведения отбираются признаки определенных свойств объектов, выдвигаются критерии ранжирования и соподчинения. Относительно просто такая процедура проходит тогда, когда разделение проводится по одному признаку. Значительно сложнее её проводить, если таких признаков много. Наиболее сложный вариант возникает в том случае, когда наряду с количественной характеристикой объектов в классификации приходится учитывать их разнообразие. Однозначное их разделение становится маловероятным, если создаваемая классификация должна иметь многоцелевое назначение. Для решения задач такого уровня трудности чаще всего прибегают к бальным оценкам [1].

Материалы и методы исследования

Оценочная шкала баллов может быть построена различными способами. Она может быть равномерной (равноинтервальной) или произвольно неравномерной. Не лимитируется и число выделяемых классов. С помощью оценочных шкал каждому объекту присваивается значение от нуля (или от единицы) до некоторого максимального числа баллов. При необходимости шкалу можно расширить или сузить. Оценку нескольких объектов по различным направлениям можно использовать для составления интегрированной оценки по тому же принципу.

Для качественной оценки уровня ТН на гидрологические системы Могилевской области оценивались уровни следующих факторов:

- 1 – степень трансформации малых рек;
- 2 – количество диффузных источников загрязнения в пределах водоохраных зон;
- 3 – уровень радиационного загрязнения территории;
- 4 – гидрохимическое загрязнение гидрологических систем (по индексу загрязненности вод).

Канализацию русел малых рек и водотоков можно считать одним из видов ТН. На территории Могилевской области находится более 457 малых рек и водотоков. На значительной протяженности участки русел рек канализованы и включены в систему мелиоративных каналов, выполняющих роль приемников стока. Кроме рек мелиоративное назначение имеют также ряд прудов, как аккумуляторов стока. Вследствие канализации

русел малых рек возникли некоторые гидроэкологические проблемы, в частности, нарушились процессы естественного самоочищения рек, ликвидировались некоторые элементы речных долин. В результате хозяйственной деятельности в 399 из существующих малых рек нарушены естественные элементы их русел и долин. Фактором техногенной трансформации служит протяженность канализации русла. Степень трансформации рассчитывалась пропорцией, где за 100 % принималась протяженность реки по Могилевской области в км, за «Х» – процент сохранившихся естественных ландшафтов вдоль реки.

По степени техногенной трансформации русла малых рек Могилевской области могут быть классифицированы:

- ◆ 1 класс – сохранившиеся полностью (более 90 % протяженности);
- ◆ 2 класс – умеренно трансформированные (сохранившиеся на 90-50 % протяженности);
- ◆ 3 класс – сильно трансформированные (сохранившиеся на 49-10 % протяженности);
- ◆ 4 класс – полностью трансформированные (сохранившиеся на менее чем 10 % протяженности).

Исходя из данной классификации, полностью трансформированы 93 реки на территории области (4 класс), сильно трансформированы 72 (3 класс), умеренно трансформированы 37 (2 класс), сохранились полностью 15 рек (1 класс). В целом по области из 3900 км речной сети спрямленными являются 1527 км. Средний показатель трансформации рек равен 60 %, т.е. речную сеть территории Могилевской области можно оценить как сильно трансформированную [2].

В качестве элементов техногенной трансформации малых водотоков и водоемов замедленного водообмена можно рассматривать изменение гидрохимического режима вследствие загрязнения водной массы. Гидрохимическое загрязнение водных объектов определяется как концентрациями отдельных загрязняющих веществ в водной массе, так и синтетическими показателями, наиболее распространенным среди которых является индекс загрязненности вод (ИЗВ). Определение ИЗВ для створа наблюдения осуществляется по шести приоритетным показателям качества воды по следующей зависимости:

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{C_i}{\text{ПДК}_i},$$

где C_i – концентрация i -го показателя. ПДК_i , (предельно-допустимая концентрация по i -му показателю исходя из принятого в Рес-

Таблица 1

Сводная ведомость факторов и уровень техногенной нагрузки на гидрологические системы Могилевской области

Р-н Могилевской обл.	Степень трансформации малых рек	Количество диффузных источников загрязнения в пределах водоохраных зон	Уровень радиационного загрязнения территории	Гидрохимическое загрязнение (по ИЗВ)	Интегрированная оценка	Уровень техногенной нагрузки
Бобруйский	2	2	1	3	8	средний
Быховский	2	4	3	2	11	высокий
Белыничский	1	3	2	2	8	средний
Глусский	2	1	1	1	5	низкий
Горецкий	3	4	1	1	9	высокий
Дрибинский	3	3	1	1	8	средний
Костюковичский	3	3	3	3	12	очень высокий
Кировский	2	2	2	1	7	средний
Климовичский	3	4	3	1	11	высокий
Кличевский	3	3	2	1	9	высокий
Краснопольский	3	3	4	1	11	высокий
Круглянский	1	3	1	2	7	средний
Кричевский	3	3	3	1	10	высокий
Могилевский	2	4	2	2	10	высокий
Мстиславский	3	4	2	3	12	очень высокий
Осиповичский	2	2	1	4	9	высокий
Славгородский	2	3	4	1	10	высокий
Хотимский	4	3	1	3	11	высокий
Чаусский	3	4	3	1	11	высокий
Чериковский	3	2	4	1	10	высокий
Шкловский	3	4	1	1	9	высокий

публике Беларусь «Обобщенного перечня предельно допустимых концентраций (ПДК)». Вычисление ИЗВ основано на определении среднегодовых концентраций шести ингредиентов, из которых два обязательных – растворенный кислород и БПК₅, остальные четыре выбираются исходя из приоритетности превышения ПДК. При оценке ИЗВ на основании данных Национальной системы мониторинга окружающей среды Республики Беларусь используются следующие 4 дополнительных параметра: азот аммонийный, азот нитритный, цинк, нефтепродукты. ИЗВ в реках и водоемах, находящихся на территории Могилевской области, варьирует в пределах от 0,3 до 1,6. Данный ряд был разделен на 4 категории: 0,3-1 – 1 балл, 1,1-1,2 – 2 балла, 1,2-1,4 – 3 балла, 1,4-1,6 – 4 балла (табл. 1).

Основными источниками загрязнения малых гидрологических систем являются диффузные источники загрязнения. Таковыми следует считать объекты, находящиеся в пределах водоохраных зон и прибрежных полос водных объектов, а также

расположенные рассеянно на территории водосбора, стоки которых могут непосредственно или опосредованно поступать в водные объекты. Постоянный контроль за качеством и объемом стоков, как правило, не проводится. Тем не менее, загрязняющие вещества с указанных объектов с поверхностным смывом и внутрипочвенносклоновым стоком поступают в водные объекты. В ходе миграции в почвогрунтах накапливается 2-15 % загрязняющих веществ; остальная масса мигрирует в близлежащие водотоки и водоемы. К диффузным источникам загрязнения относятся животноводческие фермы и комплексы, летние лагеря содержания крупного рогатого скота, полигоны твердых бытовых отходов, тракторные мастерские, склады сельскохозяйственных ядохимикатов и удобрений. В пределах водоохраных зон водных объектов, находящихся на территории Могилевской области, выявлено более тысячи ферм и животноводческих комплексов, стоки которых, содержащие соединения азота, попадают в водные объекты. Как правило, на фермах нет навозохра-

нилищ, жижесборников, накопителей и др. водоохраннх сооружений, или существующие не обеспечивают безопасных условий накопления и хранения навозных стоков. В числе прочих объектов, относящихся к категории диффузных загрязнителей и подлежащих обязательному выносу за пределы водоохраннх зон, зафиксированы склады ядохимикатов и минеральных удобрений, мастерские и пункты технического обслуживания сельскохозяйственной техники, склады нефтепродуктов, стоянки автотранспорта, очистные сооружения [3].

Общие положения, подтверждающие влияние диффузных источников загрязнения на природно-ресурсный потенциал малых гидрологических систем, сводятся к следующему.

1. Содержание более 50 % загрязняющих веществ в поверхностных водах обусловлено действием диффузных источников загрязнения.

2. Диффузные источники загрязнения в значительном количестве находятся в водосборах малых рек и водоемов, в основном в пределах водоохраннх зон и прибрежных полос.

3. Малые реки играют значительную роль в поддержании водности средних и больших рек.

3. Транзит загрязняющих веществ от диффузных источников в значительной степени осуществляется малыми реками.

4. Неконтролируемая хозяйственная деятельность в водосборах малых озерно-речных систем существенно увеличивает загрязненность водной массы и ухудшает их природно-ресурсный потенциал.

Степень влияния диффузных источников загрязнения, находящихся в пределах водоохраннх зон, определялась для водных объ-

Ключевые слова:

техногенная нагрузка,
качественная оценка,
водные объекты

ектов в границах административных районов Могилевской области зависимости от их количества: 1-10 объектов – 1 балл, 11-50 объектов – 2 балла, 51-100 объектов – 3 балла, более 100 – 4 балла (табл. 1).

Радиационную обстановку поверхностных вод как фактор ТН на территории области определяют радионуклиды, имеющие аварийное происхождение (в основном, изотопы цезия и стронция). Основным фактором изменения радиационной обстановки является радиационный распад. Однако период полураспада аварийных радионуклидов настолько велик, что значение данного фактора существенно снижается. Поэтому следующими по значению факторами изменения радиационной обстановки следует отметить факторы массопереноса радионуклидов – водная, почвенная и биогенная миграции, атмосферный перенос и техногенный вынос. Основным источником поступления радиационных элементов в поверхностные и грунтовые воды является почва, а точнее, процесс миграции радионуклидов в вертикальном почвенном разрезе с последующим выносом вещества в водотоки и водоемы внутрипочвенносклоновым стоком. Площадь территорий, непосредственно подвергнувшихся выпадению радиоактивных элементов, значительно превышает площадь водной поверхности, вследствие чего почве (соответственно, территории водосбора) отводится ведущая роль в процессе переноса радиоактивных элементов из почвенной среды в водную.

Проводимые наблюдения показали, что в настоящее время загрязнение поверхностных вод радионуклидами в реках и озерах определяется вторичными процессами – смывом с загрязненных водосборов, поступлением с грунтовыми водами, взаимодей-



Рис. 1. Уровень техногенной нагрузки на гидрологические системы Могилевской области.



твием с донными отложениями. Процессы смыва радиоактивного загрязнения дождевыми и талыми водами в речные системы оцениваются как наиболее динамичные, долговременные и опасные.

На общий фон загрязнения поверхностных вод Могилевской области влияет состав и степень активности накопления донных отложений. Донные отложения рек и озер обладают четко выраженной концентрирующей способностью, поэтому степень их загрязненности радиоактивными элементами в десятки и сотни раз превышает загрязненность воды. При этом основная часть радиоактивных элементов сосредоточена в верхнем (2,5 см) слое донных отложений.

Данная закономерность существенно ограничивает возможности использования водных объектов в рыбохозяйственном и рекреационном направлениях; в некоторых случаях водные объекты становятся непригодными к использованию. Вследствие этого снижается их природно-ресурсный потенциал.

Радиоактивная нагрузка на водные объекты Могилевской области оценивалась в зависимости от загрязнения территории водосборов по следующей схеме: менее 1 Кц/км² – 1 балл, 1-5 Кц/км² – 2 балла, 5-15 Кц/км² – 3 балла, 15-40 Кц/км² – 4 балла.

Для качественной оценки факторов ТН на водные объекты Могилевской области была использована четырехбалльная неравноинтервальная шкала. Для расчета интегрированного показателя ТН использовался метод сложения соответствующих балльных значений факторов для каждого административного района области и последующего четырехуровневого неравноинтервального ранжирования их суммы:

- ◆ до 5 баллов включительно – 1, низкий уровень ТН;
- ◆ от 6 до 8 баллов – 2, средний уровень ТН;
- ◆ от 9 до 11 баллов – 3, высокий уровень ТН;
- ◆ более 11 баллов – 4, очень высокий уровень ТН.

Оценивались масштабные и распространенные факторы ТН на водные объекты: (табл. 1). Уровень ТН на гидрологические системы в 2 районах области (Мстиславский и Костюковичский) может быть определен как очень высокий, в 13 районах (Осиповичский, Быховский, Горечкий, Климовичский, Кличевский, Краснопольский, Кричевский, Могилевский, Славгородский, Хотимский, Чаусский, Чериковский, Шкловский) уровень ТН высокий. В 5 районах (Бобруйский, Бельничский, Кировский, Дрибинский, Круглынский) – средний,

и только в Глусском районе уровень ТН на гидрологические системы может быть определен как низкий (рис. 1).

Заключение

В результате активной хозяйственной деятельности на водных объектах и территории их водосборов экологические и хозяйственные функции водных систем и прилегающих территорий (водоохранная, ландшафтная, сохранение устойчивого биоразнообразия, рекреационная) частично утрачены, что существенно снижает их природно-ресурсный потенциал.

Задачи восстановления, сохранения и экологической реабилитации малых рек и водоемов необходимо решать в комплексе с мероприятиями по благоустройству территории, примыкающей к водным объектам, которые в значительной степени формируют качество и состояние самих водных объектов, определяя в значительной степени их природно-ресурсный потенциал. На различных участках долин рек наблюдается различная степень нарушения биогеоценозов, вплоть до полной их ликвидации. Можно говорить об антропогенной дигрессии пойменных территорий.

Указанные факторы ТН в настоящее время имеют значительное негативное воздействие

на состояние малых гидрологических систем, которые являются наиболее уязвимыми в случае их нерационального использования и несоблюдения положений водоохранного законодательства.

Литература

1. Симонов Ю.Г. Бальные оценки в прикладных географических исследованиях и пути их совершенствования. // Вестник Московского университета. 1997. Сер. 5, География. № 4. С. 7-11
2. Захарова М.Е. Анализ трансформации малых озерно-речных систем Могилевской области / М.Е. Захарова, И.В. Лисунова // Тез. докл. межд. н.-пр. конф., посвящ. 90-летию со дня рожд. П.А. Лярского «Теория и практика устойчивого развития: географическое обеспечение». Могилев: УО «МГУ им. А.А. Кулешова, 2008. С. 49-51.
3. Захарова М.Е. Общая характеристика факторов антропогенной нагрузки на реки Могилевской области на примере рек Птичь, Остер и Беседь // Мат. науч.-метод. конф. преподавателей и сотрудников по итогам научно-исследовательской работы в 2008 г. Могилев: УО «МГУ им. А.А. Кулешова, 2009. С. 298-301.



M.E. Zakharova

QUALITATIVE ASSESSMENT OF ANTHROPOGENIC LOAD ON HYDROLOGICAL SYSTEMS

Some theoretical aspects of anthropogenic load have been described in the paper. Methods for qualitative assessment of economic activity loads on water subjects have

been presented, these allows to reveal the most important anthropogenic factors, and to estimate their impact on hydrological systems for every administrative object.

Key words: anthropogenic load, qualitative assessment, water subject

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ

Галогенуксусные кислоты входят в число основных побочных продуктов дезинфекции воды хлором. Проблема контроля их содержания в питьевой воде особенно актуальна для регионов, поверхностные источники которых содержат значительные количества природных гумусовых веществ – предшественников галогенуксусных кислот. Приведены газохроматографические методы определения данных кислот в питьевой воде, в том числе методы, разработанные и аттестованные в России.



Введение

Воды, используемые при подготовке питьевой воды, содержат органические соединения естественного происхождения – гумусовые вещества (ГВ). Это природные макромолекулярные вещества, состоящие из гуминовых и фульвокислот, представляющих собой группу близких по строению высокомолекулярных соединений. Элементный состав фульвокислот (ФК) отличается от элементного состава гуминовых кислот (ГК) меньшим содержанием углерода и азота и большим содержанием кислорода и водорода [1]. Отмечено, что по относительному содержанию карбоксильных и других кислородсодержащих групп ФК превосходят ГК, имея при этом меньшую молекулярную массу [1, 2]. В зависимости от качественного и количественного соотношения ФК и ГК водный гумус различен в природных водах России. ГВ присутствуют в окружающей среде повсеместно и играют значительную роль в процессах, протекающих в природных водных средах. В частности, они обуславливают цветность воды, вступают в реакции как с ионами металлов, так и с органическими соединениями, являются источниками вторичных загрязнений и прекурсорами побочных продуктов обеззараживания воды [3].

В процессе дезинфекции (хлорирования) воды водоисточника ГВ вступают в реакции

Е.В. Труханова*,
аспирант
Горного факультета,
Уфимский
государственный
нефтяной технический
университет,
инженер-химик
центральной химико-
бактериологической
лаборатории, МУП
«Уфаводоканал»

М.Ю. Вожаева,
кандидат химических
наук, начальник
отдела мониторинга
органических загряз-
нителей воды цент-
ральной химико-бак-
териологической
лаборатории, МУП
«Уфаводоканал»

Л.И. Кантор,
кандидат технических
наук, технический
директор,
МУП «Уфаводоканал»

с хлором. Следствием реакций является образование хлорсодержащих токсичных, мутагенных и канцерогенных веществ. Основными продуктами этих процессов являются тригалометаны и галогенуксусные кислоты (ГУК) [4]. Достаточно типично при обеззараживании хлором различных вод образование 9 кислот: монохлоруксусной (МХУК), дихлоруксусной (ДХУК), трихлоруксусной (ТХУК), монобромуксусной (МБУК), дибромуксусной (ДБУК), трибромуксусной (ТБУК), бромхлоруксусной (БХУК), дихлорбромуксусной (ДХБУК) и дибромхлоруксусной (ДБХУК) кислоты. Все кислоты относятся к категории ограниченно-летучих побочных продуктов хлорирования и являются признанными канцерогенами. В частности, ДХУК считается более сильным канцерогеном, чем любое соединение класса тригалометанов [5].

Несмотря на то, что содержание указанных кислот в питьевой воде сопоставимо с содержанием тригалометанов, ГУК не включены в перечень приоритетных контролируемых показателей в России. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГН 2.1.5.1315-03 нормативы установлены лишь для МХУК и ТХУК (табл. 1) [6, 7].

Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) нормирует суммарное содержание

* Адрес для корреспонденции: e.truhanova@mail.ru

шести ГУК в воде [8]. ВОЗ нормирует ДХУК в питьевой воде на уровне 0,05 мг/дм³, ТХУК и МХУК в пределах 0,2 мг/дм³ и 0,02 мг/дм³, соответственно [9]. Контроль присутствия ГУК в питьевой воде является особенно актуальным для регионов с большим содержанием ГВ в воде. Для его реализации необходимым является не только наличие методов анализа, но и допуска (официального признания) применяемых методов для целей экологического контроля в аналитических аккредитованных лабораториях.

В литературе описано несколько методов определения ГУК в воде. Общим для них является предварительное концентрирование кислот из пробы воды. Отметим, что существует возможность определения этого класса соединений и прямым вводом в прибор (хроматограф) без пробоподготовки. К таким методам относятся высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-спектрофотометрическим или масс-спектрометрическим детекторами, ионная хроматография, метод капиллярного электрофореза. Но более чувствительным и распространенным является метод газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (ГХ-ЭЗД), позволяющий одновременное определение микроконцентраций в воде большого числа хлор- и бромпроизводных ГУК. Использование ЭЗД, селективного к соединениям с высоким сродством к электрону, уменьшает влияние на результаты определения ГУК примесей другой химической природы, которые могут экстрагироваться из воды вместе с анализируемыми компонентами и иметь близкие характеристики хроматографического удерживания [10]. Следует отметить, что газохроматографическое определение ГУК в воде очень трудоемкое и длительное. Извлечение кислот из водных сред проводят преимущественно методами жидкостной и твердофазной экстракции. Жидкофазная экс-

И.А. Мельницкий,
доктор
химических наук,
главный специалист
по контролю
качества воды, МУП
«Уфаводоканал»

Е.А. Кантор,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой физики,
Уфимский
государственный
нефтяной технический
университет

тракция метил-трет-бутиловым эфиром – традиционный способ извлечения и концентрирования рассматриваемых кислот в газохроматографическом анализе. Наиболее полное извлечение их из воды требует проведения двух-трехкратной экстракции или высаливания при определении моно- и дихлоруксусных кислот. Кроме того, при использовании газохроматографического метода возникает необходимость в переводе (дериватизации) определяемых ГУК в более летучие и надежно детектируемые производные (например, эфиры) с использованием диазометана, диметилсульфата, метанола. Реакции проводятся в присутствии катализаторов (трифторида бора, концентрированной соляной или серной кислоты). В последнее время от диазометана, являющегося селективным метилирующим агентом, отказываются из-за его токсичности, взрывоопасности и нестойкости [10]. К тому же процесс этерификации диазометаном способствует увеличению фонового сигнала и образованию значительно большего числа мешающих примесей по сравнению с этерификацией метанолом. Вследствие этого чаще применяют процесс этерификации проб спиртами в присутствии кислот.

Наиболее известными методами определения ГУК в воде являются методы EPA 552, 552,2 и 552,3, разработанные Агентством по охране окружающей среды США (USEPA), с предварительным выделением ГУК из воды, концентрированием, переводом кислот в метиловые эфиры и хроматографическим анализом полученных эфиров. Все три метода основаны на жидкость-жидкостной экстракции и дериватизации ГУК в метиловые эфиры [11] (рис. 1).

Метод EPA 552 применим для определения 6 ГУК: МХУК, ДХУК, ТХУК, МБУК, БХУК и ДБУК в питьевой, грунтовой, сырой (необработанной) воде и в воде на любой стадии

Таблица 1

Нормативы содержания галогенуксусных кислот в питьевой воде

п/п	Показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/дм ³			
		СанПиН 2.1.4.1074-01	ГН 2.1.5.1315-03	ВОЗ	USEPA
1.	МХУК	0,05	0,06	0,02	–
2.	МБУК	–	–	–	–
3.	ДХУК	–	–	0,05	–
4.	ТХУК	5.0	–	0,2	–
5.	БХУК	–	–	–	–
6.	ДБУК	–	–	–	–
Сумма 6 ГУК		–	–	–	0,06



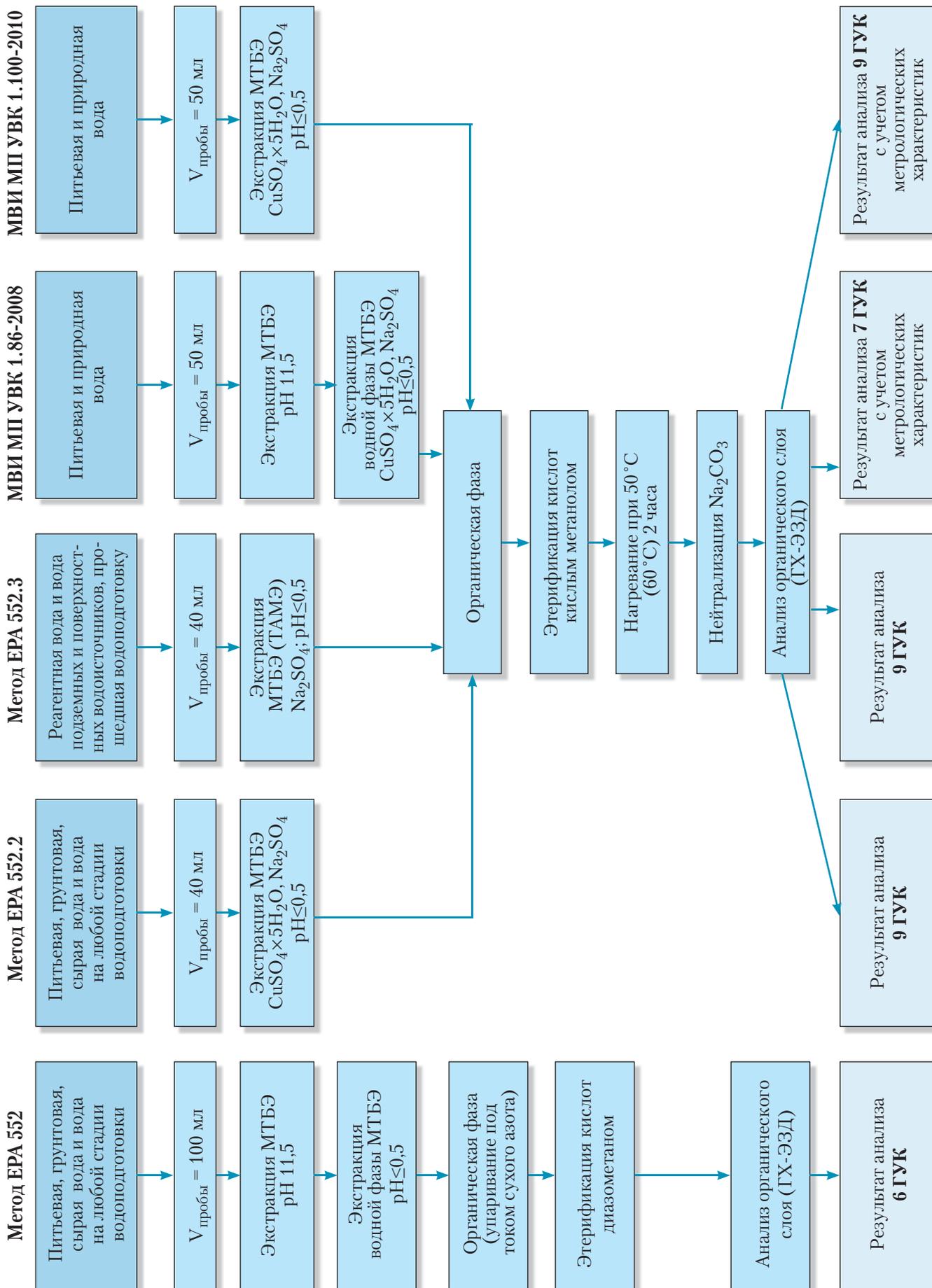


Рис. 1. Основные этапы газохроматографических методов определения ГУК в воде.

водоподготовки. Основными недостатками этого метода являются трудоемкость, продолжительность во времени и использование диазометана – взрывоопасного и токсичного соединения.

Методами ЕРА 552.2 и ЕРА 552.3 можно определять 9 ГУК в питьевой, грунтовой, сырой (необработанной) воде и в воде на любой стадии водоподготовки. В отличие от метода ЕРА 552 в указанных методах используется однократная экстракция ГУК из пробы воды, что облегчает пробоподготовку и сокращает продолжительность анализа во времени. Не менее важным является значительно меньший объем пробы воды (40 мл в отличие от 100 мл), в связи с чем требуются меньшие объемы используемых реактивов. Замена взрывоопасного диазометана кислым метанолом также является существенным положительным моментом в части проведения анализа. К тому же метод ЕРА 552.3 предлагает в качестве альтернативного экстрагента использовать трет-амилметиловый эфир (ТАМЭ), у которого эффективность метилирования по тригалогенуксусным кислотам выше, чем у метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Согласно методу ЕРА 552.2 перед этапом экстракции добавляют пентагидрат сульфата меди (II), позволяющий легко визуально установить границу раздела органической и водной фазы в процессе пробоподготовки. Далее ГУК, переведенные в органическую фазу, путем добавления кислого метанола после небольшого нагревания превращаются в их метиловые эфиры. Кислотный экстракт нейтрализуется насыщенным раствором бикарбоната натрия, определяемые аналиты идентифицируются и измеряются ГХ-ЭЗД. В

Ключевые слова:

галогенуксусные кислоты, питьевая вода, газовая хроматография, побочные продукты хлорирования воды, методы исследований

качестве недостатка метода ЕРА 552.3 необходимо отметить отсутствие на стадии экстракции пентагидрата сульфата меди (II), что значительно затрудняет процесс установления границы раздела органической и водной фаз (рис. 1).

С целью унифицирования и адаптации условий пробоподготовки, оценки метрологических характеристик и дальнейшей разработки и аттестации методов определения ГУК в воде нами были изучены и апробированы вышеуказанные методы. Отметим, что в России до настоящего времени не было официальных методик по определению 9 ГУК в воде. Поэтому возникла необходимость в их разработке в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 [12]. В Центре аналитического контроля качества воды МУП «Уфаводоканал» в 2008-2010 гг. внедрены два метода по исследованию ГУК в воде. Методы зарегистрированы в Федеральном реестре методик выполнения измерений за номером ФР.1.31.2008.04839 (МП УВК 1.86-2008) и ФР.1.31.2011.09374 (МП УВК 1.100-2010).

Результаты и их обсуждение

В основу экспериментов были положены условия исследований по ЕРА 552 и ЕРА 552.2. На первом этапе нами определялись 7 ГУК (в перечень кислот не входили ДБУК и ТБУК) в пробах питьевых и природных вод (подземных и поверхностных источников водоснабжения). Диапазоны измерений определяемых кислот и значения норм погрешности результатов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пределы обнаружения ГУК в воде согласно аттестованным МВИ

п/п	Показатель	Методика выполнения измерений			
		МП УВК 1.86-2008		МП УВК 1.100-2010	
		Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности *, ±Δ, мг/дм ³	Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности *, ±Δ, мг/дм ³
1.	МХУК	0,005-0,04	0,61X	0,001-0,02	от 0,34X до 0,56X
2.	МБУК	0,001-0,04	0,56X	0,001-0,02	от 0,31X до 0,54X
3.	ДХУК	0,001-0,04	0,49X	0,001-0,02	от 0,35X до 0,56X
4.	ТХУК	0,001-0,04	0,52X	0,001-0,01	от 0,35X до 0,57X
5.	БХУК	0,001-0,04	0,37X	0,001-0,01	от 0,34X до 0,59X
6.	БДХУК	0,001-0,02	0,55X	0,001-0,01	от 0,34X до 0,57X
7.	ДБХУК	0,001-0,04	0,66X	0,001-0,01	от 0,35X до 0,57X
8.	ТБУК	-	-	0,001-0,02	от 0,35X до 0,56X
9.	ДБУК	-	-	0,001-0,01	от 0,35X до 0,58X

* Характеристики погрешности приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации (X) соединения в пробе, мг/дм³

В таблице указаны границы интервала (нижняя и верхняя), в которых погрешность измерений по методике находится с вероятностью $P=0,95$ (показатель точности). Метод позволяет определять и более высокие концентрации ГУК после разбавления органического экстракта, но не более чем в 10 раз. Исследования основаны на извлечении ГУК из пробы воды двухкратной жидкость-жидкостной экстракцией МТБЭ, переводе их в метиловые эфиры подкисленным метанолом и выполнении количественного определения метиловых эфиров ГУК методом ГХ-ЭЗД. Как и в методе ЕРА 552, здесь применяют двухкратную жидкость-жидкостную экстракцию, которая увеличивает не только продолжительность анализа, но и количество необходимых реактивов. Кроме того, с помощью этой методики можно определять только 7 кислот. На *рис. 1* представлена краткая схема основных этапов анализа ГУК в воде по разработанному методу. Набранный статистический (метрологические исследования) и методический материал был обработан с учетом всех требований, предъявляемых к аттестованным МВИ [12].

На основе известных методов ЕРА 552.2 и 552.3 нами был разработан метод МП УВК 1.100-2010 «Методика выполнения измерений массовой концентрации 9 галогенуксусных кислот в питьевой воде, воде источников водоснабжения методом реакционной газовой хроматографии с электрозахватным детектированием», с помощью которого можно определять массовую концентрацию всех 9 кислот. Диапазоны измерений показателей данной методики приводятся в *табл. 2*.

Поясним, что каждый из диапазонов по указанным кислотам в методе МП УВК 1.100-2010 состоит из поддиапазонов, которым установлена своя характеристика погрешности измерений, в связи с чем в таблице и указан интервал значений по показателю точности. По сравнению с методом МП УВК 1.86-2008 здесь предложена однократная экстракция метил-трет-бутиловым эфиром, что значительно сокращает время пробоподготовки. При разработке методики был учтен недостаток метода ЕРА 552.3, заключающийся в трудности определения границы раздела органической и водной фаз. Поэтому исследования по МП УВК 1.100-2010 (как и МП УВК 1.86-2008) предусматривают добавление в процессе экстракции пентагидрата сульфата меди (II). Заметим, что нижний предел определения для МХУК был снижен и соответствует $0,001 \text{ мг/дм}^3$ в отличие от прежнего $0,005 \text{ мг/дм}^3$. Метод разработан и аттестован согласно требованиям ГОСТ Р 8.563-2009.

Заключение

Таким образом, представленные в статье газохроматографические методы определения ГУК в воде позволяют оценивать содержание основных побочных продуктов хлорирования, а также применять их в качестве официальных методов, что немало важно при аналитическом контроле в лабораториях, осуществляющих экологический контроль. С помощью разработанных методик на МУП «Уфаводоканал» ведется лабо-



раторно-производственный контроль и мониторинг содержания 9 ГУК в питьевой воде и воде водоисточника.

Литература

1. Аюкаев Р.И. Проблемы удаления гумусовых веществ из поверхностных и подземных вод в России / Р.И. Аюкаев, Е.Г. Петров, Р.Р. Аюкаев // Вода и экология. 2000. № 1. С. 2-8.
2. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды. 1991. Т. 13, № 11. С. 1013-1022.
3. Linnik P.N. Влияние гуминовых субстанций на загрязнение водных сред / P.N. Linnik, T.O. Vasylchuk, V.P. Osypenko, A.V. Zubko // Pol. J. Chem. 2008. 82, № 1-2. С. 411-418.
4. Chen Chao. Побочные продукты обеззараживания и их прекурсоры при подготовке питьевой воды / Chen Chao, Zhang Xiao-jian, Zhu Ling-xia, Liu Jing, He Wen-jie, Han Hong-da. // Sci. Total Environ. 2008. 397, № 1-3. С. 140-147.
5. Miller J.W. Characterization of non-volatile aqueous chlorination products of humic substances / Miller J.W., Uden P.C. // Environ. Sci. Technol. 1983. 17(3). С. 150.
6. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 103 с.
7. ГН 2.1.5.1315-03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы». М.: СТК «Аякс», 2004. 154 с.
8. Richardson Susan D. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues // Anal. Chem. 2003. № 75. С. 2831-2857.
9. Руководство по контролю качества питьевой воды. Рекомендации ВОЗ. Женева. 2004. Редакция 3. Т. 1. 460 с.
10. Кириченко В.Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения / В.Е. Кириченко, М.Г. Перлова, К.И. Пашкевич // Рос. хим. ж. 2002. Т. XLVI, №4. С. 18-27.
11. Метод EPA 552, 552.2, 552.3 Определение галоидзамещенных уксусных кислот в питьевой воде путем жидкость-жидкостной экстракции, дериватизацией и газовой хроматографии с электрон-захватным детектором. U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.
12. ГОСТ Р 8.563-2009. Методики (методы) измерений. М.: Стандартинформ. 2010. 15 с.



E.V. Trukhanova, M.Yu. Vozhdaeva, L.I. Kantor, I.A.Melnitsky, E.A. Kantor

HALOACETIC ACID DETECTION BY GAS CHROMATOGRAPHY IN DRINKING WATER

Haloacetic acids are the main water chlorination by-products. The process of their detection in drinking water is relevant in regions where surface waters are very rich in natural humic substances - haloacetic

acid precursors. Methods of gas chromatographic detection of such acids in drinking water including ones developed and certified in Russia have been discussed.

Key words: haloacetic acids, drinking water, gas chromatography, water chlorination by-products, investigation methods

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ

Исследована адсорбция токсичного гексацианоферрата (III) калия (ГЦ) на природном клиноптилолите, модифицированном различными катионами. Установлено, что Ag-клиноптилолит обладает лучшей активностью относительно ГЦ. Физико-химическими исследованиями показано, что адсорбция ГЦ на Ag-клиноптилолите сопровождается образованием комплексов гексацианоферрата (II) калия и серебра, прочно связанных с поверхностью цеолита. При отсутствии взаимодействия анилина в растворе с ГЦ и с Ag-клиноптилолитом композиционный сорбент обладает способностью адсорбировать анилин.



Введение

Проблема очистки воды от токсичных веществ остается одной из актуальных. Наряду с традиционными методами очистки сточных вод (с использованием угля, кварцевого песка, глинистых пород и т.д.), широкое применение в процессах очистки нашли природные цеолиты. Их уникальные ионообменные и специфические адсорбционные свойства, избирательность, возможность модификации открывают широкие перспективы использования в технологии очистки сточных вод от различных загрязнений (цианидов, токсичных соединений, тяжелых металлов и т.д.). В связи с этим целью данной работы являлось на примере природного клиноптилолита Ай-Дагского месторождения Азербайджана и его модифицированных форм показать возможности адсорбции токсичных продуктов из водной среды.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного цеолита был использован природный цеолит Ай-Дагского месторождения Азербайджана (его содержание в породе 65-70 %), имею-

Х.Т. Кахраманова*,
кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией, Международный научно-технический комплекс «Интергео-Тетис»

щий следующий химический состав: SiO_2 – 66,02 %; Al_2O_3 – 12,04 %; Fe_2O_3 – 1,25 %; CaO – 5,34 %; MgO – 2,12 %; Na_2O – 2,84 %; K_2O – 2,55 %; H_2O – 6,03 %. Cu , Zn и Ag формы цеолитов получали по известной методике [1].

Для получения Ag-клиноптилолита к 250 г цеолитовой породы прибавляли 500 мл 0,1 М раствора нитрата серебра. Смесь перемешивали в течение 3 ч. при температуре 50-60 °С и промывали дистиллированной водой. Для предотвращения возможности восстановления ионов серебра под воздействием ультрафиолетовых лучей смесь перемешивали без доступа света до исчезновения избытка ионов серебра (проверка с BaCl_2) и высушивали при 100 °С.

Содержание ионов серебра в цеолите определяли на атомно-адсорбционном спектрометре фирмы «Perkin Elmer Analyst-300». В модифицированном клиноптилолите содержание Ag^+ составляло 2,17 %.

Рентгенофазовый анализ исходного и модифицированных цеолитов изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием Cu-K_α Ni фильтра 1-20 mA, 36 кВ.

* Адрес для корреспонденции: Xalida_43@rambler.ru

ИК-спектральный анализ образцов проводили на приборе «UR-20» в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Спектральный анализ фильтратов проводили на спектрофотометре «SPECORD» UV VIS. Дифференциально-термический анализ природных и модифицированных образцов проводили на дериватографе системы «Е. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей» в температурном интервале 20-100 °С со скоростью подъема температуры 10 °С.

Адсорбцию ГЦ на Ag-клиноптилолите проводили согласно ГОСТу 20255.2-84 в колонке диаметром 16 мм и длиной 850 мм при скорости 10 мл/мин. Размеры гранул 1-3 мм; начальная концентрация раствора 10 мг/л. Анализ фильтрата проводили фотоколориметрическим методом [2].

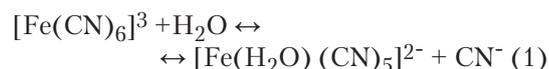
Результаты и их обсуждение

Природные цеолиты и его модифицированные формы представляют большой практический интерес для очистки сточных вод промышленных предприятий от различных химических загрязнений, в том числе и цианидов. Цианиды содержатся в сточных водах предприятий машиностроения, приборостроения, во флотационных отходах металлообрабатывающих заводов химической промышленности, а также золото-обогатительных заводов, где они используются для обогащения золотосодержащих руд и т.д. В состав вод кроме простых цианидов (KCN, NaCN) входят комплексные цианиды цинка, меди, железа и других металлов, концентрация которых в сточных водах может колебаться от 10 до 600 мг/л.

Удаление цианидов из сточных вод проводят различными методами. Цианиды драгоценных металлов извлекают обычно из руд адсорбцией на угле, на котором степень извлечения достигает 99,4-99,5 % [3]. Применяют электрохимический метод окисления на аноде в кислой среде с получением цианистоводородной кислоты с ее последующей нейтрализацией раствором гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов [4], подкислением серной кислотой до pH 2-4 с последующей отдувкой воздухом образовавшегося цианистого водорода [5].

Большинство цианидов, как известно, обладают токсичными свойствами, которые определяются, прежде всего, степенью разложения цианидов под действием кислоты желудка [6]. В этом ряду [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Co(CN)₆]²⁻ относятся к числу цианидов, имеющих незначительное токсическое действие или вообще не имеющих

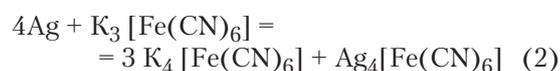
его. Но, с другой стороны, известно, что в водных растворах ионы [Fe(CN)₆]³⁻, в отличие от ионов [Fe(CN)₆]⁴⁻, легко подвергаются акватации с образованием цианид ионов, делающих раствор ядовитым [7].



Исходя из этого объектом исследования являлся раствор гексацианоферрата (III) калия (ГЦ). Предварительно была проведена адсорбция ГЦ из раствора в статических условиях на исходном и модифицированных образцах цеолитов. Анализ раствора над сорбентом проводили спектрофотометрическим методом. Исследовали адсорбцию ГЦ на природном клиноптилолите, обработанном кислотой и модифицированном различными катионами.

Результаты анализа показали:

- на природном цеолите адсорбция не произошла;
- на декатионированном кислотной обработкой цеолите наблюдалось выделение газа HCN в результате разложения ГЦ;
- концентрация ионов ГЦ в растворе над Cu- и Zn-клиноптилолитах изменилась незначительно;
- раствор над Ag-клиноптилолитом был прозрачен, а сам адсорбент имел ярко-желтую окраску, которую получил, по-видимому, в результате образования K₄[Fe(CN)₆] по следующей реакции:



Результаты, связанные с адсорбционной способностью, а также с возможностью локализации получающихся комплексов в полостях цеолита и со способностью комплексообразователя выносить на поверхность цеолита катионы переходных металлов могут быть интерпретированы только на основании результатов исследования адсорбции ГЦ в динамических условиях.

При пропускании 11 л раствора ГЦ с концентрацией 10 мг/л раствора через адсорбент фильтрат оставался практически прозрачным (ПДК ГЦ в воде водоемом 1,25 мг/л). Поскольку сам процесс адсорбции ГЦ был достаточно длительным (в первый день 12 л, второй 7 л, третий 8 л и т.д.), адсорбцию проводили в несколько циклов. При этом концентрация раствора после пропускания 11 л раствора была увеличена до 50 мг/л. Содержание ГЦ в фильтрате не выходило за пределы 0,8-0,9 мг/л. После прерывания процесса адсорбции наблюдался разрыв непре-

рывности и уменьшение количества ГЦ в фильтрате. Это могло быть связано не только с процессом диффузии образовавшегося комплекса внутрь полостей, но и с миграцией катионов серебра на поверхность сорбента с последующей адсорбцией ГЦ. Интересно также отметить, что поверхность цеолита окрашивалась в желтый цвет с внешней стороны. Внутренняя поверхность окрашивалась по истечении определенного промежутка времени. В общей сложности было пропущено более 26 л раствора ГЦ с концентрацией 50 мг/л. За короткое время кривая вновь вышла на предыдущий уровень (рис. 1).

Адсорбцию проводили до полного насыщения адсорбента. Общее количество поглощенного ГЦ составило 954 мг/100 г сорбента. Полученные результаты могут быть подтверждением образования комплексов, в основном, на внешней поверхности цеолита за счет выноса катионов серебра на поверхность.

Согласно данным атомно-адсорбционного анализа содержание Ag^+ составляет 2,17 %. Согласно стехиометрическому уравнению (2) возможное количество удерживаемого ГЦ должно было бы составить 2,45 мг/г ГЦ. По полученным нами данным, с учетом 11 л раствора с концентрацией 10 мг/л, общее количество адсорбированного ГЦ составляло 1,2 мг/г. Это обстоятельство может объясняться недоступностью ионов серебра во внутрикристаллическом пространстве цеолита, а также диффузионным торможением и блокировкой его внешней поверхности образовавшимися соединениями.

Существуют различные методы получения комплексов на цеолитах, которые основаны на введении комплекса в процессе синтеза или же адсорбции лигандов с дальнейшей

Ключевые слова:

адсорбция,
цеолит,
цианиды,
клиноптилолит

селективной сорбцией определенных типов металлов. Но для природных цеолитов, возможности которых ограничены размерами пор, наиболее приемлемым можно считать метод, основанный на модифицировании металлосодержащего цеолита лигандами.

Предполагаемый механизм образования комплексного соединения путем обмена с цеолитом является сравнительно новым. Использование методов получения сорбентов, катализаторов с нанесенными комплексами приводит к получению перспективных материалов с новыми каталитическими и адсорбционными свойствами. Эти соединения являются интересными объектами не только с практической точки зрения, но и с научной. Объясняется это тем, что сочетание физико-химических свойств самой матрицы и нанесенного комплекса в совокупности приводит к появлению новых каталитических или адсорбционных свойств, неаддитивных свойствам матрицы и нанесенного комплекса [8-10]. Такая взаимосвязь в системе цеолит-комплекс подтверждена исследованиями в работе [11]. При адсорбции ГЦ на цеолите образуются два комплекса, связанные с поверхностью цеолита $K_4 [Fe(CN)_6]$ и $Ag_4 [Fe(CN)_6]$.

Гексацианоферрат (II) калия не удаляется с поверхности даже после длительной обработки водой. Появление синей окраски при обработке цеолита солью трехвалентного железа, образующей с $K_4 [Fe(CN)_6]$ соль берлинской лазури $Fe_4 [Fe(CN)_6]$, является подтверждением образования на поверхности именно гексацианоферрата (II) калия. Для установления факта образования на поверхности цеолита комплекса и взаимовлияния нанесенного комплекса и цеолита были проведены физико-химические исследования образцов цеолита.

Как видно из рентгенографических исследований (рис. 2), проведенных до и после катионного обмена и осаждения комплекса, существенных структурных изменений не происходит.

Согласно рентгенографическим данным получение Ag-клиноптилолита характеризуется повышением интенсивности линий с $d(\text{Å})$ (8,91, 7,77 с небольшим смещением до 7,91; 4,194 2,74) и уменьшением интенсивности линий с $d(\text{Å})$: 1,96; 2,96; 3,57; 3,93; 4,27; 5,11. После нанесения комплекса ГЦ наблюдается уменьшение интенсивности основных линий клиноптилолита с $d(\text{Å})$: 8,91; 7,87; и увеличение интенсивности линий с $d(\text{Å})$: 1,84; 1,95; 2,66; 2,95; 3,06; 3,14; 3,61. Полученные данные однозначно подтверждают, что адсорбированный комплекс координировался с каркасом цеолита.

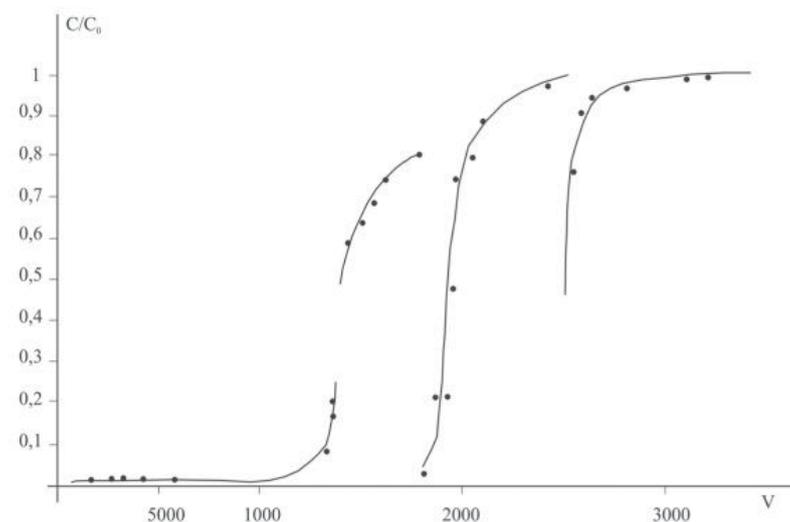


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ГЦ на Ag-клиноптилолите.

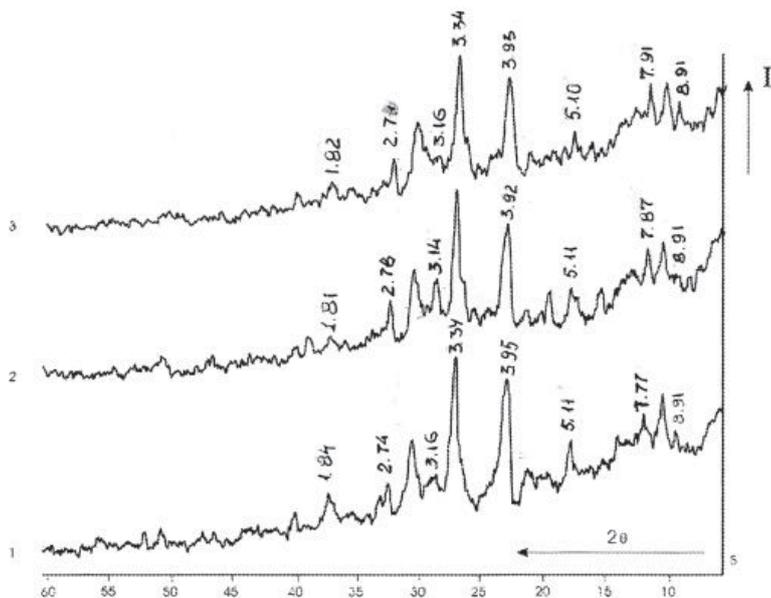


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: 1 – исходный клиноптилолит; 2 – клиноптилолит, обработанный ГЦ; 3 – Ag-клиноптилолит.

Результаты дифференциально-термического анализа Ag-клиноптилолита и полученного на его основе композиционного сорбента (рис. 3), указывают на появление четкого эндотермического пика при 360 °С и двух эндотермических пиков около 30-40 °С, отсутствующие на Ag-клиноптилолите.

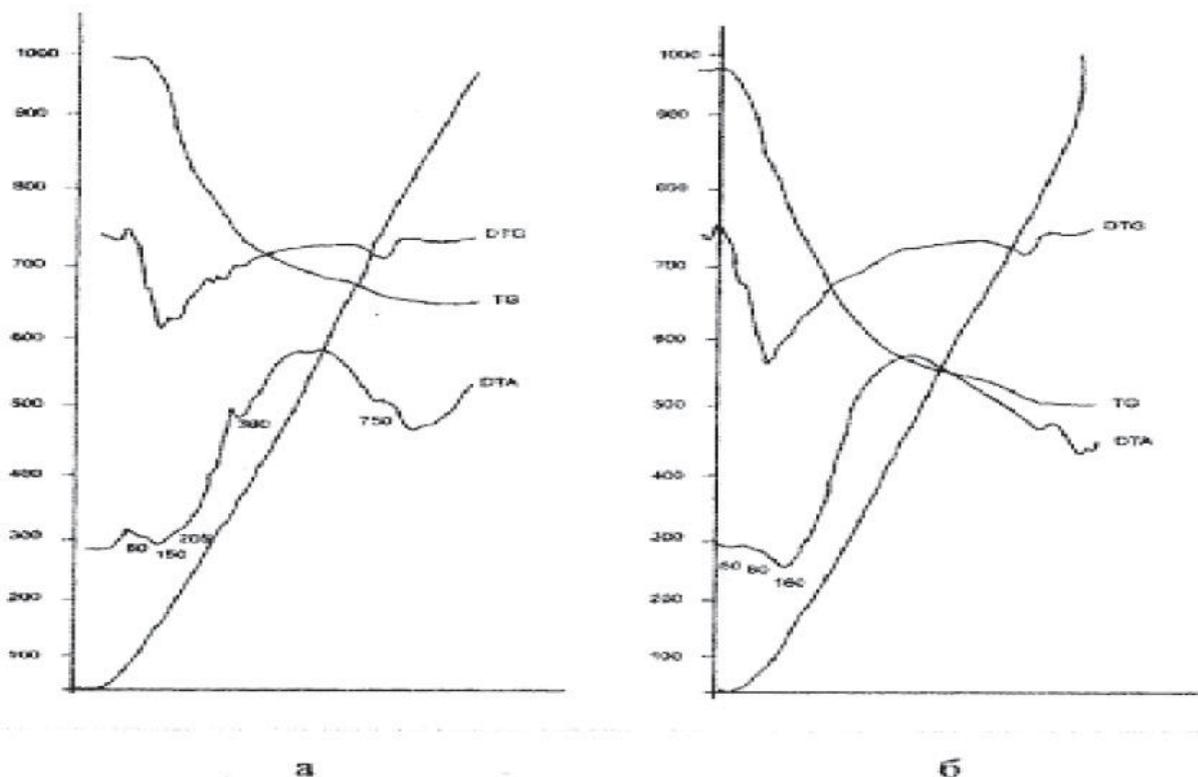
Низкотемпературные пики могут соответствовать потере воды гидроксидного комплекса, разложение которого происходит уже при комнат-

ной температуре, а также разложению смеси комплекса $3K_4[Fe(CN)_6]$ и $Ag_4[Fe(CN)_6]$.

Согласно результатам работы [12], модификация цеолита хитозаном со свободной аминогруппой в цепи вместе с ферроферрицианидным комплексом создают условия для адсорбции различных красителей. В данном случае мы исследовали адсорбцию анилина (который, как известно, является основой для многих красителей) на сорбенте с нанесенным комплексом ГЦ. Анилин не взаимодействовал в растворе с ГЦ, не адсорбировался на исходном природном клиноптилолите. При адсорбции анилина на Ag-клиноптилолите его поверхность темнела в результате окисления ионами серебра, а при добавлении раствора ГЦ поверхность постепенно приобретала голубую окраску. Результаты анализа фильтрата на содержание анилина после пропускания через природный клиноптилолит и Ag-клиноптилолит свидетельствовали об отсутствии адсорбции на природном клиноптилолите и очень слабой сорбции на Ag-клиноптилолите.

При добавлении анилина на полученный композиционный сорбент даже визуально можно было наблюдать, как капельки анилина моментально притягивались на поверхность цеолита и поверхность меняла окраску от желтой до ярко синей.

Рис. 3. Термограммы: а) Ag- клиноптилолита с нанесенным ГЦ, б) Ag- клиноптилолита.



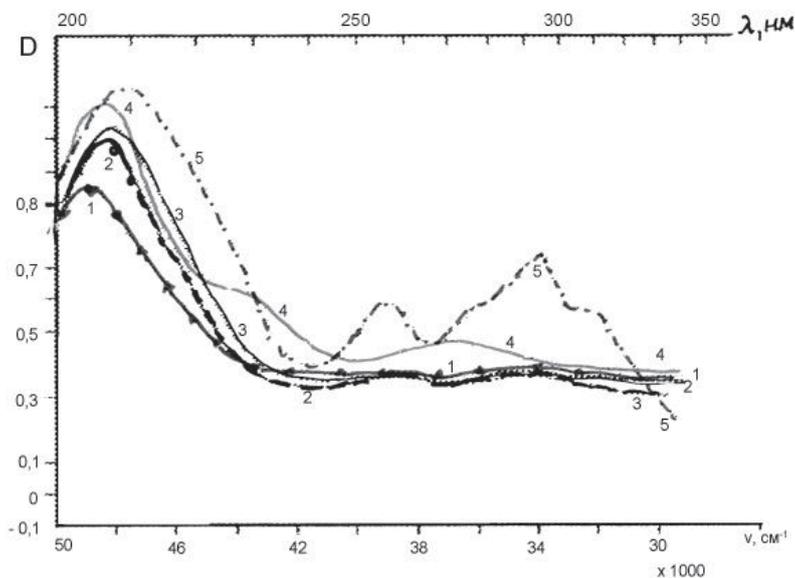


Рис. 4. Спектры поглощения анилина в фильтрате после пропускания: 1 – 15 мл; 2 – 100 мл; 3 – 1075 мл; 4 – 1075 мл; 5 – спектр гексацианоферрата (II) калия.

Анализ фильтрата проводили спектральным методом в УФ и видимой области спектра по интенсивности полосы поглощения при 280 нм (рис. 4).

Пунктиром показан спектр ГЦ для наблюдения за возможностью протекания процесса десорбции ГЦ. Как видно из спектра, добавление анилина не приводит к десорбции комплекса.

Результаты адсорбционных исследований в динамических условиях показали, что при пропускании раствора анилина с концентрацией 10 мг/л (при растворимости анилина в воде 6 % и скорости потока 7-8 мл/мин. в трубке диаметром 16 мм высотой 850 мм) общее

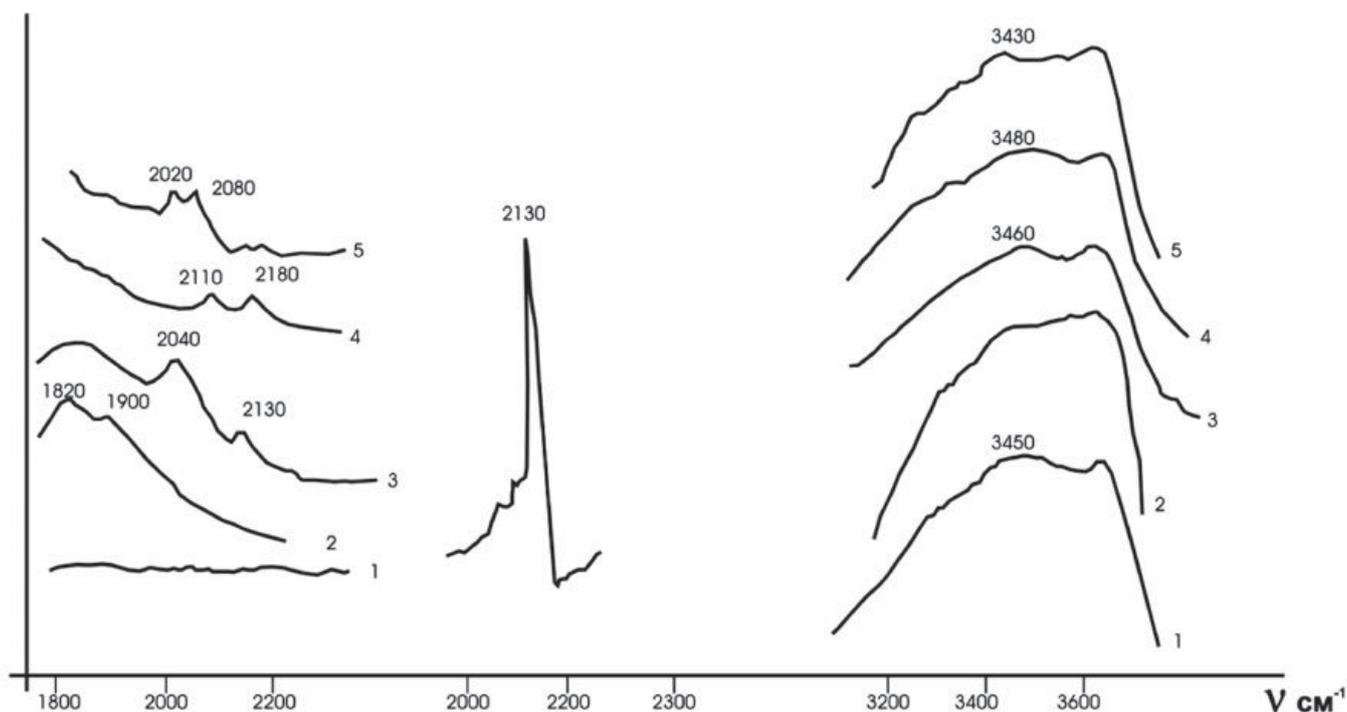
поглощение анилина после пропускания 1075 мл раствора составило 23 мг/100 г сорбента.

Адсорбция анилина на поверхности цеолита, модифицированного ГЦ (при отсутствии взаимодействия при их смешении в водном растворе), может быть вызвана включением в координационную сферу лигандного комплекса гидроксильных групп каркаса или же взаимодействием катионов каркаса с лигандами координационного соединения. Последнее обстоятельство, согласно уравнению (1), приводит к неадекватности поведения образовавшегося на поверхности цеолита гексацианоферрата (II) калия.

Известно, что помимо комплексных цианидов железа с шестью ионами CN^- во внутренней сфере, существуют ряд соединений, содержащих только пять таких ионов. При этом место шестого иона может быть занято другим ионом (NO_2^- , NCS^- , NCO^- , N_2) или нейтральной молекулой (NO , CO , NH_3 , H_2O) [13].

В синтетических цеолитах для капсулированных гексацианидных комплексов наблюдается стабилизация анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ во внутрикристаллическом пространстве цеолита в нескольких состояниях, часть из которых сопровождается искажением их октаэдрической симметрии. Это подтверждалось расщеплением валентных колебаний C-N в ИК спектрах соединений, включая

Рис. 5. ИК спектры ГЦ и образцов природного клиноптилолита (Кл) до и после адсорбции ГЦ и анилина: 1 – исходный декатионированный Кл; 2 – декатионированный Кл + ГЦ; 3 – Ag-Кл + ГЦ; 4 – Ag-Кл + ГЦ после термообработки при 150 °С; 5 – Ag-Кл + ГЦ + анилин.



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -NaMeFAU (Me – Na, K, Cs) [14]. Вышесказанное также может быть причиной неадекватности поведения композиционного сорбента. Для природного цеолита, поры которого менее доступны для образовавшегося комплекса, более вероятной причиной неадекватности поведения может быть включение в координационную сферу гидроксильных групп.

На рис. 5 приведены ИК спектры исследуемых образцов клиноптилолита.

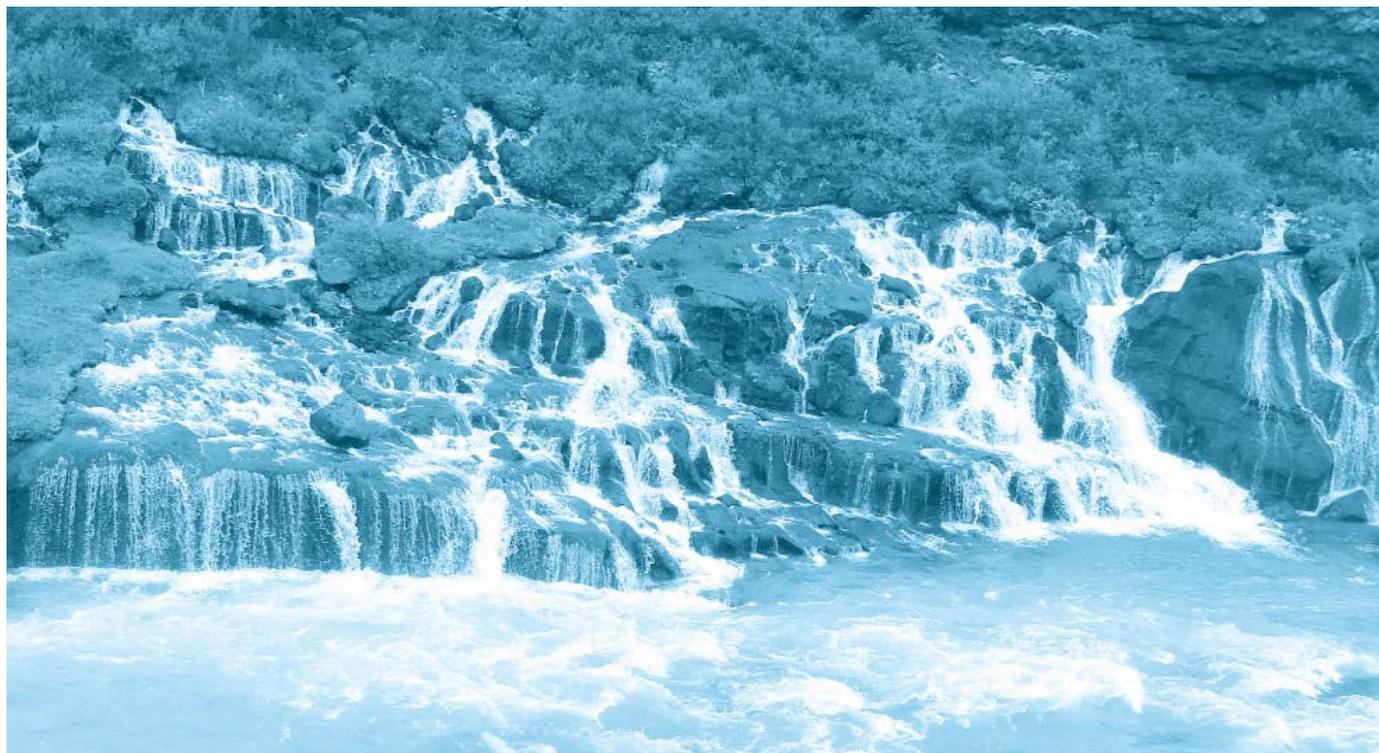
Полоса поглощения валентных колебаний ν (C–N) в самом ГЦ наблюдается при 2135 см^{-1} , а в гексацианоферрате (II) калия – при 2042 см^{-1} [15]. Адсорбция на декатионированном цеолите сопровождается смещением этой полосы поглощения до 1820 и 1900 см^{-1} . Выше мы указали, что при адсорбции ГЦ на декатионированном цеолите наблюдалось газовыделение и появление специфического запаха синильной кислоты. Смещение ν (C–N) в низкочастотную область может быть результатом образования водородной связи азота синильной кислоты с поверхностными гидроксильными группами в результате уменьшения ненасыщенности тройной связи. И, действительно, полоса поглощения гидроксильных групп 3650 см^{-1} сглаживается. После адсорбции ГЦ на Ag-клиноптилолите появляются две полосы поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям ν (C–N) групп в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

После прогрева при 150°C полосы поглощения адсорбированного комплекса смещаются в высокочастотную область до 2130 и 2180 см^{-1} .

Изменение спектра может быть вызвано стабилизацией комплекса в порах цеолита в результате увеличения координационных возможностей комплекса в процессе удаления воды. Координирование может происходить в результате взаимодействия нитрильной группы с другими катионами или с льюисовскими центрами, доступ к которым после удаления воды облегчается. В таком адсорбированном состоянии комплекс взаимодействует с анилином, причем полосы поглощения вновь смещаются в низкочастотную область до 2020 и 2060 см^{-1} .

Заключение

Установлено, что Ag-клиноптилолит, полученный из природного клиноптилолита, адсорбирует токсичный гексацианоферрат (III) калия (ГЦ), полная динамическая адсорбционная емкость по которому составляет $954 \text{ мг}/100 \text{ г}$ сорбента. Комплексными физико-химическими методами анализа (ИК-спектральный, рентгенофазовый, дифференциально-термический) установлено, что адсорбированный на поверхности Ag-клиноптилолита ГЦ координируется с цеолитом с образованием ферроцианидных комплексов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образовавшийся композиционный ферроцианидный сорбент, в свою очередь, обладает способностью адсорбировать токсичный анилин, полная динамическая адсорбционная емкость по которому составляет $23 \text{ мг}/100 \text{ г}$ сорбента.



Литература

1. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н.Ф. Челищев, В.Ф. Володин, В.Л. Крюков. М.: Наука. 1988. 127 с.
2. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. М.: Химия. 1974. 295 с.
3. Умаров У.А. Исследование адсорбционных и физико-химических свойств активированного угля, полученного из хлопкового лигнина и его применение для очистки воды от органических веществ / У.А. Умаров, И.В. Перездриенко, Б.Э. Шерматов // Химия и технология воды. 2001. Т. 3. № 6. С. 607-611.
4. Пат. 2013378 С1, С02F1/461 / Ахметгалеев Н.М. Способ очистки сточных вод от цианидов и роданидов, заявлено 29.06.1989, опуб. 30.05. 1994.
5. Рязанцев А.А., Асалханов А.А, Батоева А.А., Цыбикова Б.А, Кочнев Н.А. Способ обезвреживания цианид и роданидсодержащих сточных вод. Патент RU № 2310614, С1, С02F, заявлен 22.03.2006, опубл. 20.11.2007.
6. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых природных и сточных вод. М.: Химия. 1975. С. 106-109.
7. Лидин Р.А. Неорганическая химия в вопросах / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова. М.: Химия. 1991. 246 с.
8. Романовский Б.В. Комплексы переходных металлов в цеолите – новый тип каталитических систем // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе», 1981, из-во «Наука», Москва, № 1-Р. С. 3-6.
9. Ozin G.A. zeolite metallocents: chemistry spectroscopy and dynamics / G.A. Ozin, J. Godber // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 4. P. 878-893.
10. Панасюгин А.С. Использование селективных сорбентов на основе цеолита NaX / А.С. Панасюгин, Н.Б. Гликова, Н.П. Ильина // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 1047-1048.
11. Гольцов Ю.Г. Влияние катионов щелочных металлов и аммония на строение капсулированных в фожазите гексацианидных комплексов железа (II) и кобальта (III) / Ю.Г. Гольцов, Л.А. Матковская, В.Г. Волошинец // Теоретическая и экспериментальная химия. 1994. Т. 30. № 5. С. 293-297.
12. Машкова С.А. Получение и исследование адсорбционных свойств модифицированных природных сорбентов / С.А. Машкова, Р.И. Разов, И.В. Тонких. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 5. С. 112-114.
13. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Танаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов. М.: «Наука». 1971. 320 с.
14. Гольцов Ю.Г. Синтез и свойства соединений включения – цеолитов с капсулированными комплексами переходных металлов // Нац. АН Украины. Инст физической химии им. Писаржевского. Теоретическая и экспериментальная химия, 1999. Т. 35, № 4, С. 199-213.
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. А. М.: Мир, 1991, 536 с.



H.T. Kahramanova

COMPLEX FORMATION ADSORPTION ON NATURAL ZEOLITE

Adsorption of toxic potassium hexacyanoferrate (III) on natural clinoptilolite modified by various cations has been investigated. Ag-clinoptilolite was shown to be more active than potassium hexacyanoferrate. Physico-chemical

studies have shown that the adsorption of potassium hexacyanoferrate on Ag-clinoptilolite is accompanied by the formation of potassium and silver hexacyanoferrate (II) complexes, which are attached to the zeolite surface. Solution interaction' aniline –

hexacyanoferrate – Ag clinoptilolite' being absent, the sorbent has aniline adsorption capacity.

Key words: adsorption, zeolite, cyanides, clinoptilolite



Потенциометрическое определение КИСЛОТНЫХ функциональных групп НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Методом потенциометрического титрования определено количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности промышленных активных углей. Установлено, что количество групп зависит от типа сырья, способов получения активных углей. Показано, что распределение функциональных групп зависит не только от сырья, но и величины удельной поверхности исследуемых промышленных образцов.

Введение

Химия поверхности углеродных сорбентов имеет существенное значение при их использовании в качестве адсорбентов. Методом потенциометрического титрования были определены кислородсодержащие функциональные группы (КФГ) кислотного типа (карбоксильные, лактонные и фенольные) на поверхности различных углеродных адсорбентов. Были исследованы промышленные активные угли (АУ) марок АГ-ОВ-1, СКД-515, КАД-М, АГ-2, АГ-5, АБГ и Пуrolат-Актив. В результате исследования определено количество специфических КФГ на поверхности адсорбентов.

Многочисленные исследования адсорбционных процессов, протекающих в водных растворах на поверхности углеродных сорбентов, свидетельствуют о том, что большое значение имеют не только параметры пористой структуры твёрдой поверхности (удельная поверхность мезопор, предельный объём и размеры микропор), но и присутствие на поверхности адсорбентов различных функциональных групп. Из литературных источников [1, 2] известно о влиянии поверхностных функциональных групп углеродных сорбентов на адсорбцию органических соединений из водных растворов, о роли карбоксильных групп в качестве адсорбционных центров. В связи с этим необходимо

Н.А. Самойлова*,

доцент кафедры
«Аналитическая
химия и экология»,
Кемеровский
технологический
институт пищевой
промышленности



было определить количество КФГ кислотного типа, которые находятся на поверхности исследуемых АУ для того, чтобы использовать полученные данные для объяснения влияния КФГ на процесс адсорбции органических веществ из водных растворов с использованием АУ и выбора углеродного сорбента.

Для определения поверхностных кислородсодержащих групп углеродных сорбентов применяются разнообразные методы – спектрофотометрия в УФ и видимой областях спектра, ИК-спектроскопия, полярография и потенциометрия [3]. Наиболее доступным и часто используемым методом является селективная нейтрализация поверхностных групп щелочными растворами – гидроксидом натрия, карбонатом натрия и гидрокарбонатом натрия, которые в статических условиях избирательно взаимодействуют с определенными функциональными группами на поверхности АУ, образуя карбоксилаты и феноляты [4]. Количество поверхностных КФГ кислотного типа на поверхности

* Адрес для корреспонденции: sakosana@rambler.ru

углеродных сорбентов определяется исходя из предположения, что при взаимодействии с раствором гидроксида натрия нейтрализуются карбоксильные, фенольные и лактонные группы; с раствором карбоната натрия взаимодействуют карбоксильные и лактонные группы; и только раствором гидрокарбоната натрия нейтрализуются карбоксильные группы.

Целью настоящей работы являлось определение количества КФГ кислотного типа на поверхности исследуемых углеродных сорбентов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования были выбраны промышленные АУ на каменноугольной основе различных марок: КАД-М, АГ-ОВ-1, АГ-2, АГ-5, СКД-515 (ОАО «Сорбент», г. Пермь), буроголистый полукочк марки АБГ (ЗАО «Карбоника-Ф», г. Красноярск) и антрацит марки Пуrolат-Актив (ОАО «Заря» совместно с ФГУП «НПО «Неорганика» и ООО ПКФ «Синтез», г. Электросталь). Краткая характеристика пористой структуры исследуемых углеродных сорбентов представлена на основе источников [2, 4-6] (табл. 1).

Для определения содержания КФГ кислотного типа на поверхности АУ различных марок было использовано потенциометрическое титрование, которое проводили на приборе Мультитест ИПЛ-101-1 со стеклянным электродом марки ЭСЛ-45-11. Эксперименты по определению КФГ на углеродном материале осуществляли следующим образом: аналитическую навеску абсолютно сухого исследуемого углеродного сорбента помещали в соответствующий щелочной раствор (NaOH,

Ключевые слова: кислородсодержащие функциональные группы кислотного типа, активные угли

NaHCO₃ или Na₂CO₃) заданного объёма и концентрации. Время контакта раствора с адсорбентом составляло 24 ч при периодическом встряхивании, затем сорбент отфильтровывали. Аликвотную часть фильтрата титровали раствором соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалентов, равной 0,10 моль/дм³

Количество поверхностных функциональных групп рассчитывали по формуле:

$$n_{\text{КФГ}} = \frac{(V_0 - V) \times C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \times V_{\text{осн}}}{m \times 1000 \times V_0}$$

где n – количество вещества эквивалентов КФГ, ммоль-экв/г;

V_0 и V – объёмы титранта (HCl), использованного при титровании щелочных реагентов до и после нейтрализации поверхностных групп, соответственно, см³;

$V_{\text{осн}}$ – первоначальный объём раствора щелочного реагента, взятый для нейтрализации соответствующих КФГ, см³;

$V_{\text{ал}}$ – объём фильтрата, взятый на титрование, см³;

$C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалентов соляной кислоты, моль/дм³;

Общее количество КФГ кислотного типа определяли по данным ионного обмена с раствором NaOH, карбоксильных групп – ионным обменом с раствором NaHCO₃. Количество лактонных групп (ммоль-экв/г) рассчитывали по разнице между общим количеством карбоксильных и лактонных групп и количеством карбоксильных групп.

$$n_{\text{л.г.}} = \sum n_{\text{л.г.+к.г.}} - \sum n_{\text{к.г.}}$$

Количество фенольных групп (ммоль-экв/г) на поверхности АУ рассчитывали путём

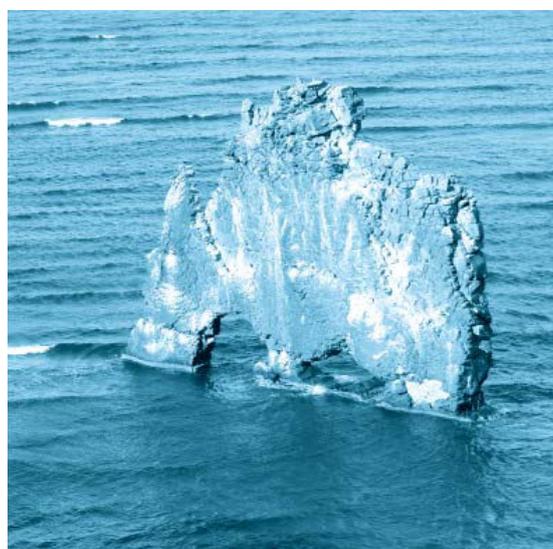


Таблица 1

Параметры пористой структуры исследуемых углеродных сорбентов

Марка АУ	Параметры				
	$V_{\text{БЭТ(микро)}}$, см ³ /г	$V_{\text{БЭТ(мезо)}}$, см ³ /г	$V_{\text{БЭТ(макро)}}$, см ³ /г	$V\Sigma$ пор, см ³ /г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г
КАД-М	0,26	0,04	0,30	0,60	600
АГ-2	0,30	0,05	0,25	0,60	820
АГ-5	0,32	0,14	0,46	0,92	925,1
СКД-515	0,24	0,38	0,61	0,85	780
АГ-ОВ-1	0,32	0,12	–	0,44	766
АБГ	0,20	0,25	0,12	0,57	485
Пуrolат-актив	0,18	0,05	0,01	0,24	800

Таблица 2

Содержание кислородсодержащих функциональных групп

Марка АУ	карбоксильные группы		лактонные группы		фенольные группы		общее содержание кислотных групп, ммоль-экв/г
	ммоль-экв/г	ммоль-экв/м ²	ммоль-экв/г	ммоль-экв/м ²	ммоль-экв/г	ммоль-экв/м ²	
КАД-М	0,120	0,020	0,245	0,042	0,31	0,052	0,68
АГ-ОВ-1	0,03	0,003	0,025	0,003	0,39	0,051	0,44
АБГ	0,05	0,010	0,05	0,010	0,31	0,064	0,41
СКД-515	0,05	0,006	0,025	0,003	0,32	0,040	0,40
АГ-5	0,04	0,004	0,06	0,007	0,10	0,011	0,20
АГ-2	0,06	0,008	0,04	0,005	0,08	0,010	0,18
Пуролат-Актив	0,03	0,008	0,03	0,008	0,07	0,020	0,133

вычитания из общего количества КФГ суммарного содержания карбоксильных и лактонных групп.

$$n_{\text{ф.г.}} = \sum n_{\text{кфг.}} - \sum n_{\text{л.г.+к.г.}}$$

Результаты и их обсуждение

Результаты расчёта функциональных групп кислотного типа промышленных АУ (табл. 2) показывают, что больше всего кислородсодержащих (карбоксильных и фенольных функциональных групп) находится на поверхности углей марок КАД-молотый и АГ-ОВ-01 – 0,43; 0,42 ммоль-экв/г, соответственно), несколько меньше на поверхности углей марок СКД 515 и АБГ (0,37 и 0,36 ммоль-экв/г, соответственно), меньше – на углях марок АГ-2, АГ-5 и Пуролат-Актив (0,14; 0,14 и 0,10 ммоль-экв/г). Следует также отметить, что и по суммарному содержанию КФГ кислотного типа больше всего приходится на АУ марки КАД-молотый (0,68 ммоль-экв/г), а меньше на Пуролат-Актив (0,13 ммоль-экв/г). Такое различие, вероятно, можно объяснить особенностями строения углеродных сорбентов и типом сырья.

Известно [2], что присутствие в структуре углей функциональных групп с активными атомами водорода, в частности, карбоксильной, определяет ионообменные свойства углей, наличие лактонных групп – склонность к гидролитическому распаду, наличие слабокислотных фенольных групп совместно с карбоксильными группами определяют кислотные свойства поверхности. Согласно полученным результатам (табл.2), все изучаемые промышленные АУ были условно разделены на три группы: сильноокисленные (КАД-М), среднеокисленные (АГ-ОВ-01, СКД-515, АБГ) и слабоокисленные (АГ-2,

АГ-5 и Пуролат-Актив). Несмотря на различие в сырье во второй и третьей группах количество КФГ кислотного типа в группах практически близки, и это можно объяснить тем, что формирование различных функциональных групп на поверхности происходит в процессе карбонизации и активации при получении АУ.

Известно, что сила кислотных центров, находящихся на поверхности углеродных сорбентов зависит от количества и взаимного расположения всех функциональных групп по отношению друг к другу. Поэтому важно было определить, сколько КФГ кислотного типа находится на 100 нм² поверхности сорбента. Зная количество КФГ кислотного типа (табл. 2) и удельную поверхность углеродного сорбента (табл. 1), было рассчитано количество функциональных групп кислотного типа, находящихся на 100 нм² удельной поверхности сорбента. На рис. 1 представлена диаграмма зависимости количества КФГ от марки АУ.

Полученные результаты показывают, что суммарное количество КФГ кислотного

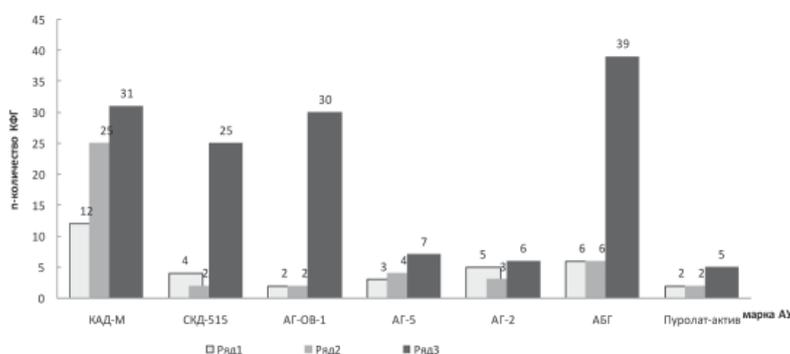
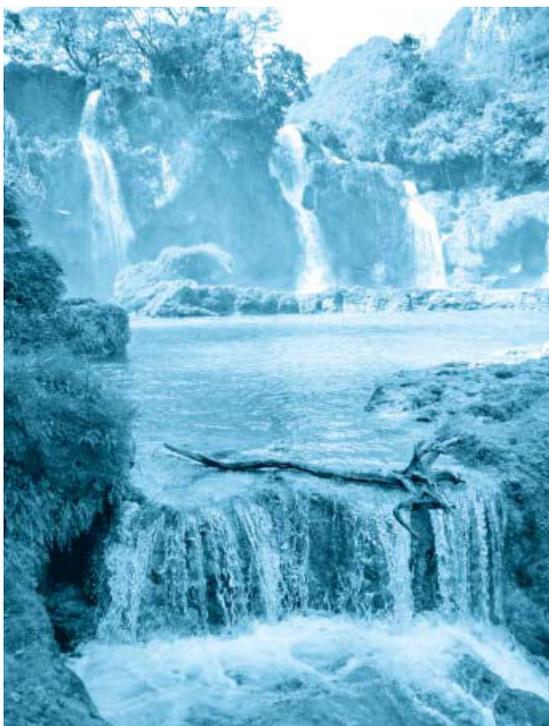


Рис. 1. Количество КФГ кислотного типа на 100 нм² поверхности активных углей.

- 1 ряд – количество карбоксильных групп;
- 2 ряд – количество лактонных групп;
- 3 ряд – количество фенольных групп.



типа, а также отдельных функциональных групп на изучаемых сорбентах зависит от величины площади поверхности ($S_{БЭТ}$, табл. 1). При этом больше всего КФГ кислотного типа приходится на АУ марки КАД-молотый (68), и меньше всего КФГ содержится на поверхности Пуrolат-Актив (9). Наибольшее количество фенольных групп находится на поверхности АУ марки АБГ, у которого, скорее всего, будут сильнее выражены слабокислотные свойства. Количество лактонных, карбоксильных и фенольных групп на образцах углей марок АГ-2, АГ-5 и Пуrolат-Актив незначительно и приблизительно одинаково, несмотря на различие в используемом сырье и способе получения сорбента.

Совокупность полученных результатов (табл. 2 и рис. 1) позволяет предположить, что количество кислотных центров, близость функциональных групп по отношению друг

другу на поверхности АУ может сказаться не только на ионообменных свойствах, но и на протекании адсорбционных процессов.

По количеству КФГ кислотного типа на 100 nm^2 поверхности АУ можно расположить в ряд: КАД-М < АБГ < СКД-515 < АГ-ОВ-1 < АГ-2 = АГ-5 < Пуrolат-Актив.

Заключение

Таким образом, полученные данные по изучаемым сорбентам можно использовать для изучения влияния КФГ как в целом, так и каждой функциональной группы на протекание адсорбционных процессов, в частности при изучении адсорбции органических соединений из воды, а также при выборе сорбента в водоподготовке.

Литература

1. Вартапетян Р.Ш. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах / Р.Ш. Вартапетян, А.М. Полищук // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055-1072.
2. Когановский А.М.. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко и др. Л.: Химия. 1990. 256 с.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
4. Беликов С.Е. Водоподготовка (справочник) М.: Аква-Терм. 2007. 240 с.
5. Юстратов В.П. Исследование структуры и термической устойчивости активных углей после обработки HCl адсорбции капралактамом / В.П. Юстратов, Т.А. Краснова, Т.В. Астракова, В.Ф. Юстратова // Химия и технология воды. 1998. Т. 1. № 1. С. 30-33.
6. Угли активные. Каталог, Черкассы: НИИТЭХИМ 1983, 16 с.

N.A. Samoylova

ACID FUNCTIONAL GROUP DETERMINATION ON CARBON SORBENT SURFACE BY POTENTIOMETER METHOD

Number of oxygen-containing functional groups of industrial carbon surface has been measured by potentiometric titration. It was shown

that the number of groups depends not only on the type of raw material, but also on the specific surface area of analyzed industrial samples.

Key words: acid functional groups, activated carbon

РАСЧЕТ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ в р. Товарная

Рассматривается двумерная модель распространения загрязнений, реализованная для р. Товарная – одной из типичных малых рек (ручьев) г. Калининград.

Построены профили безразмерной концентрации примесей при наличии одного и двух источников у берегов и в середине водотока. Приведены поперечные профили индекса загрязнения сточных вод. Установлено, что достаточная для практически чистой воды (по ИЗВ) перемешиваемость достигается на расстоянии 120 м от источника.



Введение

Река Товарная является одной из типичных малых рек (ручьев) г. Калининград. Протяженность около 4 км, полностью расположена в городской черте. Впадает в р. Преголя, через нее связана с Калининградским заливом и Балтийским морем.

Р. Товарная начинается в болотистых зарослях к югу от городского парка, течет в западном и в северном направлениях по заболоченной низменности мимо товарной железнодорожной станции, пересекает ул. Транспортная и впадает в небольшую затоку судоремонтного предприятия на берегу р. Преголя. Как городская, р. Товарная является приемником сточных вод.

В настоящее время большая часть промышленных предприятий г. Калининград не имеет биологических очистных сооружений и сбрасывает свои сточные воды без очистки или после механических очистных сооружений. Объем годового сброса загрязненных вод в регионе доходит до 150 млн. м³.

Водные объекты области испытывают сильное антропогенное воздействие со стороны промышленных предприятий, жилищно-коммунального хозяйства и от многочисленных сельскохозяйственных объектов.

Качество воды водотоков пока не отвечает нормативным требованиям. Водоохранная обстановка на пограничных с Литвой и Польшей водотоках осложняется по причине превышения фоновых концентраций загрязняющих веществ уже на подходе к границам области и РФ.

Н.Л. Великанов*,

доктор технических наук, профессор кафедры водных ресурсов и водопользования, ФГОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

В.А. Наумов,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водных ресурсов и водопользования ФГОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

Сохраняется очень высокая степень загрязнения р. Преголя, являющейся главной водной артерией г. Калининград. На химический состав воды р. Преголя оказывают большое влияние недостаточно очищенные сточные воды городов Черняховск, Гвардейск и Калининград, а также объектов с территории Польши. В целом преобладает загрязнение реки нефтепродуктами и нестабильными органическими веществами (по БПК), аммонийным азотом. Отмечаются периоды острого кислородного дефицита, включая зимнюю межень, когда в отдельные дни возникают сероводородные зоны.

Из общего водоотведения в поверхностные водоемы области 70 % сточных вод являются загрязненными и 30 % условно чистыми.

Материалы по биологическим показателям загрязненности водных объектов Калининградской области не носят системный характер. Сокращаются работы по проведению гидробиологического мониторинга на контрольных пунктах.

Все большее внимание уделяется только определению концентраций контролируемых вредных веществ и сопоставлению их с ПДК. Такой подход недостаточен для оценки состояния водных экосистем, так как, во-первых, изолированное действие отдельных химических веществ без учета реальной экологической ситуации не отражает истинной картины; во-вторых, в результате взаимо-

* Адрес для корреспонденции: monolit8@yandex.ru

действия многих химических ингредиентов в водной среде происходит образование веществ, которые могут оказаться значительно токсичнее анализируемых исходных соединений; в-третьих, многие загрязняющие вещества находятся вне внимания исследователей из-за трудоемкости или невозможности их определения, особенно если учесть, что ежегодно синтезируются десятки тысяч новых химических соединений.

Опасным является постоянное воздействие загрязняющих веществ в малых дозах (ниже ПДК) на водные объекты. Такое воздействие называют воздействием факторов малой интенсивности [1-3], опасность которого заключается в хроническом характере самого действия, приводящем к накоплению токсических веществ в компонентах среды.

Сейчас только гидробиологический мониторинг дает возможность непосредственно оценить состояние водной экосистемы. Программа такого мониторинга пресноводных экосистем предусматривает наблюдение по всем основным подсистемам: фито-, бактерио-, зоопланктону, зообентосу, бактериобентосу, перифитону. Каждая группа организмов как биологический индикатор состояния экосистемы имеет свои преимущества и недостатки.

Обычно гидробиологический мониторинг включает:

- 1) сапробиологический анализ, что предусматривает определение видового состава сообществ и выделение индикаторных видов;
- 2) определение видового разнообразия;

М.Н. Великанова,
соискатель кафедры
водных ресурсов
и водопользования
ФГОУ ВПО
«Калининградский
государственный
технический
университет»,
системный аналитик
отдела
информационных
технологий ООО
"Продукты питания
комбинат",
г. Калининград

3) количественные показатели сообществ, а также характеристику их функциональных свойств, включающих определение интенсивности продукционных и деструктивных процессов. Последние дают возможность оценить самоочистительную способность воды и уровень устойчивости экосистемы. Водоохранные зоны около рек и озер соблюдаются лишь в отдельных районах области. В этих зонах часто самовольно распахиваются земли под огороды, располагаются фермы, свалки.

Результаты и их обсуждение

Физическая и математическая модели распространения загрязнений в водотоке

Для оценки воздействия промышленных и хозяйственно-бытовых стоков на водную среду необходимо учитывать динамику распространения загрязнений и их трансформацию по водотоку. В общем случае процесс перемешивания является трехмерным, но в большинстве практических задач диффузия в вертикальном направлении происходит значительно быстрее, чем в поперечном и продольном направлениях [1, 2]. Поэтому в данной работе рассматривается двумерная модель распространения загрязнений.

Несомненно, данные о динамике течения реки во времени и пространстве с учетом разнообразных внешних условий существенно влияют на решение рассматриваемой



задачи. В первом приближении можно принять следующие допущения: ширина водотока B много больше глубины H ; средняя скорость воды не менее $0,1$ м/с; выпуск сточных вод – сосредоточенный.

При таких условиях стационарное движение примеси в водотоке описывается следующим дифференциальным уравнением в частных производных [3]:

$$u \frac{\partial C}{\partial x} = D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - kC, \quad (1)$$

где x, y – продольная и поперечная координаты, соответственно; u – продольная скорость воды; C – концентрация загрязняющего вещества; D_y – коэффициент поперечной турбулентной диффузии; k – коэффициент неконсервативности (самоочищения).

По физическому смыслу рассматриваемая задача является параболической. Для математической постановки параболической задачи необходимо задать граничные условия по концентрации C в исходном сечении водотока и вдоль береговых линий вниз по течению. В исходном сечении задаем фоновое значение концентрации C_ϕ во всех точках, кроме точек, примыкающих к источнику загрязнения. Если вдоль береговой линии нет источников загрязнения, то справедливо условие равенства нулю потока примеси по нормали к ней. Так как поток примеси прямо пропорционален градиенту концентрации, это соответствует условию:

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0 \quad \text{при } y = 0 \text{ и при } y = B. \quad (2)$$

Для задания граничного условия в исходном сечении важно знать не только концентрацию вредных примесей в стоке C_{cm} (мг/л), но и расход стоков Q_{cm} (л/с). Тогда массовый расход загрязняющей примеси (мг/с) от данного точечного источника равен

$$G_{cm} = C_{cm} Q_{cm}. \quad (3)$$

Чтобы массовый расход примеси, поступающей в водоток, был равен G_{cm} , концентрация примеси в двух точках, примыкающих к источнику, должна быть

$$C_{0,0} = C_{0,1} = \frac{C_{cm} Q_{cm} + C_\phi Q_1}{Q_{cm} + Q_1}, \quad (4)$$

где Q_1 – расход воды через сектор, примыкающий к берегу.

Дифференциальное уравнение (1) заменялось конечно-разностным по явной схеме [3]. Равенство нулю производной от концентрации по координате y (2), в рамках аппроксимации первого порядка записывается

Ключевые слова:

малая река, распространение загрязнений, вредные вещества, анализ проб стоков

$$C_{i,0} = C_{i,1}; \quad C_{i,Ny} = C_{i,Ny-1}, \quad (5)$$

где N_y – количество интервалов по ширине реки, в расчете принято $N_y = 80$. Формулы (5) означают, что значение концентрации, вычисленное по (1) в предпоследнем узле, записывается без изменения и в последнем. Коэффициент турбулентной диффузии для летнего времени вычисляем в соответствии с [4]

$$D_y = \frac{9,81uH}{37n_{ш}C_{ш}^2}, \quad (6)$$

где $n_{ш}$ – коэффициент шероховатости ложа реки, определяемый по справочным данным; $C_{ш}$ – коэффициент Шези, определяемый при средней глубине реки до 5 м по формуле Н.Н. Павловского

$$C_{ш} = R^{y_{ш}} / n_{ш},$$

$$y_{ш} = 2,5\sqrt{n_{ш}} - 0,13 - 0,75\sqrt{R}(\sqrt{n_{ш}} - 0,1) \quad (7)$$

где R – гидравлический радиус ($R \approx H$).

Неравномерность средних скоростей воды на вертикали поперек реки $u(y)$ учитывалась по рекомендациям, полученным в [5].

Исходные данные для расчета распространения загрязнений в р. Товарная, г. Калининград
По результатам физико-химических анализов проб стоков, сбрасываемых Калининградским морским портом в р. Товарная, вычислим индекс загрязнения сточных вод:

$$ИЗВ_0 = \frac{1}{N} \sum_{f=1}^N \frac{C0_f}{ПДК_f}, \quad (8)$$

где $C0_f$ – концентрация f -й вредной примеси в стоках, которой соответствует $ПДК_f$. Приняты следующие номера: $f = 1$ – азот аммонийный, 2 – азот нитратов, 3 – азот нитритов, 4 – хлориды, 5 – сульфаты, 6 – фосфаты, 7 – нефтепродукты, 8 – БПК_п; $N = 8$.

ПДК (мг/л) по указанным веществам в водоемах рыбохозяйственного значения [6, 7] БПК = {0,4; 9; 0,02; 300; 100; 0,2; 0,05; 3}.

По вектору концентраций (мг/л) в стоках августа 2000 г.:

$$C0 = \{4; 4,3; 0,12; 540; 43; 0,31; 5,2; 4,6\}$$

значение индекса загрязнения вод $ИЗВ_0 = 15,7 > 10$, что по используемой классификации соответствует чрезвычайно грязным водам.

Рассчитаем изменение ИЗВ в водотоке. В рассматриваемом створе в августе 2000 г. средней водности (50 % обеспеченности) расход воды составляет 74 л/с; ширина $B = 5$ м; средняя скорость $0,1$ м/с; расход стоков морского порта $Q_{cm} = 8,12$ л/с.

При сбросе сточных вод или других видах хозяйственной деятельности, влияющих на со-

стояние водных объектов рыбохозяйственного значения, нормативы качества поверхностных вод или их природные состав и свойства (в случае природного превышения этих нормативов) соблюдаются на протяжении всего участка водопользования, начиная с контрольного створа (поперечного сечения водного потока, в котором контролируется качество воды), но не далее чем 500 м от места сброса сточных вод [4]. Поэтому длину расчетного участка водотока принимаем $L = 500$ м. Коэффициент неконсервативности при 20°C $k = 0,1 \text{ сут}^{-1} = 1,16 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [4] достаточно мал, чтобы на рассматриваемом участке L величина концентрации практически не уменьшалась из-за самоочищения реки. Для консервативных примесей удобно рассчитывать безразмерную концентрацию

$$b(x, y) = \frac{C_f(x, y) - C_\phi}{C_f(0, 0) - C_\phi}, \quad (9)$$

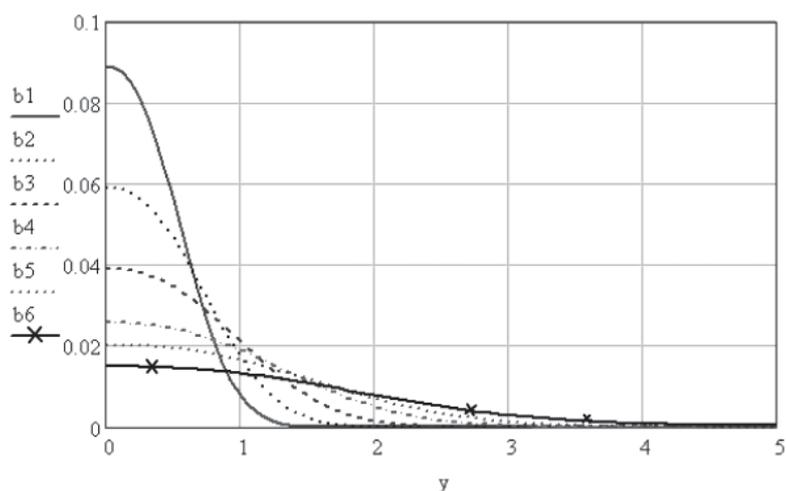


Рис. 1. Поперечные профили безразмерной концентрации примесей (водосброс у берега).

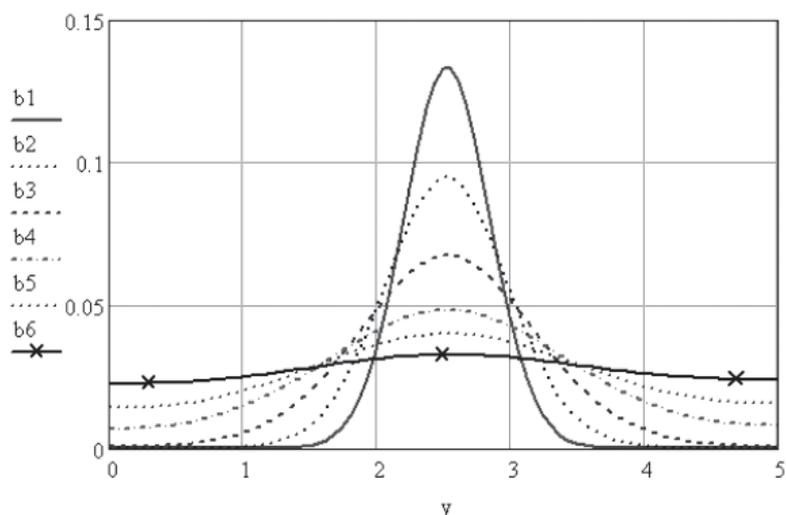


Рис. 2. Поперечные профили безразмерной концентрации примесей (сброс в середине водотока).

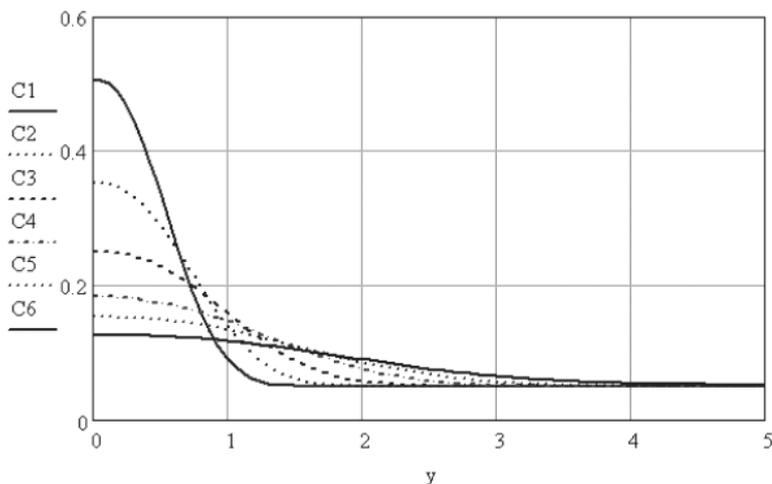


Рис. 3. Поперечные профили концентрации нефтепродуктов, мг/л (водосброс у берега).

которая изменяется для всех загрязняющих веществ одинаково от 0 до 1.

Выберем $n_{ш} = 0,025$; а фоновую концентрацию загрязняющих веществ равной соответствующей ПДК. Тогда фоновое значение ИЗВ = 1.

Результаты расчета распространения загрязнений в р. Товарная, г. Калининград

Графические зависимости, полученные по результатам расчетов, приведены на рис. 1-8. Продольная (вдоль водотока) и поперечная (поперек водотока) координаты x, y представлены в метрах. Поперечные профили на рис. 1-6 изображены на расстояниях от источника вдоль водотока: 1) $x = 25$ м; 2) 50 м; 3) 100 м; 4) 200 м; 5) 300 м; 6) 500 м.

Из рис. 1-5 видно, на расстоянии 500 м обеспечивается хорошее перемешивание. Если источник у берега, то неравномерность составляет примерно 20 %, а если в середине водотока – около 10 %.



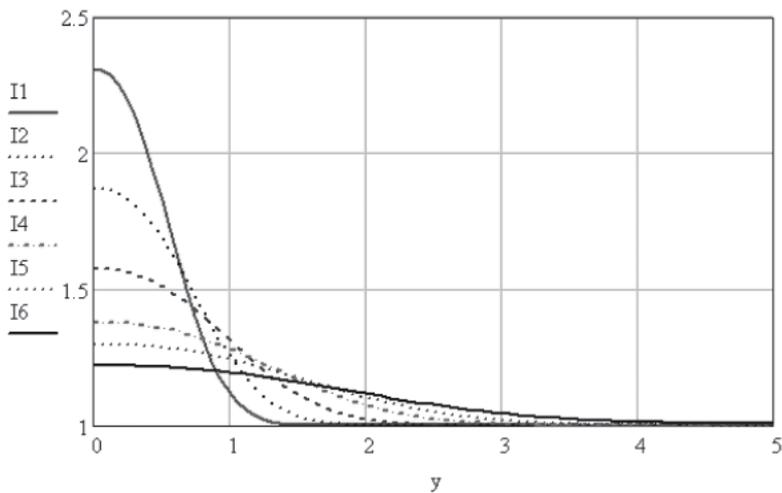


Рис. 4. Поперечные профили ИЗВ (водосброс у берега).

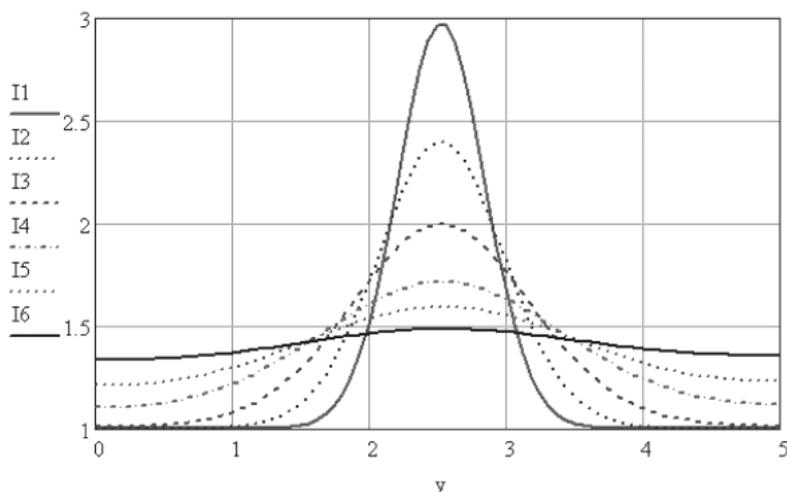


Рис. 5. Поперечные профили ИЗВ (сброс в центре водотока).

Достаточная для практически чистой воды (по ИЗВ) перемешиваемость достигается на расстоянии 120 м от источника (рис. 6, 7).

Для сравнения приведен расчет для случая, когда через 50 м на другом берегу р. Товарная имеется еще один точечный источник загрязнения с аналогичными характеристиками. На рис. 8 показаны результаты такого расчета.

Заключение

В действительности точечный источник загрязнения далеко не один. При проверке, проведенной администрацией г. Калининград в июне 2010 г. [8], зафиксировано 112 выпусков сточных вод в р. Товарная, многие из которых не подвергались очистке. В среднем, на каждые 40 м приходится один источник загрязнения. Загрязненные воды не успевают полностью перемешаться на участке водотока между

двумя источниками. Таким образом, для установления истинной картины загрязнения реки требуется учитывать влияние источников сбросов, расположенных выше по течению.

Литература

1. Наумов В.А. Механика движения неоднородных сред. Учебное пособие. Калининград: Изд-во КГТУ. 2004. 120 с.
2. Григорян С.С. Об эволюции попавшей в реку массы консервативного загрязнения при ее движении по течению // Прикладная математика и механика. 2009. Т. 73, № 6. С. 1036-1046.
3. Дружинин Н.И. Математическое моделирование и прогнозирование загрязнения поверхностных вод суши / Н.И. Дружинин, А.И. Шишкин. Л.: Гидрометеоздат. 1989. 390 с.

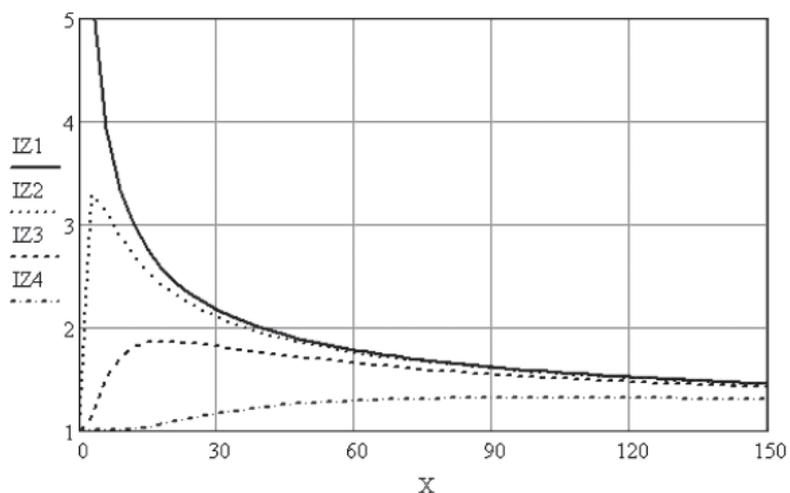


Рис. 6. Изменение ИЗВ вдоль водотока (водосброс у берега) на расстоянии: 1) $y = 0$ (у берега); 2) 0,25 м; 3) 0,5 м; 4) 1 м.

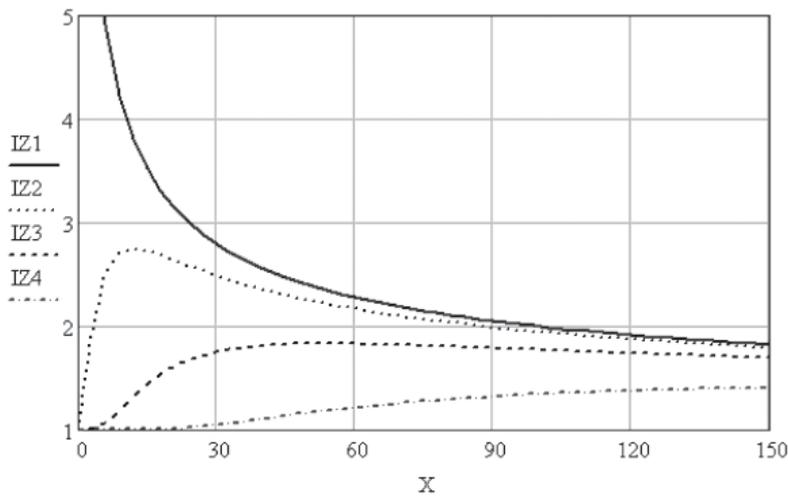


Рис. 7. Изменение ИЗВ вдоль водотока (сброс в середине водотока) на расстоянии: 1) $y = 2,5$ м; 2) $2,75$ м; 3) $3,0$ м; 4) $3,5$ м.

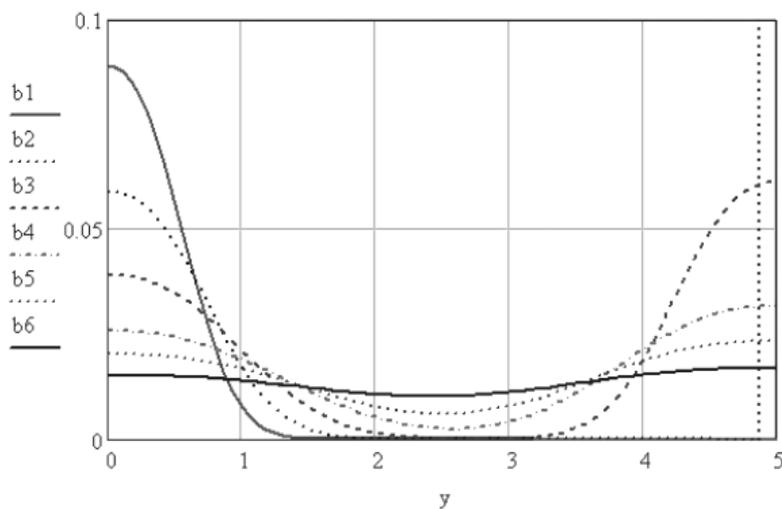


Рис. 8. Профили безразмерной концентрации примеси при наличии двух источников у берегов через 50 м.

4. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей. Министерство природных ресурсов Российской Федерации. Приказ № 333 от 17 декабря 2007 г. Зарегистрирован в Минюсте РФ 21 февраля 2008 г., № 11198.

5. Хон А.В. Саморегуляция в динамике взаимодействия речного потока и русла// Автореферат дис. канд. географ. наук. Томск, 2003. 23 с.

6. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены приказом Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 № 20. Зарегистрирован в Минюсте РФ 09.02.2010, рег. № 16326.

7. Методические указания по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены приказом Федерального агентства по рыболовству от 04.08.2009 № 695. Зарегистрирован в Минюсте РФ 03.09.2009, рег. № 14702.

8. Шаг за шагом к чистоте водоёмов// Эксклав.ru. Калининградский Интернет-портал (Электронный ресурс), 29 июня 2010 г. URL: <http://exclav.ru/sobyitiya/oblast/shag-za-shagom-k-chistote-vodoyomov.html> (дата обращения: 21.08.2010).



N.L.Velikanov, V.A.Naumov, M.N.Velikanova

POLLUTION DISTRIBUTION IN TOVARNAYA RIVER

The two-dimensional model of contamination distribution has been observed. This model has been applied for the Tovarnaya river - the typical small river of Kaliningrad city. Dimensionless impurity

concentration profiles in the presence of one and two pollution sources have been made. Impurity index cross profiles of sewage waters have been presented. Acceptable intermix level is reached on the

distance of 120 m from source of pollution.

Key words: small river, pollution distribution, contaminants, sewage sample analysis

МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ ДОШКОЛЬНЫХ образовательных УЧРЕЖДЕНИЙ

Содержание цинка, меди, свинца и кадмия было определено в пробах питьевой воды, отобранных в дошкольных образовательных учреждениях г. Ярославль и Ярославской области. Выявлено, что в летний период в питьевой воде наблюдается увеличение содержания цинка и меди. Среднегодовые и средне-сезонные концентрации изучаемых тяжелых металлов в питьевой воде не превышают установленных норм ПДК.

Введение

Одним из потенциальных путей поступления тяжелых металлов (ТМ) в организм человека является употребление питьевой воды, поскольку ионы металлов – обязательные компоненты природных вод, используемых в качестве источников питьевого водоснабжения [1-3]. Качество питьевой воды определяется многими факторами: природой водоисточника, региональными особенностями грунтовых вод и минералов, эффективностью обеззараживания, степенью антропогенной нагрузки и др. [3, 4]. ТМ обладают высоким уровнем токсичности и являются одними из приоритетных загрязнителей окружающей среды [1, 3], что доказывает важность и актуальность изучения их содержания как в природной, так и в питьевой воде. Ретроспективный анализ многолетней динамики показателей качества питьевой воды по водопроводным станциям г. Ярославль свидетельствует об ухудшении качества питьевой воды, в том числе по физико-химическим показателям [5]. Некачественная питьевая вода в первую очередь представляют опасность для детей, которые в силу морфофункциональной незрелости отличаются повышенной чувствительностью к недостаточному или избыточному поступлению извне химических элементов (как токсичных, так и эссенциальных) [6].

А.В. Еремейшвили*,

кандидат
биологических наук,
доцент,
декан факультета
биологии и экологии,
Ярославский
государственный
университет
им. П.Г. Демидова

А.Л. Фираго,

аспирантка
факультета
биологии и экологии,
Ярославский
государственный
университет
им. П.Г. Демидова



Целью нашего исследования являлось изучение некоторых особенностей содержания микроэлементов ТМ в питьевой воде, отобранной в дошкольных образовательных учреждениях (ДОУ) г. Ярославль и Ярославской области.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась питьевая вода из разводящей сети централизованного водоснабжения, пробы которой были отобраны в пяти ДОУ г. Ярославль и двух комплексах ДОУ-школа сельской местности Ярославской области (Дмитриевское с.п.). Пробы питьевой воды отбирались во все сезоны года, в период с сентября 2007 г. по март 2010 г.; всего было отобрано и исследовано 165 проб. В течение первого года исследования (сентябрь 2007 – август 2008 гг.) пробы воды отбирались каждый месяц; с сентября 2008 г. – каждые 3 мес. (т.е. один раз в сезон).

* Адрес для корреспонденции: dean@bio.uniyar.ac.ru

Отбор проб питьевой воды и оценку полученных результатов осуществляли согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [7]. Определение содержания цинка, меди, свинца и кадмия в пробах питьевой воды проводили методом инверсионной вольтамперометрии согласно ГОСТ Р 52180-2003 [8].

Статистическая обработка полученных результатов проводилась с использованием методов описательной статистики. Для выявления корреляционных связей между изучаемыми признаками использовали коэффициент корреляции Спирмена.

Результаты и их обсуждение

Данные о сезонной динамике содержания изучаемых ТМ в питьевой воде из ДООУ в течение календарного года представлены в *табл. 1*. При рассмотрении динамики содержания цинка в пробах питьевой воды можно было наблюдать четко выраженный пик в летние месяцы (июль – $0,675 \pm 0,237$ мг/дм³; август – $0,532 \pm 0,204$ мг/дм³). Некоторое увеличение содержания цинка в питьевой воде, согласно нашим данным, наблюдается также в ноябре ($0,308 \pm 0,062$ мг/дм³). Максимальный уровень меди в пробах питьевой воды зарегистрирован также в середине лета (июле), он

Ключевые слова:

питьевая вода,
тяжелые металлы,
ПДК

составил $0,1366 \pm 0,0678$ мг/дм³ (*табл. 1*). Содержание ТМ в питьевой воде напрямую связано с их содержанием в природной воде, и, следовательно, зависит от гидрологического режима природных вод [1]. Высокие концентрации цинка и меди в питьевой воде в летние месяцы являются, по-видимому, результатом гидрологических процессов, происходящих в период летней межени, когда уровень воды в водотоках снижается, а концентрация солей ТМ повышается [1].

Содержание свинца в питьевой воде варьирует в течение всего периода исследования в небольшом диапазоне концентраций (от $0,0002$ до $0,0020$ мг/дм³). Некоторое увеличение концентрации свинца в питьевой воде было отмечено в осенне-зимний период (*табл. 1*). Наибольший уровень кадмия в пробах питьевой воды был зарегистрирован в декабре, он составил $0,0005 \pm 0,0002$ мг/дм³. Необходимо отметить, что данный показатель был обусловлен высокой концентрацией кадмия в пробах ДООУ № 7, что, возможно, являлось следствием точечного загрязнения природной воды в месте водозабора в районе, где располагается исследуемое ДООУ.

Проведенный анализ среднегодового содержания исследуемых ТМ в питьевой воде ДООУ не выявил превышение ПДК (*табл. 1*). Однако среднее содержание цинка в летние

Таблица 1

Временная характеристика содержания тяжелых металлов в питьевой воде ($M \pm m$)

Дата отбора проб	Тяжелые металлы, мг/дм ³			
	Zn	Cu	Pb	Cd
Сентябрь	$0,052 \pm 0,016$	$0,0082 \pm 0,0014$	$0,0020 \pm 0,0005$	0,0000
Октябрь	$0,051 \pm 0,012$	$0,0044 \pm 0,0003$	$0,0007 \pm 0,0000$	$0,0000^1$
Ноябрь	$0,308 \pm 0,062$	$0,0140 \pm 0,0029$	$0,0017 \pm 0,0003$	0,0000
Декабрь	$0,020 \pm 0,003$	$0,0095 \pm 0,0018$	$0,0011 \pm 0,0002$	$0,0005 \pm 0,0002$
Январь	$0,007 \pm 0,002$	$0,0038 \pm 0,0003$	$0,0002 \pm 0,0001$	$0,0000^1$
Февраль	$0,123 \pm 0,049$	$0,0035 \pm 0,0003$	$0,0000^1$	$0,0000^1$
Март	$0,023 \pm 0,007$	$0,0195 \pm 0,0089$	$0,0008 \pm 0,0004$	0,0000
Апрель	$0,150 \pm 0,053$	$0,0032 \pm 0,0005$	$0,0000^1$	$0,0000^1$
Май	$0,065 \pm 0,028$	$0,0095 \pm 0,0023$	0,0000	$0,0000^1$
Июнь	$0,041 \pm 0,016$	$0,0047 \pm 0,0010$	$0,0008 \pm 0,0002$	$0,0000^1$
Июль	$0,675 \pm 0,237$	$0,1366 \pm 0,0678$	$0,0012 \pm 0,0003$	$0,0000^1$
Август	$0,532 \pm 0,204$	$0,0093 \pm 0,0014$	$0,0006 \pm 0,0001$	$0,0000^1$
Осень	$0,172 \pm 0,039$	$0,0108 \pm 0,0020$	$0,0013 \pm 0,0002$	0,0000
Зима	$0,047 \pm 0,021$	$0,0057 \pm 0,0010$	$0,0004 \pm 0,0001$	$0,0002 \pm 0,0001$
Весна	$0,092 \pm 0,029$	$0,0107 \pm 0,0033$	$0,0003 \pm 0,0002$	0,0000
Лето	$0,442 \pm 0,138$	$0,0588 \pm 0,0289$	$0,0009 \pm 0,0001$	$0,0000^1$
среднегодовая ($M \pm m$)	$0,176 \pm 0,055$	$0,0182 \pm 0,0095$	$0,0008 \pm 0,0001$	$0,0001 \pm 0,0000$
среднегодовая (min-max)	0,000-4,194	0,0003-1,2878	0,0000-0,0099	0,0000-0,0023
ПДК	5,000	1,0000	0,0300	0,0010

Примечание: 1 – не обнаружен.



месяцы (июль, август) находилось на уровне 0,1 ПДК, а максимальное значение, отмеченное для данного элемента, составило (летом) 4,194 мг/дм³, что равняется 0,8 ПДК. Максимальная концентрация меди в пробах питьевой воды была отмечена также летом и составила 1,2878 мг/дм³ (1,3 ПДК). Среднее содержание свинца в питьевой воде исследуемых ДОО в различные сезоны года не превышало ПДК, но наибольшие абсолютные концентрации этого элемента, отмеченные в каждый из периодов, составляли значительные величины, равные: зимой 0,1 ПДК, весной и осенью – 0,3 ПДК. Кадмий в пробах питьевой воды во все сроки исследования был обнаружен в следовых количествах, за исключением зимнего периода, когда в пробах воды ДОО № 7 (табл. 2) был выявлен уровень кадмия, в 3,8 раза превышающий ПДК (0,0038 мг/дм³).

Таким образом, обнаруживается временная динамика в содержании исследуемых ТМ в питьевой воде. Этот факт необходимо учитывать при расчете уровня загрязнения питьевой воды ТМ с последующей оценкой негативного влияния загрязнения на организм человека.

При анализе данных, представленных в табл. 2, можно отметить, что содержание ТМ значительно варьирует в питьевой воде исследуемых ДОО.

В ДОО № 6 и № 7 (Дмитриевское с.п. Ярославской обл.), в которые вода по системе централизованного водоснабжения поступает из местных скважин, было отмечено



сходство уровней содержания ТМ в питьевой воде, что, возможно, является следствием единого геохимического фона почвообразующих пород на данной территории, формирующего химический состав питьевой воды. ДОО г. Ярославль (№№ 1-5) относятся к одному водозабору – Северной водопроводной станции МУП «Ярославльводоканал», а содержание изучаемых элементов в питьевой воде, в зависимости от точки отбора пробы, варьирует в большом диапазоне концентраций (табл. 2). По-видимому, вода, поступающая с водоочистных сооружений, в разной мере загрязняется ТМ, что обуслов-

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в питьевой воде исследуемых ДОО

ДОО	Тяжелые металлы, мг/дм ³			
	Zn	Cu	Pb	Cd
№1 (M±m)	0,025±0,007	0,0042±0,0005	0,0002±0,0000	0,0000 ¹
min-max	0,0000-0,165	0,0001-0,0227	0,0000-0,0017	–
№2 (M±m)	0,392±0,093	0,0493±0,0276	0,0010±0,0002	0,0000 ¹
min-max	0,007-2,227	0,0011-1,2878	0,0000-0,0039	–
№3 (M±m)	0,100±0,018	0,0150±0,0031	0,0013±0,0001	0,0000
min-max	0,013-0,424	0,0012-0,1013	0,0005-0,0037	0,0000-0,0001
№4 (M±m)	0,435±0,144	0,0164±0,0043	0,0019±0,0003	0,0000
min-max	0,0000-4,194	0,0005-0,2046	0,0000-0,0085	0,0000-0,0002
№5 (M±m)	0,480±0,069	0,0069±0,0003	0,0002±0,0000	0,0002±0,0000
min-max	0,011-0,619	0,0012-0,0391	0,0000-0,0029	0,0000-0,0002
№6 (M±m)	0,033±0,007	0,0074±0,0012	0,0004±0,0001	0,0000
min-max	0,0000-0,233	0,0007-0,0333	0,0000-0,0022	0,0000-0,0003
№7 (M±m)	0,041±0,008	0,0099±0,0023	0,0010±0,0002	0,0008±0,0003
min-max	0,016-0,119	0,0017-0,0329	0,0000-0,0024	0,0000-0,0038
ПДК	5,000	1,0000	0,0300	0,0010

Примечание: 1 – не обнаружен.

лено неодинаковым состоянием водоразводящих сетей в системе водоснабжения.

Дополнительно нами было определено содержание изучаемых ТМ в биосубстратах (волосы, ногти) детей (от 1 до 3 лет, 187 человек), посещающих исследуемые ДОО, с целью оценки влияния химического состава питьевой воды на формирование их микроэлементного статуса.

Проведенный корреляционный анализ между содержанием ТМ в пробах питьевой воды и в биосубстратах детей не обнаружил достоверных положительных корреляционных связей. Однако выявляемые в пробах питьевой воды в различные сроки исследования высокие уровни ТМ могут оказывать влияние на микроэлементный статус детей.

Заключение

Согласно полученным данным среднегодовое содержание цинка, меди, свинца и кадмия в пробах питьевой воды в целом не превышало ПДК, однако в некоторые сезоны года их концентрация в питьевой воде имела тенденцию к увеличению.

Высокие концентрации изучаемых ТМ в пробах питьевой воды, зарегистрированные в отдельных ДОО, могут являться дополнительной микроэлементной нагрузкой для детей. В условиях экологического неблагополучия избыточное поступление в организм ТМ может способствовать развитию эколого-зависимых заболеваний, связанных с дисмикроэлементозами [2-5].

Литература

1. Шаршенова А.А. Оценка содержания тяжелых металлов в водотоках и питьевой воде юга Иссык-кульской области / А.А. Шаршенова, А.Ж. Султашев, Т.М. Скуратова // Гигиена и санитария. 2005. № 2. С. 13-14.
2. Мудрый И.В. О влиянии минерального состава питьевой воды на здоровье населения // Гигиена и санитария. 1999. № 1. С. 15-18.
3. Терентьева А.Л. Особенности химического состава питьевой воды в Петрозаводске / А.Л. Терентьева, Н.В. Лунина, Н.В. Доршакова // Гигиена и санитария. 2005. № 3. С. 53-54.
4. Фетисова Г.К. Роль минерального состава питьевой воды в формировании неинфекционной патологии населения // Гигиена и санитария. 2004. № 1. С. 20-22.
5. Веселова А.К. Влияние качества питьевой воды на заболеваемость населения Ярославля / А.К. Веселова, Т.М. Глазкова, Л.К. Меркулова, Г.П. Федотова // Гигиена и санитария. 1999. № 4. С. 11-14.
6. Корчина Т.Я. Содержание тяжелых металлов в волосах детей севера Тюменской области // Гигиена и санитария. 2007. №4. С. 27-29.
7. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Изд-во стандартов, 2001. 72 с.
8. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. 20 с.



A.B. Ereneyshvili, A.L. Firago

HEAVY METAL CONTENT IN DRINKING WATER IN PRE-SCHOOL EDUCATIONAL INSTITUTIONS

Zinc, copper, lead and cadmium content were measured in drinking water samples, which were collected in kindergartens from Yaroslavl city in Yaroslavl region. A tendency of zinc and copper increasing during summer

season has been outlined. Annual and seasonal average concentrations of investigated heavy metals in drinking water were less than MPC for these metals.

Key words: drinking water, heavy metals, maximum permissible concentration (MPC)

ДООЧИСТКА нефтесодержащих ПРОМЫШЛЕННЫХ стоков ЛОКОМОТИВНЫХ ДЕПО МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ

Приведена комбинированная схема доочистки промышленных стоков локомотивного депо. На предварительной стадии проходит очистка адсорбционным методом от нефтепродуктов, на заключительной стадии применяется озонирование озono-воздушной смесью, что позволяет достичь требуемого эффекта по остаточной концентрации нефтепродуктов.

Введение

Из многочисленных примесей, присутствующих в промышленных сточных водах, особенно в промстоках транспорта (автомобильного, железнодорожного, водного, воздушного), наибольшую угрозу для окружающей среды представляют нефтепродукты, обладающие высоким классом опасности (II) согласно Федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО).

Борьба с нефтепродуктами, входящими в промсточные воды ведется давно и при этом применяются различные технические и технологические методы в зависимости от отрасли промышленности, концентрации нефтепродуктов и требуемых условий по окончательной концентрации нефтепродуктов после очистки.

На сегодняшний день известны гравитационные методы очистки [1, 2], адсорбционные [3, 4], электрофлотационные [5] и др.

Ранее были показаны возможные пути доочистки нефтесодержащих промстоков в условиях локомотивного депо [6]. Однако их применение не позволяет достичь очистки от нефтепродуктов до нужных концентраций. И только использование озонирования позволяет достичь должного эффекта при выполнении прочих условий (энергоёмкость, низкая температура и т. д.).

Одним из эффективных и реальных путей достижения концентрации нефтепродуктов

М.Э. Буговский*,

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



на выходе после всех стадий очистки является метод озонирования. Озон известен как сильнейшее дезинфицирующее и окисляющее средство, в процессе производства которого не образуется никаких побочных продуктов, кроме кислорода, что обеспечивает технологии озонирования экономичность и экологичность. По своим окислительным возможностям озон стоит за фтором, гидроксильным радикалом и атомарным кислородом, опережая такие широко известные вещества, как хлор и перекись водорода. Озонирование обладает рядом преимуществ перед другими методами обработки воды, одним из которых является его универсальность. Механизм воздействия озона на загрязнения природных и сточных вод идентичен – это молекулярное окисление и атака активными радикалами. Правильно подобранные для каждого случая дозы озона позволяют удалить из воды фенолы, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), сернистые соединения, сероводород.

* Адрес для корреспонденции: butovm@mail.ru

Результаты и их обсуждение

В условиях Рубцовского локомотивного депо в отделении флотации была смонтирована установка получения озонозодной смеси и проведена обработка этой смесью нефтесодержащих промстоков (рис. 1).

Существующая система отделения флотации была снабжена устройствами озонирования сжатого воздуха, что обуславливает разложение малых концентраций нефтепродуктов на CO_2 и H_2O . Кроме того, ионизация кислородосодержащих молекул сжатого воздуха способствует большей адгезии микрочастиц нефтепродуктов и ПАВ к мельчайшим пузырькам сжатого воздуха и их всплыванию. Во флотационной машине ЦНИИ-5 размещены специальные резиновые аэраторы для барботирования воды сжатым воздухом, содержащим озон. Озон вырабатывается озонатором воздуха (1), который крепится на корпусе флотатора (2). Барботирование воздухом приводит к интенсивной флотации органических примесей. Озон, содержащийся в воздухе, окисляет органические примеси до менее токсичных, некоторые из них разлагаются до CO и H_2O .

Далее вода насосом подается в вихревые устройства, размещенные в аппарате насыщения кислородом нефтесодержащих промстоков (2). Для этого компрессором чистый воздух нагнетается в систему вихревых модулей, причем туда же подается и очищаемая вода. Воздух при этом облучается ультрафиолетовыми облучателями, которые позволяют ионизировать кислород чистого воздуха и превращать его в озон. Этот процесс приводит к интенсивному массообмену и окислению нефтепродуктов в сточной воде. Кроме того, происходит интенсивная принудительная дегазация и одновременное растворение кислорода в воде. Обработанный воздух из аппарата (2) выбрасывается в воздух. Вода, насыщенная кислородом с предварительно окисленными нефтепродук-

Ключевые слова:

нефтепродукты,
промышленные
сточные воды,
озоно-воздушная
смесь,
адсорбция

тами, поступает в два накопительных бака с механо-сорбционными углепластиковыми фильтрами, проходя при этом через кассету с фильтром, которая содержит синтетическое волокно и углепластик. Синтетическое волокно благодаря своей сетчатой структуре задерживает тяжелые нефтепродукты и ПАВ. Углепластик рассчитан на очистку воды от нефтепродуктов и ПАВ, растворенных в воде. На первой ступени очистки наблюдалось снижение концентрации нефтепродуктов от 50–100 мг/л до 2–5 мг/л. После этого вода поступает на вторую ступень очистки, где происходит доокисление озонем и доочистка на фильтрах. После очистки на кассете вода подается в трубы на слив. В этих двух трубах содержатся кассеты с керамзитовыми фильтрами по 5 штук (3-я ступень очистки). Между керамзитовыми фильтрами проложен углепластик. Вследствие развитой поверхности происходит адсорбция растворенных в воде углеводов. Этому способствует и то, что керамзитовые фильтры выполнены с заданными свойствами на улавливание и нейтрализацию углеводов из промстоков. Далее вода идет на слив. Очистка на второй ступени происходит до концентрации 0,3–0,5 мг/л нефтепродуктов.

Регенерация фильтров происходит следующим образом.

Кассета с фильтром вынимается из флотатора и разбирается. Капроновая сетка и синтетическое волокно промываются горячей водой (80–90 °С) противотоком. Углепластик промывается горячей водой или паром противотоком. Время промывки 15–20 мин. Затем кассета собирается и вновь эксплуатируется.

Кассета с керамзитовым фильтром хорошо очищается горячей водой с температурой 100 °С или паром противотоком. Разборка кассеты при этом необязательна. Время промывки 15–20 мин.

Система очистки при этом эксплуатируется только комплектно. Если пользоваться отде-



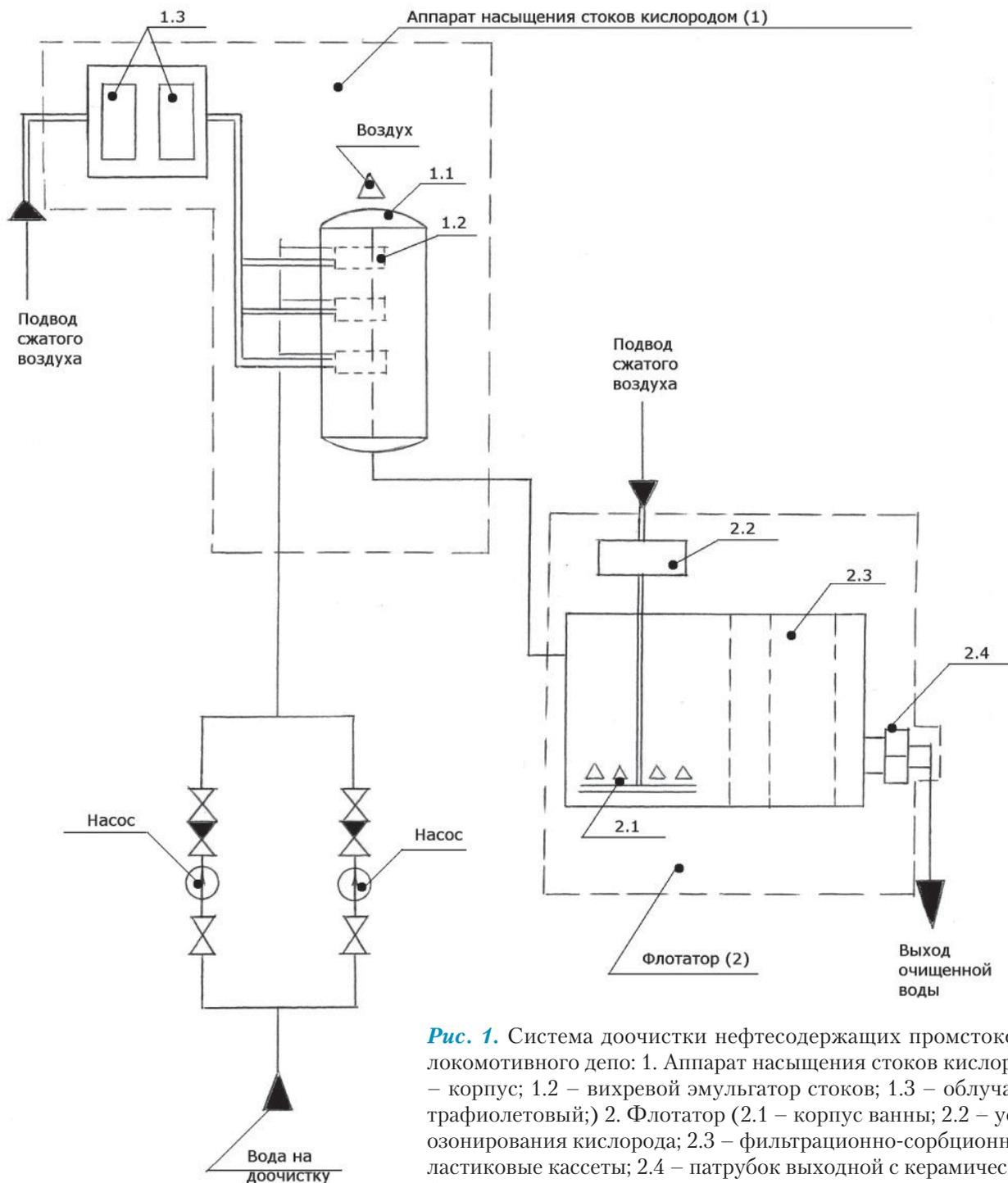


Рис. 1. Система доочистки нефтесодержащих промстоков и ПАВ локомотивного депо: 1. Аппарат насыщения стоков кислородом (1.1 – корпус; 1.2 – вихревой эмульгатор стоков; 1.3 – облучатель ультрафиолетовый); 2. Флотатор (2.1 – корпус ванны; 2.2 – устройство озонирования кислорода; 2.3 – фильтрационно-сорбционные углепластиковые кассеты; 2.4 – патрубок выходной с керамическими сорбционными регенерирующими фильтрами.).



льными компонентами системы, то можно ожидать, что:

• при использовании только кассеты с фильтром, при отключении барботажа во флотаторе будет происходить зашламливание фильтра и его последующая очистка и регенерация будет осложнена;

• при использовании только кассеты с керамзитовым фильтром также будет происходить зашламливание и возникнут трудности с дальнейшей регенерацией фильтра.

Заключение

Показано, что озонирование является эффективным методом доочистки нефтесодержащих промышленных стоков и позволяет получить требуемые остаточные концентрации нефтепродуктов для сброса сточных вод в систему городской канализации. Применение вышеуказанной комбинированной схемы очистки позволило достичь требуемого эффекта при очистке нефтесодержащих промышленных стоков.

Литература

1. Адельшин А.Б. Осветление сточных вод с применением напорных гидроциклонов / А.Б. Адельшин, И.Н. Иванов // Нефтепромысловое дело, 1976. № 8.
2. Карелин Я.А. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Я.А. Карелин, И.А. Попова, И.А. Евсева, О.Я. Евсева. М.: Стройиздат 1982. с. 184
3. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983. с. 263

4. Роев Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г.А. Роев, В.А. Юфин. М.: Недра, 1987. 224 с.
5. Матвеева Е.В. Разработка электрофлотационной очистки сточных вод транспортных предприятий от нефтепродуктов. Дисс. канд. техн. наук. М.: 2006.
6. Бутовский М.Э. Глубокая очистка нефтесодержащих промстоков / М.Э. Бутовский, В.В. Дзубо, А.Я. Нечунаев // Железнодорожный транспорт. 1996. № 5. С. 50–52.
7. Каштанов С.А. Массопередача в системе озонородоносная смесь – водный раствор / С.А. Каштанов, А.М. Степанов // ЖПХ. 1983. № 4. С. 786–790.
8. Шаболдо П.И. Использование озона в процессах глубокой очистки природных и сточных вод / П.И. Шаболдо, А.Ф. Самарин, Л.Н. Зинчук, В.А. Проскуряков // ЖПХ. 1984. № 6. С. 1287–1290.
9. Зубарев С.В. Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств / С.В. Зубарев, Е.В. Кузнецова, Ю.С. Берзун, Э.В. Рубинская. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1987. С.64–85
10. Галуткина К.А. Немченко А.Г. Использование метода химического окисления в процессе очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Тематический обзор / К.А. Галуткина, А.Г. Немченко, Э.В. Рубинская и др. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1979. С. 76–98.
11. Разумовский С.Д. Озон и его реакция с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Зайков. М.: Химия, 1978. с. 325



M.E. Butovskiy

LOCOMOTIVE FACILITY WASTEWATERS: POST-TREATMENT BY OZONATION

Combined scheme of locomotive facility wastewater purification has been presented. Wastewater pre-treatment consists of oil adsorption,

post treatment stage applies ozonation by ozone-air mixture, this leads to wanted residual concentration of petroleum products.

Key words: oil, industrial wastewaters, ozone-air mixture, adsorption