

Название журнала	ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2011	Том		Номер выпуска	9



	Название статьи	Страницы	Цит.
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ			
	АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОЗЕРО СРЕДНИЙ КАБАН Г. КАЗАНЬ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ОПТИМИЗАЦИИ ЕГО СОСТОЯНИЯ Мингазова Н.М., Никитин А.В., Унковская Е.Н., Павлова Л.Р., Набеева Э.Г.	3-8	0
	ДИНАМИКА ПРИТОКА РАСТВОРЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА НА УСТЬЕВУЮ ОБЛАСТЬ Р. КУБАНЬ Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С., Кондакова М.Ю.	9-16	3
	СОВРЕМЕННОЕ ЭКОЛОГО-ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ПРЕДЕЛАХ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ Завальцева О.А., Коновалова Л.В., Светухин В.В.	17-22	2
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ			
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОБОРНОЙ КИСЛОТЫ В МИНЕРАЛЬНЫХ ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ Сидорина Н.Г., Колпакова Н.А.	23-26	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД			
	ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОДАВЛЕННОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД Батоева А.А., Асеев Д.Г., Сизых М.Р., Хандархаева М.С.	27-31	2
	ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ РЕАКТИВОМ ФЕНТОНА И АНОЛИТОМ Кручинина Н.Е., Шалбак Аммар Ш.А., Иванцова Н.А., Тимашева Н.А., Габленко М.В.	32-38	2
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ			
	РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОКОВ ОТ МЕДИ (II) Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.	39-45	1
ГИДРОБИОЛОГИЯ			
	СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗООПЛАНКТОНА И МАКРОЗООБЕНТОСА НИЗОВИЙ Р. ПЕЧОРА (НЕНЕЦКИЙ АО) Черевичко А.В., Мельник М.М., Прокин А.А., Глотов А.С.	53-59	1
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ			
	ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩИХ ГЛИН БЕЛГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ В СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Воловичева Н.А., Везенцев А.И., Королькова С.В., Пономарева Н.Ф.	60-66	4
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ			
	ВЛИЯНИЕ 4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДА НА ВЫСОТУ ПИКА КАДМИЯ ПРИ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ Казак Т.А., Кирияк Л.Г., Ревенко М.Д., Повар И.Г.	67-71	1
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ			
	ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА СТЕНКИ РЕАКТОРА НА КИНЕТИКУ РАСПАДА ОЗОНА В ВОДЕ Тарасов В.В., Вьонг Тхи Лан Ань	72-80	0
SHORT COMMUNICATIONS			
	АНАЛИЗ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СНЕГЕ Г. ВЛАДИВОСТОК Голохваст К.С., Христофорова Н.К., Кику П.Ф., Паничев А.М., Автомонов Е.Г., Никифоров П.А., Гульков А.Н.	81-85	5
	ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОЙ ВОДЫ НА ДИНАМИКУ ВЫВЕДЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ ИЗ ОБЯЗАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ЛИЧИНКИ XENOPUS LAEVIS	86-91	1

	<i>Бурдейная Т.Н., Поплинская В.А., Чернопятко А.С., Григорян Э.Н.</i>		
	ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОГЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СИСТЕМ ВОДОСНАБЖЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ <i>Труфакина Л.М.</i>	92-97	0
	ВЛИЯНИЕ КОЛОНИЙ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПТИЦ НА ЗООПЛАНКТОН ЛИТОРАЛИ ОЗЕР РАЗНОЙ ПЛОЩАДИ <i>Кулаков Д.В., Иванчев В.П., Крылов А.В.</i>	98-101	0

АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ на озеро Средний Кабан г. Казань и предложения по оптимизации ЕГО СОСТОЯНИЯ

Работа посвящена изучению современного состояния озера Средний Кабан (г. Казань). Озеро долгое время испытывало влияние сточных вод предприятий и городских ливневых сточных вод. Состояние воды в водоёме оценивается как «неудовлетворительное». В связи с этим требуется разработка мероприятий по оптимизации состояния озера для спортивно-оздоровительных целей. В статье приведены материалы по изучению гидрохимического режима, воздействия сточных вод на гидрофизические показатели и гидрохимический режим водоёма, предложены рекомендации по оптимизации состояния водоёма.

соревнований и учебно-тренировочного процесса по академической гребле. В связи с этим акватория озера была выбрана для размещения Центра гребных видов спорта для соревнований XXVII Летней Всемирной Универсиады 2013 г. Однако в настоящее время осуществлению проекта Центра гребных видов спорта препятствует высокая степень загрязнённости воды и донных отложений озера. В связи с этим актуальным является выявление и анализ источников антропогенного воздействия на озеро, изучение возможностей снижения загрязнённости поступающих сточных вод.

Введение

Урбанизированные территории характеризуются интенсивным воздействием на окружающую среду, приводящим к нарушению экологического равновесия региона. Одним из элементов природной системы урботерриторий, испытывающих наибольший антропогенный пресс, являются поверхностные водные объекты. Сильное антропогенное воздействие приводит к ухудшению качества водной среды и экологического состояния, к нарушению структурно-функциональной организации водных экосистем, снижению водохозяйственной, рыбохозяйственной и рекреационной ценности водоемов. Эффективность решения задач рационального природопользования урбанизированных территорий во многом зависит от полноты и достоверности используемой для этих целей информации о состоянии водных объектов.

Озеро Средний Кабан (оз.Ср. Кабан) расположено в Приволжском районе г. Казань (рис.1). Морфометрические параметры оз. Ср. Кабан (площадь 129 га, длина 3,3 км, средняя глубина 7,9 м) соответствуют требованиям, предъявляемым к проведению

Н.М. Мингазова*,
доктор биологических наук, профессор, заведующая лабораторией оптимизации водных экосистем факультета географии и экологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет

А.В. Никитин,
аспирант, факультет географии и экологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Результаты и их обсуждение

Физико-географическая и гидрологическая характеристика

Оз. Ср. Кабан – самый крупный водоем системы озёр Кабан, расположен к югу от оз. Нижний Кабан. Озерная система Кабан состоит из трех водоемов – Нижний, Средний, Верхний Кабан и двух протоков – Ботанический и Булак. Оз. Нижний [1] и Ср. Кабан соединяются между собой протоком Ботанический. Происхождение озер системы Кабан – старично-карстовое или эрозионно-карстовое, их следует относить к древним старицам р. Волга. Ориентировочный возраст озерной системы Кабан – 10–40 тыс. лет. Береговая линия оз. Ср. Кабан извилистая и образует по западному берегу два залива (рис.1). Северо-восточный берег озера пологий, юго-западный – крутой, местами обрывистый, на нем расположено большинство промышленных предприятий и жилых застроек. От Чертова угла в сторону оз. Верх-

* Адрес для корреспонденции: nmingas@mail.ru

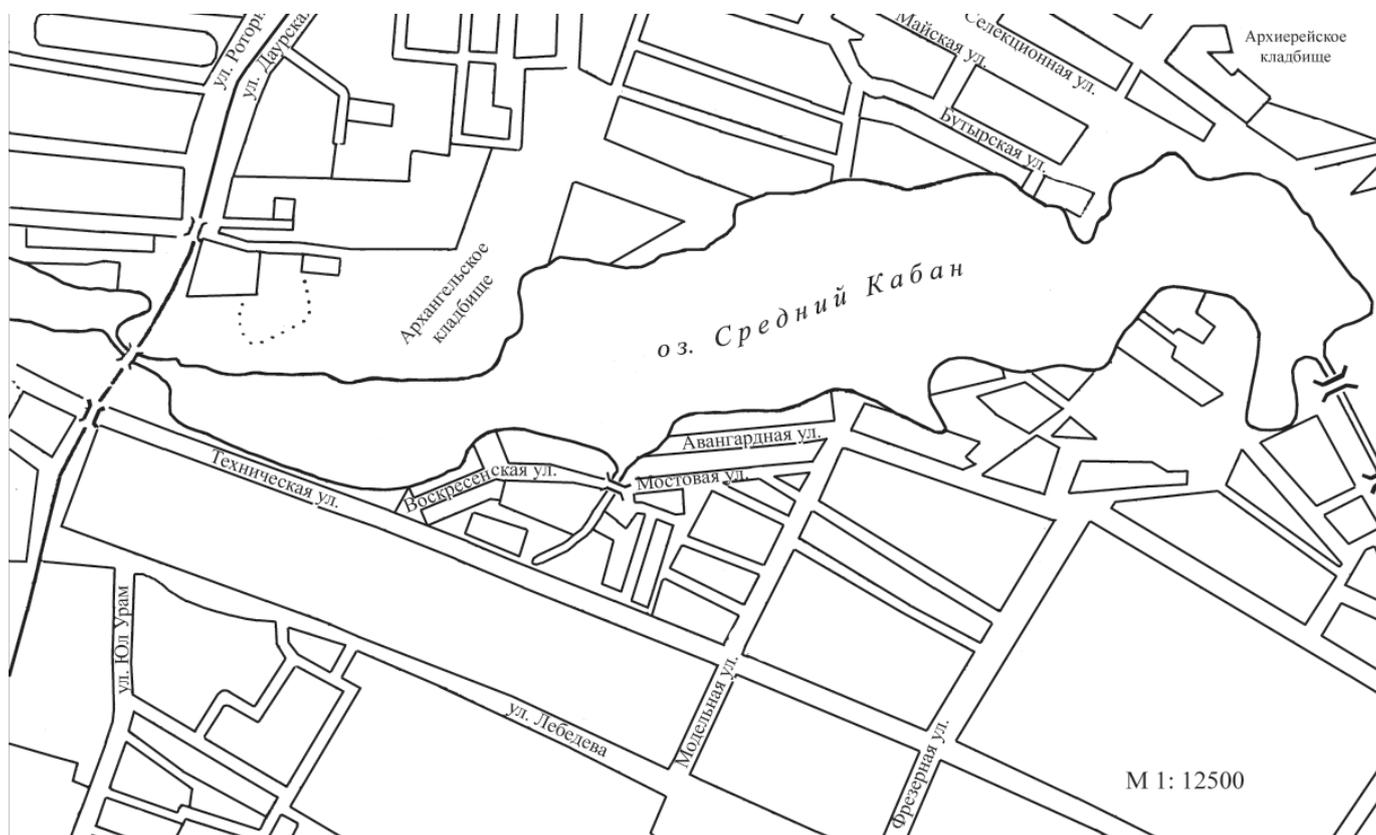


Рис. 1. Карта-схема расположения оз. Средний Кабан.

ний Кабан и Куйбышевского водохранилища отходит дрена (длина более 2 км, ширина 10 м, глубина до 1,5 м), по которой отводится избыток воды (ежегодно откачивается до 23 млн. м³). Озеро Ср. Кабан относится к частично зарегулированным водоемам, уровень его держится на отметке 51,5 м абс. выс. Основные морфометрические характеристики оз. Ср. Кабан приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные морфометрические характеристики озера Средний Кабан (Экологический паспорт озера Средний Кабан, 2007 г.)

Характеристика	Значение
Координаты центра озера	55° 45' 04" с.ш./ 49° 08' 44" в.д.
Высота над уровнем моря, м. абс.	47 (51)
Площадь сохранившегося водосбора, га	66,1
Площадь озера, га	129 (112-142 по литер. данным)
Длина, м	3300
Ширина, м (средняя/максимальная)	429/622
Глубина, м (средняя/максимальная)	7,9/22,8
Объем воды, тыс. м ³	11156,2

Характеристика антропогенного воздействия

Антропогенное воздействие на оз. Ср. Кабан связано с развитием Южной промышленной зоны (ЮПЗ) г. Казань. История загрязнения водоема началась в XIX в., когда сточные воды, поступающие от предприятий в оз. Нижний Кабан, стали загрязнять воду соседнего озера. До XVIII в. воды оз. Ср. Кабан были гидрокарбонатно-кальциевыми, мягкими и маломинерализованными. По исследованиям известных химиков (Бутлеров, Якобий, 1866, цит.: [2]) они были пригодны для питьевых целей. Оз. Ср. Кабан долгое время использовалось жителями исключительно для рекреационных целей (сады, прогулки на пароме, купание) [2].

С 1928 г. началось активное развитие ЮПЗ со строительством крупных промышленных предприятий на западном берегу оз. Ср. Кабан. С 1930 г. водоем стал выполнять функцию водоема-охладителя вновь построенной ТЭЦ-1. На восточном берегу озера (современное место строительства Центра гребных видов спорта) до 1970 г. складировались отходы ТЭЦ-1 (золоотвал). Строительство железнодорожной насыпи в 1928 г. значительно ухудшило водообмен с оз. Нижний Кабан. До начала 1990-х годов в оз. Ср. Кабан поступали хозяйственно-фекальные сточные воды, воды ливневой канализации, промышленные сточные воды, в том числе с химкомбината им. М. Вахитова,

ТЭЦ-1, заводов СК им. Кирова, РТИ, «Искож», «Теплоконтроль» и др.

Длительное промышленное загрязнение озер привело к резкому ухудшению качества вод озер Нижний и Ср. Кабан. В 1980 г. система озёр Кабан была признана «предельно грязными» водоемами (массовые заморы рыб на обоих озерах, дефицит кислорода, заражение вод сероводородом, превышения ПДК в 10-100 раз по ряду веществ). Начиная с 1981 г. для озер Нижний и Ср. Кабан проводились специальные оздоровительные мероприятия, разработанные «Казгражданпроектом» совместно с КГУ и другими организациями. В 1981 г. была создана временная двусторонняя проточность путем откачки воды через проток Булак и дрена. В соответствии с проектом большая часть промышленных сточных вод была отведена на городские очистные сооружения. В 1987-1990 гг. в западной части оз. Ср. Кабан проводилось изъятие загрязненных донных отложений. В результате реализации проекта оздоровления значительно улучшилось состояние оз. Нижний Кабан и частично улучшилось качество воды и экологическое состояние оз. Ср. Кабан.

В настоящее время в оз. Ср. Кабан поступают условно чистые сточные и промышленно-ливневые сточные воды ТЭЦ-1, ОАО «Завод синтетического каучука» и сточные воды ливневой канализации (около 20 выпусков). Озеро является приёмником ливневых сточных вод микрорайонов Горки-1, Горки-2, Танкодрома, части Советского района и ЮПЗ г. Казань. В прибрежной зоне имеются свалки бытового и строительного мусора.

Воздействие сточных вод на гидрофизические показатели и гидрохимический режим водоёма
Антропогенное воздействие на оз. Ср. Кабан имеет последствиями термальное и химическое загрязнение вод и донных отложений. Так, минимальная и максимальная температуры воды на поверхности озера фиксировалась в среднем на 1,5 °С выше, чем в озерах Нижний и Верхний Кабан; в данном озере отмечался наибольший по величине слой металимниона. Прозрачность воды по Секки в оз. Ср. Кабан изменялась по сезонам и годам (2005-2009 гг.) от 0,6 до 1,5 м, в среднем составляла невысокие значения (0,67 м), цвет воды характеризовался как зеленоватый или зеленовато-коричневатый.

По данным исследований лаборатории оптимизации водных экосистем КГУ за 2002-2009 гг., с привлечением специализированных лабораторий, а также на основе анализа ведомственных данных Казанской ТЭЦ-1,

Е.Н. Унковская,
старший научный
сотрудник,
Волжско-Камский
государственный
природный
биосферный
заповедник

Л.Р. Павлова,
кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник
лаборатории
оптимизации водных
экосистем факультета
географии и экологии,
Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

Э.Г. Набеева,
кандидат
биологических наук,
младший научный
сотрудник
лаборатории
оптимизации водных
экосистем факультета
географии и экологии,
Казанский
(Приволжский)
федеральный
университет

ГУ «УГМС РТ», ЦСИАК Минприроды РТ за 2007-2009 гг., гидрохимический режим озера в значительной степени зависит от антропогенного воздействия.

Поверхностный слой воды (0–2 м) загрязнён сероводородом и нитритами (2,2–3,0 и 2,4 ПДК), относится по принятой в научной литературе эколого-санитарной классификации (ЭСК) качества поверхностных вод к IV классу качества вод («загрязненные») из 5 классов. Слой воды 2–4 м также загрязнён сероводородом и нитритами (2,8 и 16 ПДК), относится к «грязным» водам (V класс качества воды). Слой воды 4–10 м является наиболее загрязнённым, относится по ЭСК к «грязным», наблюдаются превышения по значениям БПК, ХПК, биогенным веществам. Принятый нормативный индекс загрязнённости воды (ИЗВ6), включающий 7 классов качества вод, в оз. Ср. Кабан изменялся по годам и соответствовал в 2009 г. в поверхностных слоях озера III классу («умеренно-загрязненные» воды), в придонных слоях – VII классу («чрезвычайно грязные» воды). Средние значения ИЗВ (по 6 показателям) изменялись в поверхностных слоях (2005-2009 гг.) от 1,04 до 5,07, в придонных слоях (2009 гг.) – от 117,19 до 146,49, что обусловлено значительными превышениями ПДК в придонных слоях воды по нефтепродуктам и тяжелым металлам.

Наибольший вклад в антропогенное воздействие на оз. Ср. Кабан вносят сбросы сточных вод Казанской ТЭЦ-1, ОАО «Казанский завод синтетического каучука» и ливневой канализации. Данные о качественном и количественном составе сточных вод, поступающих в озеро, представлены в *табл. 2*.



Таблица 2

Превышения ПДК по загрязняющим веществам в сбрасываемых сточных водах (ПДК культурно-бытового водопользования)

Загрязняющие вещества	Филиал ОАО «Генерирующая компания» Казанская ТЭЦ-1 (по данным предприятия)	ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (по данным предприятия)	Ливневые сточные воды (усреднённые данные по 3 выпускам в озеро)
Взвешенные вещества	1,096	0,682	1,61
БПК ₅	0,856	0,406	2,0
Сульфаты	0,612	0,111	0,186
Хлориды	0,186	0,048	0,235
Азот нитратный	0,01	0,085	0,119
Фосфаты	0,312	0,35	0,8
СПАВ	0,038	0,203	0,153
Азот аммоний	0,64	0,06	0,382
Азот нитритный	0,1	0,009	0,027
Железо общ.	0,333		6,256
Медь	2,3		31,333
Нефтепродукты	0,633	0,166	0,026
Формальдегид		0,4	
Фенолы		0,01	
Кальций			0,202
Никель			0,367
Цинк			0,048

По представленным данным можно сделать вывод, что наибольшее количество загрязняющих веществ в озеро поступает через неочищенные ливневые и талые воды. На озере до сих пор не функционируют запроектированные очистные сооружения. Необходимо также учитывать, что промышленные предприятия, автомойки, автозаправочные станции, рынки и автостоянки часто используют ливневую канализацию для сброса производственно-технических стоков со своей территории, что также приводит к загрязнению водоема.

Воздействие сточных вод на качество донных отложений

Илы оз. Ср. Кабан по данным 1980-х годов относились к сапропелям с низким содержанием органических веществ, имели преимущественно черный цвет, патологичную структуру, имели высокое содержание сероводорода, загрязняющих веществ и яиц гельминтов [2].

По данным 2002 г. илы озера во влажном состоянии имеют черный цвет, выделяют запах сероводорода, вязки. Цвет верхней части донных отложений при высыхании – коричневатый. Гигроскопическая влажность – 3,38. Гранулометрический состав – суглинок тяжелый; содержание физической глины – 57,2 % (в т.ч. илистой фракции 15,7 %), содержание физического песка –

42,8 % (в т.ч. фракции крупного песка – 0,5 %). Щелочная реакция среды (рН водной 7,6), содержание органического вещества – 7,07 %, К₂О валовый – 1,85 %, валовый азот – 0,185 %, валовый фосфор – 0,065 %. Валовое содержание тяжелых металлов составляет по меди 24 мг/кг, цинку – 89 мг/кг, марганцу – 254 мг/кг, свинцу – 5 мг/кг, кадмию – менее 10 мг/кг сухого веса [3].

По данным 2007 г. верхняя часть донных отложений по гранулометрическому составу представляет собой суглинок легкий; содержание физической глины – 20,3 % (в т.ч. илистой фракции 11,6 %), содержание физического песка – 79,7 % (в т.ч. фракции крупного песка – 17,8 %). Характерна слабо щелочная реакция среды (рН водной 7,29). Содержание органического вещества составляет 3,82 %, валового азота – 0,01 %, валового фосфора – 0,032 % [4].

В 2009 г. по данным лаборатории оптимизации водных экосистем геоэкофака К(П)ФУ выявлено, что донные отложения на всех станциях заражены сероводородом и загрязнены нефтепродуктами, тяжелыми металлами и др. Превышены фоновые показатели и нормативы по содержанию меди (в 4-7 раз выше фоновых значений по РТ), нефтепродуктов (в 2-4 раза выше допустимых значений), цинка (в 1-4 раза), никеля (в 1,6 раз) и марганца (в 1,5-3 раза выше фоновых значений по РТ).



Загрязнение придонных слоев воды происходит в ходе процессов миграции элементов тяжелых металлов в системе вода-донные отложения. Донные отложения вследствие загрязнения являются постоянным источником вторичного загрязнения придонных слоев воды.

Рекомендации по оптимизации состояния водоёма

На основании проведенных исследований и концепции восстановления малых озер [5, 6] рекомендуются мероприятия по очистке озера от загрязненных донных отложений (для предупреждения вторичного загрязнения), отвод сточных вод (предприятий и ливневой канализации) и сведение их в 4 единых выпуска, строительство очистных сооружений на выпусках ливневой канализации. В местах сброса ливневых стоков после строительства очистных сооружений также рекомендуется высадка макрофитов, устройство биофильтров и аэрационных установок в специальных лагунах биофильтрации и вдоль береговой зоны.

Комплекс мероприятий непосредственно по очистке оз. Ср. Кабан, по нашему мнению, должен включать в себя проведение следующих мероприятий:

- ◆ Очистка дна озера с помощью пульпового земснаряда от загрязненных донных отложений с глубинами разработки в 1-3 м, на котловине озера с глубинами от 3 до 22 м.
- ◆ Экранирование дна озера (присыпка) песком для временного предотвращения выхода биогенных и загрязняющих веществ из илов.
- ◆ Очистка мелководий озера (на глубинах 0,5–3 м) от затонувших строительных материалов, свай и других твердых бытовых отходов.

Ключевые слова:

озерная экосистема, гидрологическая характеристика, антропогенное воздействие, гидрохимический режим, оптимизация состояния

◆ Создание аэрационных установок-фонтанов по периметру озера.

◆ Биологическая рекультивация для улучшения качества воды должна включать в себя посадку на мелководьях высшей водной растительности (рогоз, тростник, камыш и др.), сохранение существующей водно-болотной растительности (до 25 % от площади озера), создание в лагунах биофильтрации специальных биоплато из двустворчатых моллюсков-фильтраторов, посадка эфиппий низших ракообразных, зарыбление и др.

◆ Берегоукрепление озера естественными природными материалами.

◆ Благоустройство береговой зоны по периметру озера: очистка от мусора, создание зеленой зоны из газонов и древесно-кустарниковой растительности, сохранение существующих ценных зеленых насаждений, оформление лестниц-спусков к воде, видовых точек и др.[7]

Заключение

По результатам проведенных исследований выявлено, что качество воды в оз. Ср. Кабан г. Казань по гидрохимическим показателям является неудовлетворительным и не соответствует целям проведения международных соревнований. Загрязнение озера определяется присутствием большого количества органических и биогенных веществ, накоплением высокотоксичных веществ (тяжелых металлов и нефтепродуктов) в придонных слоях воды, вызывающих ухудшение газового режима всего озера.

При этом непосредственное воздействие со стороны организованных мест выбросов сточных вод не выделяется на фоне общего



неудовлетворительного качества поверхностных вод озера. Максимальное загрязнение озера происходит от придонных слоев воды, качество которых всегда оценивается как «предельно грязное» с содержанием целого комплекса загрязняющих веществ. Вторичное загрязнение воды озера от донных отложений является, наряду со сточными водами, одним из наиболее опасных видов воздействия.

Понимание экологической ситуации позволяет предложить ряд восстановительных мероприятий. Необходимо проведение двух видов восстановительных мероприятий: 1) профилактических, направленных на предотвращение поступления загрязняющих веществ с территории водосбора (локализация выпусков, очистка сточных вод ливневой канализации и промышленных сточных вод); 2) собственно восстановительных, направленных на вмешательство в озерную экосистему (изъятие донных отложений, экранирование, аэрация, биологическая рекультивация).

Литература

1. Мингазова Н.М., Деревенская О.Ю., Нургаalieва З.М., Палагушкина О.В., Павлова Л.Р. Озёра г. Казани и проблемы малых озёр //

Экология города Казани. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2005, с. 120-134.

2. Мингазова Н.М. Казанские озёра / Н.М. Мингазова, Ю.С. Котов. Казань: Изд-во Казанского университета, 1989. 175 с.

3. Экологический паспорт озера Средний Кабан / Казанский государственный университет, МУП трест «Горводзеленхоз». – Казань, 2002. 32 с.

4. Экологический паспорт водного объекта. Озеро Средний Кабан Приволжского района г. Казани. / Казанский государственный университет, Комитет внешнего благоустройства Исполнительного комитета г. Казани. -Казань, 2007. 49 с.

5. Восстановление экосистем малых озёр / отв.ред. В.Г. Дрaбкова, М.Я. Прыткова, О. Ф. Якушко. – СПб: Наука, 1994. – 143 с.

6. Экология зарастающего озера и проблемы его восстановления / отв.ред. В.Г. Дрaбкова, М.Я. Прыткова. –СПб: Наука, 1999. -222 с.

7. Мингазова Н.М. Деревенская О.Ю., Набеева Э.Г., Палагушкина О.В., Унковская Е.Н., Ахатова В. М., Павлова Л.Р., Бариева Ф.Ф. Концепция биологической реабилитации озера Кабан г. Казани на основе мониторинга состояния // Экологические системы и приборы. 2011, № 3, с. 3-9.



N.M. Mingazova, A.V. Nikitin, E.N. Unkovskaya, L.R. Pavlova, E.G. Nabeeva

IN-LAKE MANAGEMENT PROGRAM FOR SREDNII KABAN LAKE IN KAZAN

The Srednii Kaban lake in Kazan has been studied in the work. The lake has been polluted for a long time by sewage of enterprises and city storm sewages. The water state in the lake is being "unsatisfactory". In this connection special measures on

developing in-lake management program are required. Materials on hydrochemical mode, influence of sewage on hydrophysical parameters and reservoir hydrochemical mode are listed in the article, recommendations

on optimization of lake state have been offered.

Key words: lake ecosystem, hydrological characteristic, anthropogenic influence, a hydrochemical mode, optimization state



ДИНАМИКА ПРИТОКА

растворенных ХИМИЧЕСКИХ веществ и антропогенная НАГРУЗКА

на устьевую область р. Кубань

На основе многолетней режимной гидрологической и гидрохимической информации Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (ГСН) проведен расчет притока растворенных химических веществ, выявлены основные тенденции его изменчивости и оценена антропогенная нагрузка на устьевую область р. Кубань как переходная от умеренной к критической по азоту аммонийному и критическая по нефтепродуктам.

Введение

В современных условиях длительного и продолжающегося антропогенного воздействия на водосбор р. Кубань и приемного водоема все загрязняющие и биогенные вещества передаются внутрь устьевой области реки через внешние границы.

Вследствие замедления скоростей течения и наличия обратных течений в устьевой экосистеме создаются условия для задержки и накопления загрязняющих соединений в водной толще и донных отложениях.

Антропогенные изменения речного водного стока, притока наносов и компонентного состава растворенных химических веществ в водной среде оказывают наиболее сильное воздействие на устьевую область.

Устьевая область р. Кубань как самостоятельная природная экосистема

Современная устьевая область р. Кубань относится к дельтовому типу с многорукавной дельтой выдвигания и открытым приглубым взморьем [1].

За начало дельты р. Кубань принимается место, где в Раздерском узле, расположенном на 116 км от устья, река делится на два рукава – Кубань и Протока. Главным рукавом является Кубань, длина которой 117,5 км, длина Протоки – 133,3 км [2]. Морская граница дельты проходит по изобатам 5-7 м или в

А.М. Никаноров*,

доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор, ГУ Гидрохимический институт

В.А. Брызгалю,

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ГУ Гидрохимический институт

Л.С. Косменко,

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ГУ Гидрохимический институт

М.Ю. Кондакова,

научный сотрудник, ГУ Гидрохимический институт



3-4 км от морского края дельты и в целом зависит от размеров опресненных зон. Северная граница дельты проходит по линии вершина дельты – Ахтарский лиман, а южная – вершина дельты – лиман Витязевский (рис. 1). Площадь дельты в вышеуказанных границах 4190 км², площадь устьевое взморья – 110 км² [3].

В вершине дельты (хут. Тиховский) р. Кубань делится на два основных дельтовых рукава: собственно р. Кубань (левый) длиной 116 км и Протоку (правый) длиной 130 км. В своей нижней части рукав Кубань дробится на ряд рукавов: Казачий ерик, Петрушин (в свою очередь, делится на рукава Прямой, Средний и Голинский). Рукав Протока в своем устье разделяется на два рукава – Правый и Левый (рис. 1).

В пределах дельты, особенно в ее приморской части, находится около 240 озеровидных водоемов, называемых лиманами. Кубанские лиманы общей площадью 1250 км² являются

* Адрес для корреспонденции: ghi6@aanet.ru

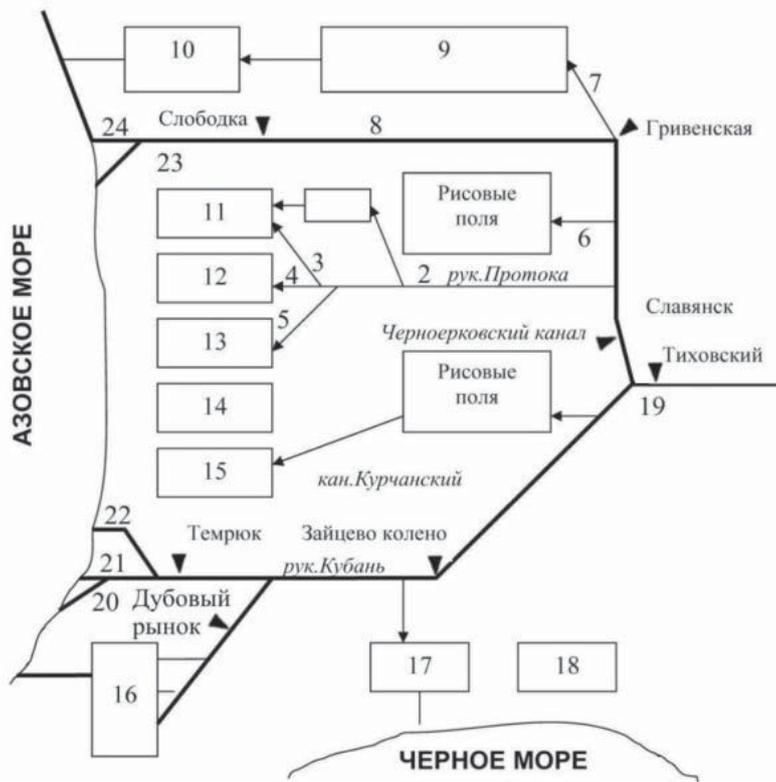


Рис. 1. Устьевая область р. Кубань [2].

Каналы: 1 – Варнавинский, 2 – Ново-Мечетный, 3 – Терновый отвод, 4 – Погореловский отвод, 5 – Хуторской отвод, 6 – магистральный канал Черноерковской оросительной системы, 7 – Васильчиков ерик (АГОС-1), 8 – Пригибский (АГОС-2).

Лиманы: 9 – Ахтарско-Гривенские, 10 – Ахтарский, 11 – Сладковский, 12 – Горьковские, 13 – Жестерские, 14 – Куликовские, 15 – Курчанский, 16 – Ахтанизовский, 17 – Кизилташский, 18 – Витязевский; гидроузел: 19 – Тиховский.

Дельтовые рукава: 20 – Чайкинский, 21 – Средний, 22 – Голинский, 23 – Левый, 24 – Правый.

характерной особенностью дельты и ее природным богатством.

Для обводнения лиманов (с рыбохозяйственными целями) и орошения дельтовых земель в дельте р. Кубань построена разветвленная сеть каналов.

Природные условия дельты р. Кубань весьма разнообразны. Ее западный приморский район – это узкая полоса вдоль морского края дельты, представляющая собой систему волноприбойных валов, сложенных битой ракушей. Центральная часть дельты – наиболее низкая, здесь расположено большинство лиманов, преобладают плавнево-заболоченные почвы и тростниковые плавни. Восточная, наиболее высокая часть дельты имеет луговые почвы и степную растительность. Вдоль рукавов дельты, особенно в ее южной части, встречается древесная растительность [2].

Устьевая область р. Кубань – район эффективного сельского и рыбного хозяйства. На

плодородных дельтовых землях выращивают рис и пшеницу, здесь развито садоводство и виноградарство. Большую рыбохозяйственную ценность представляют водотоки дельты, кубанские лиманы и устьевое взморье. Здесь идет добыча ценных проходных и полупроходных рыб – судака, тарани, осетровых. Обширная дельта р. Кубань из-за своих специфических особенностей является отдельным физико-географическим регионом.

Особенности антропогенного воздействия на устьевую область р. Кубань

Антропогенное воздействие на устьевую область р. Кубань обусловлено влиянием таких региональных факторов, как:

- ◆ сброс недостаточно очищенных и загрязненных сточных вод промышленных предприятий;
- ◆ смыв минеральных удобрений и органических веществ с сельхозугодий и животноводческих ферм;
- ◆ поступление пестицидов со сбросными водами оросительных систем;
- ◆ влияние маломерного флота;
- ◆ безвозвратное изъятие значительной части водного стока и изменение его внутригодового режима вследствие гидростроительства;
- ◆ транзитный перенос загрязненных сточных вод по течению реки.

Значительное влияние оказывают и локальные источники загрязнения, представленные в *табл. 1*.

Перечисленные выше региональные и локальные факторы воздействия в совокупности приводят к заметной трансформации компонентного состава водной среды и повышению ее уровня загрязненности [4].

Проведенная с использованием метода расчета комбинаторного индекса загрязненности [5] оценка пространственно-временной изменчивости степени загрязненности водной среды отдельных участков устьевой области позволила классифицировать исследуемые участки дельты как переходные от очень загрязненным к грязным с общей тенденцией уменьшения степени загрязненности в новом тысячелетии (*табл. 2*). Водная среда в устье кан. Курчанский оценивается как стабильно грязная.

К числу приоритетных загрязняющих веществ, с общей тенденцией перехода в критические, следует отнести (*рис. 2*):

- ◆ в вершине дельты – нефтепродукты, фенолы и соединения меди;
- ◆ на устьевом взморье – нефтепродукты и соединения железа;
- ◆ в рукавах Протока и Казачий Ерик – нефтепродукты, фенолы и соединения жеза.

Таблица 1

Основные локальные источники загрязнения устьевой области
р. Кубань

Пункт наблюдений	Основные источники загрязнения	Приоритетные загрязняющие вещества
хут. Тиховский	организованный сброс сточных вод отсутствует	фенолы
г. Темрюк	– Адагумский объединенный нефтедобывающий участок, Крымская нефтеперерабатывающая станция, – Темрюкская оросительная система, – маломерный флот, – рыбоосетровый завод	нефтепродукты
г. Славянск-на-Кубани	– маломерный флот, – орошаемые сельхозугодья, – очистные сооружения, – консервный завод	нефтепродукты и пестициды
ст. Гривенская	– возвратные воды магистральной Чебургольской оросительной системы ЧОРС	пестициды
хут. Слободка	– воды главного коллектора ЧОРСа, – орошаемые сельхозугодья	нефтепродукты и пестициды
хут. Дубовый Рынок	– Адагумский объединенный нефтедобывающий участок и Крымская нефтеперерабатывающая станция, – орошаемые сельхозугодья, – совхоз «Темрюкский»	нефтепродукты и пестициды

Приток растворенных химических веществ в устьевую область р. Кубань

Приток растворенных химических веществ является одним из важнейших факторов формирования гидролого-экологического состояния устьевой области. Речной перенос следует рассматривать как источник местного (локального) и регионального распространения загрязняющих веществ, который в настоящее время является определяющим фактором формирования современного гидрохимического режима дельты р. Кубань.

С экологической точки зрения детальный расчет многолетней и внутригодовой изменчивости притока приоритетных загрязняющих веществ, и особенно биогенных элементов, имеет принципиально важное значение для определения допустимой антропогенной нагрузки со стороны реки на устьевую область и прогнозирования возможных изменений ее гидролого-экологического состояния.

Количественная оценка притока растворенных химических веществ проводилась с использованием рекомендуемого в руководящих документах [5] прямого метода по формуле:

$$G = \sum_{i=1}^m W_i C_i, \text{ где}$$

G – количество перенесенного вещества за расчетный период, тыс. т;

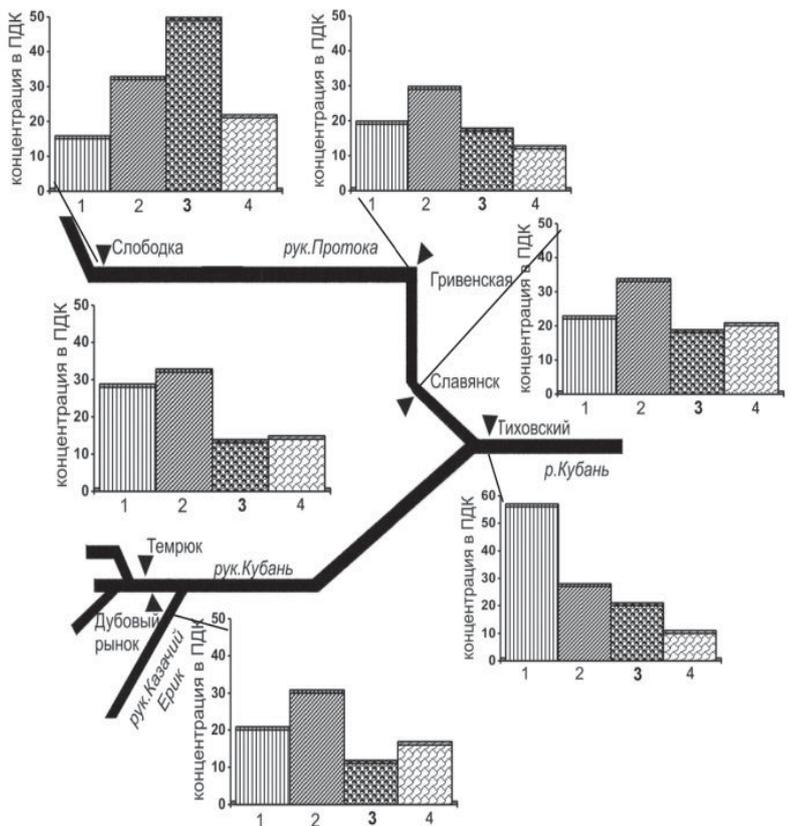


Рис. 2. Пространственная изменчивость многолетних диапазонов колебания концентрации приоритетных загрязняющих веществ по акватории устьевой области р. Кубань. Условные обозначения: 1 – фенолы; 2 – нефтепродукты; 3 – соединения меди; 4 – соединения железа.

Таблица 2

Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности водной среды устьевой области р. Кубань

Пункт режимных наблюдений	Показатели	Период наблюдений (годы)		
		1980-1989	1990-1999	2000-2007
р. Кубань, хут. Тиховский, вершина дельты	Степень загрязненности	переходная от очень загрязненной к грязной	переходная от грязной к очень загрязненной	очень загрязненная
	Количество загрязняющих веществ	7-10	7-19	7-8
	Критические показатели загрязненности	фенолы нефтепродукты	нефтепродукты	КПЗ нет
рук. Кубань, г. Темрюк, взморье	Степень загрязненности	переходная от очень загрязненной к грязной	переходная от очень загрязненной к грязной	очень загрязненная
	Количество загрязняющих веществ	8-10	8-10	8-9
	Критические показатели загрязненности	соединения железа нефтепродукты	нефтепродукты	КПЗ нет
рук. Казачий, Ерик хут. Дубовый рынок	Степень загрязненности	переходная от очень загрязненной к грязной	переходная от грязной к очень загрязненной	очень загрязненная
	Количество загрязняющих веществ	4-8	6-9	6-8
	Критические показатели загрязненности	нефтепродукты	нефтепродукты	КПЗ нет
рук. Протока, г. Славянск-на-Кубани	Степень загрязненности	переходная от очень загрязненной к грязной	переходная от грязной к очень загрязненной	очень загрязненная
	Количество загрязняющих веществ	7-10	8-10	6-9
	Критические показатели загрязненности	фенолы нефтепродукты	нефтепродукты	КПЗ нет
рук. Протока, ст. Гривенская	Степень загрязненности	переходная от очень загрязненной к грязной	переходная от грязной к очень загрязненной	очень загрязненная
	Количество загрязняющих веществ	6-9	5-9	6-7
	Критические показатели загрязненности	КПЗ нет	КПЗ нет	КПЗ нет
рук. Протока, хут. Слободка	Степень загрязненности	переходная от очень загрязненной к грязной	переходная от грязной к очень загрязненной	очень загрязненная
	Количество загрязняющих веществ	7-10	7-10	6-8
	Критические показатели загрязненности	фенолы	нефтепродукты соединения железа	КПЗ нет
кан. Курчанский, устье	Степень загрязненности	грязная	грязная	грязная
	Количество загрязняющих веществ	7-12	8-11	7-10
	Критические показатели загрязненности	растворенный кислород фенолы нефтепродукты хлориды сульфаты	нефтепродукты хлориды сульфаты	КПЗ нет

*КПЗ – критические показатели загрязненности

m – число интервалов расчетного периода;
 W_i – объем стока воды за i -й интервал расчетного периода, км³;

C_i – средняя концентрация вещества за i -й интервал расчетного периода.

Для оценки временной изменчивости притока химических веществ использована многолетняя режимная информация ГСН по внутри- и межгодовым колебаниям объемов водного стока и концентраций приоритетных гидрохимических показателей состояния водной среды в вершине дельты у хут. Тиховский [4].

Расчет и анализ диапазонов колебания среднегодовых объемов притока растворенных химических веществ на устьевой участок у хут. Тиховский показал их высокую межгодовую изменчивость. За период с 1982 по 2007 гг. наибольшая изменчивость абсолютных значений притока отмечена по (табл. 3):

- азоту нитратному от 6,38 до 47,2 тыс. т в год;
- легкоокисляемым органическим веществам от 8,44 до 28,1 тыс. т в год;
- нефтепродуктам от 1,11 до 10,1 тыс. т в год;
- соединениям железа от 1,87 до 6,74 тыс. т в год;
- азоту аммонийному от 1,26 до 5,54 тыс. т в год.

Обращает на себя внимание очевидное преобладание объемов притока азота нитратного, легкоокисляемых органических веществ, соединений железа и нефтепродуктов с тенденцией сохранения высоких абсолютных

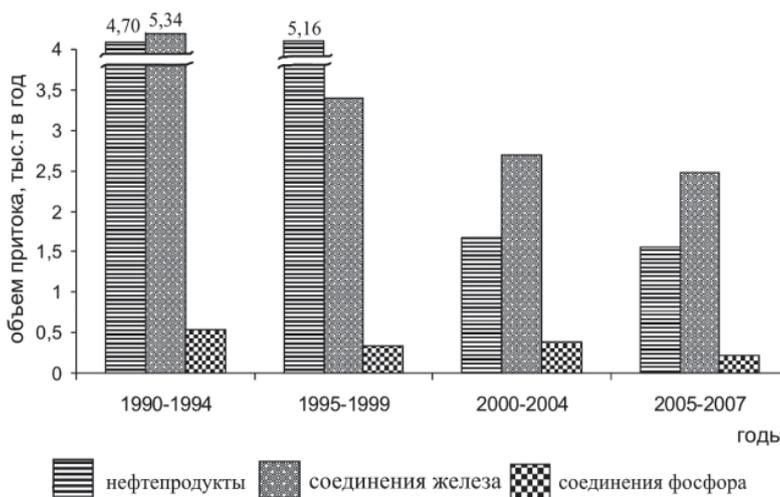
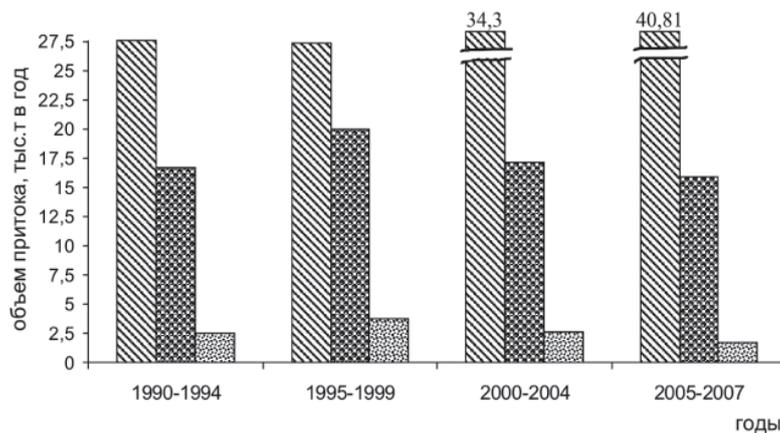


Рис. 3. Временная изменчивость средних за исследуемый период объемов притока растворенных химических веществ на замыкающий створ р. Кубань.



Таблица 3

Изменчивость объемов притока растворенных химических веществ на замыкающий створ р. Кубань у хут. Тиховский в 1990-2007 гг.

Ингредиент	Объем притока растворенных химических веществ, тыс. т/год		
	Общий диапазон колебания	Средне-многолетний	Период максимальных объемов притока, гг.
Азот аммонийный	1,26-5,54	3,16	1995-1999
Азот нитритный	0,147-0,403	0,275	1990-1994
Азот нитратный	6,38-47,20	27,70	2005-2007
Фосфор фосфатный	0,060-0,305	0,260	1990-1994
Фосфор. Общий	0,220-0,620	0,450	1990-1994
Легкоокисляемые органические вещества по БПК ₅	8,44-28,10	17,20	1995-1999
Фенолы	0,0006-0,036	0,018	1995-1999
Нефтепродукты	1,11-10,10	3,25	1995-1999
Соединения железа	1,87-6,74	3,67	1990-1994
Соединения меди	0,012-0,053	0,027	1990-1994
Соединения цинка	0,019-0,220	0,120	1990-1999
Водный сток, км ³	5,55-19,80	12,10	1994-1999

Таблица 4

Внутригодовая изменчивость объемов водного стока и притока биогенных элементов в устьевую область р. Кубань у хут. Тиховский

Месяц	Среднемесячные величины объема притока							
	водного, км ³	азота, тыс. т			фосфора, тыс. т		кремне-кислоты, тыс. т	железа общего, тыс. т
		аммоний-ного	нитрит-ного	нитрат-ного	фосфат-ного	общего		
январь	0,86	0,224	0,023	2,24	0,016	0,036	3,24	0,234
февраль	0,83	0,232	–	–	–	–	–	–
март	0,87	0,226	0,013	1,25	0,029	0,041	1,83	–
апрель	1,13	0,373	0,027	3,06	0,026	0,051	4,25	0,286
май	1,39	0,236	0,033	3,70	0,013	0,029	4,88	0,436
июнь	1,42	0,398	0,031	3,25	0,021	0,047	4,83	0,464
июль	1,17	0,281	0,022	2,78	0,019	0,038	3,73	0,249
август	0,97	0,233	0,024	1,98	0,012	0,025	3,48	0,283
сентябрь	0,89	0,249	0,012	0,99	0,005	0,006	2,63	0,168
октябрь	0,70	0,161	0,019	1,33	0,020	0,029	2,03	0,115
ноябрь	0,90	0,216	0,019	1,89	0,027	0,042	3,29	0,166
декабрь	0,86	0,267	–	–	–	–	–	–

Таблица 5

Кратность превышения допустимых по ПДК объемов притока и антропогенная нагрузка по приоритетным загрязняющим веществам на устьевом участке р. Кубань у хут. Тиховский

Ингредиент (ПДК, мг/л)	Объем притока химических веществ, тыс. т/год				Диапазон максимальных значений		Антропогенная нагрузка
	средне-много-летний	допусти-мый по ПДК	Кратность превышения		объемов притока, тыс. т/год	модуля притока, т/км ² в год	
			средне-голетняя	максимальная по средне-годовому			
Азот аммонийный (0,39)	3,16	4,72		1,3	4,21-6,02	0,09-0,13	переходная от умеренной к критической
Азот нитритный (0,020)	0,275	0,242	1,1	1,7	0,324-0,403	0,007-0,009	
Легкоокисляемые органические вещества по БПК ₅ (2,0)	17,2	24,2		1,1	21,4-28,1	0,47-0,61	малая
Фенолы (0,001)	0,018	0,012	1,5	3,0	0,022-0,036	0,0004-0,0007	
Нефтепродукты (0,05)	3,25	0,605	5,4	16,7	4,86-10,1	0,111-0,220	критическая
Соединения железа (0,10)	3,67	1,21	3,0	5,6	4,20-6,74	0,092-0,146	
Соединения меди (0,001)	0,027	0,012	2,2	4,4	0,028-0,053	0,0006-0,0011	
Соединения цинка (0,010)	0,120	0,121		1,8	0,170-0,220	0,0037-0,0047	

значений в течение всего исследуемого периода (рис. 3).

Учитывая естественную внутригодовую изменчивость содержания в водной среде биогенных элементов, особое внимание было уделено оценке внутригодовой динамики объемов их притока.

Результаты расчетов показали, что в период с апреля по июль в устьевую экосистему поступает 46-52 % годового объема притока азота нитратного, фосфора общего, соединений кремния и железа (табл. 4).

Если сравнивать среднеголетние объемы притока исследуемых загрязняющих веществ с условно допустимыми по ПДК объемами, то можно заключить, что поступление в устье р. Кубань у хут. Тиховский превышало допустимые объемы по (табл. 5):

- ♦ нефтепродуктам в 5,4 раза по среднеголетним и в 16,7 раза по максимальным среднегодовым значениям;
- ♦ соединениям железа в 3 раза по среднеголетним и в 5,6 раза по максимальным среднегодовым значениям;

- ♦ соединениям меди в 2,2 раза по среднеголетним и в 4,4 раза по максимальным среднегодовым значениям.

Расчет и анализ значений модуля притока растворенных химических веществ в устьевую область р. Кубань, и сравнение их с диапазонами максимальных значений модуля притока, приведенными в разработанном ранее классификаторе [7], позволили получить информацию о возможной антропогенной нагрузке на дельту со стороны реки. Установлено, что антропогенную нагрузку на устьевую область р. Кубань можно оценить как переходную от умеренной к критической по азоту аммонийному и критическую по нефтепродуктам (табл. 5).

Заключение

По результатам многолетних режимных наблюдений рассчитан объем притока растворенных химических веществ на замыкающий створ р. Кубань (хут. Тихов-

ский) и проанализирована его внутри- и межгодовая изменчивость.

Установлено, что довольно широкий межгодовой диапазон колебаний абсолютных значений объемов притока растворенных химических веществ обуславливается не столько изменчивостью объемов водного стока, сколько значительной внутри- и межгодовой вариацией концентраций исследуемых ингредиентов в водной среде. Наибольшие объемы притока растворенных химических веществ, поступающих в устьевую область р. Кубань, наблюдаются для азота нитратного, азота аммонийного, легкоокисляемых органических веществ (по БПК₅), нефтепродуктов и соединений железа.

Показано, что среднегодовые и особенно среднегодовые объемы притока приоритетных загрязняющих веществ на замыкающий створ реки значительно превышают допустимые по ПДК. Это может привести к изменению уровня антропогенной нагрузки, нарушению естественного равновесия между абиотической и биотической составляющими устьевой экосистемы и снижению ее устойчивости.

Литература

1. Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.

Ключевые слова:

устьевая область
р. Кубань,
антропогенное
воздействие,
приток химических
веществ,
загрязняющие
и биогенные
вещества,
антропогенная
нагрузка

2. Лурье П.М. Река Кубань. Гидрография и режим стока / П.М. Лурье, В.Д. Панов, Ю.Ю. Ткаченко СПб.: Гидрометеиздат, 2005. 498 с.
3. Симов В.Г. Гидрология устьевых участков рек Азовского моря. М.: Гидрометеиздат, 1989. 327 с.
4. Ежегодники качества поверхностных вод по гидрохимическим показателям на территории деятельности Северо-Кавказского УГМС (бассейны рр. Дон, Северский Донец, Кубань) за 1980-2007 гг., Ростов-на-Дону, 1981-2008 гг.
5. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат, 2003. 49 с.
6. Методические рекомендации по обоснованию системы наблюдений и расчету выноса с речным стоком нефтепродуктов. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 19 с.
7. Никаноров А.М. Реки Российской Арктики в современных условиях антропогенного воздействия / А.М. Никаноров, В.В. Иванов, В.А. Брызгалов. Ростов-на-Дону: НОК, 2007. 280 с.



A.M. Nikanorov, V.A. Bryzgalo, L.S. Kosmenko, M.Y. Kondakova

DYNAMICS OF CHEMICAL SUBSTANCE INFLOW AND ANTHROPOGENIC LOAD ON RIVER KUBAN MOUTH AREA

On the basis of environment government service computation analysis of chemical substances inflow has been carried out. The main trends of its variability has been identified,

anthropogenic load on river Kuban mouth area was estimated as intermediate from medium to critical for ammonia nitrogen and critical for oil.

Key words: Kuban river mouth area, anthropogenic impact, chemical substance inflow, pollutants and nutrients, anthropogenic load

Современное эколого-гидрохимическое состояние Куйбышевского водохранилища В ПРЕДЕЛАХ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Выполнена оценка экологического состояния воды и донных отложений Куйбышевского водохранилища. Выявлены основные загрязняющие вещества исследованной водной системы.

Введение

Водные ресурсы – один из важнейших компонентов биосферы. Огромные масштабы коммунального, сельскохозяйственного и промышленного использования вод в настоящее время требуют жесткого регулирования сброса стоков в водоемы, что отражено в соответствующих законодательных актах.

Деятельность человека является основным источником загрязнения природных вод и приводит к формированию в окружающей среде аномальных геохимических полей, фиксируемых, прежде всего, для химических элементов с высокой технофильностью, повышенной токсичностью, высоким уровнем биопоглощения и обладающих выраженной биоактивностью. При этом наблюдаются выраженные корреляционные связи между техногенными источниками загрязнения, миграцией химических элементов в водных потоках и их концентрированием в природных телах, временно аккумулирующих поллютанты [1].

Значительные преобразования происходят в реках промышленно-урбанизированных районов. Современный город является территорией, где преобразование природной среды проявляется наиболее интенсивно и разнообразно. Особенно отчетливо изменения наблюдаются в условиях водохранилищ. Химические элементы, мигрирующие в речных водах в растворенных и взвешенных формах, характеризуются резко выраженной пространственно-временной неоднородностью распределения их концентраций.

О.А. Завальцева*,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Химико-аналитической лаборатории, Научно-исследовательский технологический институт Ульяновского государственного университета

Л.В. Коновалова,

начальник Химико-аналитической лаборатории, Научно-исследовательский технологический институт Ульяновского государственного университета

В.В. Светухин,

доктор физико-математических наук, профессор, директор, Научно-исследовательский технологический институт Ульяновского государственного университета



В зонах техногенного загрязнения резко нарушается относительная пространственно-временная стабильность взвешенных и растворенных форм миграции элементов. Наиболее протяженные геохимические аномалии наблюдаются в речных отложениях, в формировании которых ведущую роль играют процессы осаждения речной взвеси, обогащенной химическими элементами. Это определяет необходимость исследования процессов современного осадконакопления в реках.

Одними из важнейших особенностей Куйбышевского водохранилища (как и многих других водохранилищ) являются: зарегулированность стока в результате организации водохранилища; многофункциональные типы ландшафтов водосборного бассейна, испытывающих на протяжении длительного времени антропогенное воздействие сельскохозяйственной, нефтедобывающей, энергетической промышленности и т.д.

При этом особую значимость представляет организация мониторинговых работ за качеством и объемом транзитных вод, поступающих в акваторию с сопредельных терри-

* Адрес для корреспонденции: Z.Olga1979@mail.ru

торий. Информация о транзитных водах крайне ограничена, поэтому целесообразно расширение программы экологического мониторинга с включением гидрогеохимических створов в пограничных районах (выше по течению р. Волга на границе Республики Татарстан и Ульяновской области и ниже по течению р. Волга на границе с Самарской областью).

Экосистемы Куйбышевского водохранилища в настоящее время испытывают значительную антропогенную нагрузку, наиболее сильно проявляющуюся ниже крупных населённых пунктов и промышленных центров. В настоящее время оценка качества вод затруднена и базируется на сравнении средних концентраций загрязнителей, наблюдавшихся в пункте контроля качества вод с установленными ПДК по каждому отдельному ингредиенту. Это приводит к тому, что в различных справочно-информационных материалах приходится перечислять наименование веществ, степень превышения ПДК и т.п. Особое затруднение возникает в случае, если необходимо отразить тенденцию качества вод за несколько лет, когда на одном и том же участке водного объекта кон-

центрации одних ингредиентов снижаются, других возрастают. Именно поэтому предпринимается попытка ввести комплексную оценку качества воды, под которой понимается характеристика её состава и свойств, определяющая пригодность для конкретных видов водопользования, при этом критерии качества представляют собой признаки, по которым производится оценка качества воды.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в исследовании экологического состояния Куйбышевского водохранилища на территории Ульяновской области.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись природная вода и донные отложения, отобранные в бассейне р. Волга (Куйбышевское водохранилище) на территории Ульяновской области в 3-х створах:

- 1) Куйбышевское водохранилище (в 2 км ниже г. Ульяновск, на правом берегу – п. им. Карамзина, середина реки и на левом берегу – п. Красный Яр);
- 2) устье р. Большой Черемшан (Черемшанский залив Куйбышевского водохранилища, на правом берегу – п. Белоярский – остров, середина реки и на левом берегу – остров – с. Чувашский Сускан);
- 3) р. Волга на границе с Самарской областью (на правом берегу – п. Русская Бектяшка, середина реки и остров Борок (Ближний)).

На рис. 1 представлена карта-схема объекта исследования. Для проведения обследования экологического состояния компонентов водной среды в бассейне р. Волга на территории Ульяновской области в вышеуказанных створах было отобрано по 3 пробы природной воды и донных отложений.

Каждый створ был установлен согласно ГОСТу 17.1.3.07-87 «Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков».

Створ № 1 (ниже г. Ульяновск в 2 км) выбран с целью определения влияния на гидрохимический режим вод Куйбышевского водохранилища объектов г. Ульяновск, а также других объектов, расположенных выше по течению (до границы с Татарстаном). На этом расстоянии происходит достаточно полное смешение сточных вод промышленных объектов города, ливневых стоков и городских очистных сооружений с водами Куйбышевского водохранилища.

Створ № 2 (устье Черемшанского залива – впадение в р. Волга притока первого поряд-

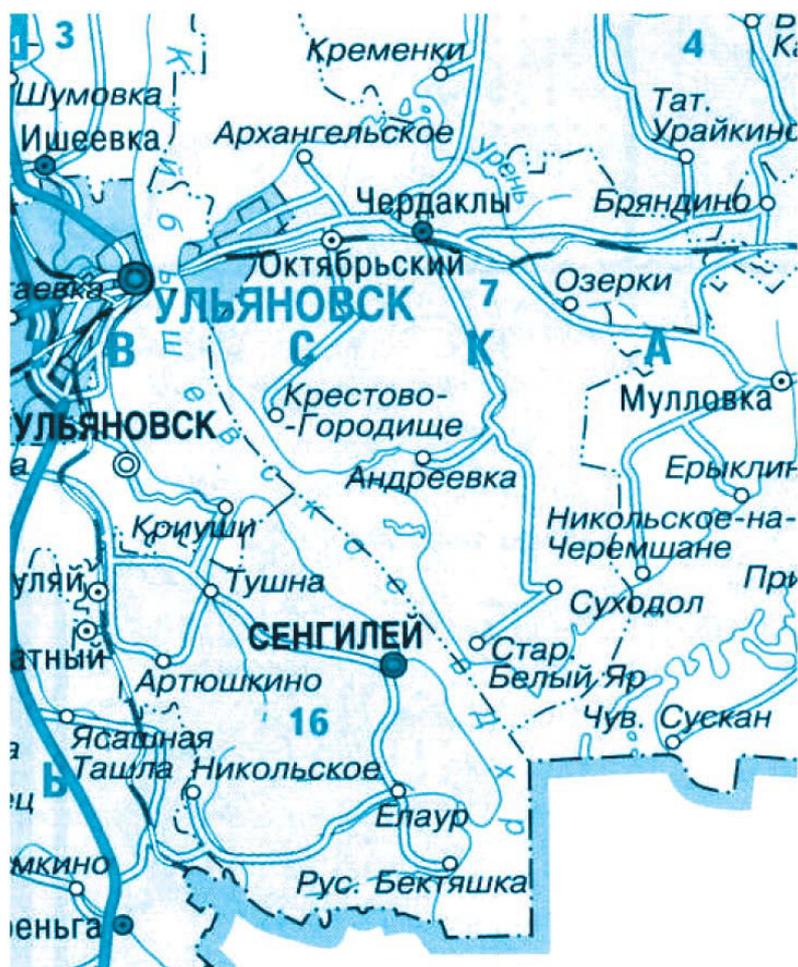


Рис. 1. Карта-схема объекта исследования.

Таблица 1

Гидрохимические показатели состояния воды
Куйбышевского водохранилища

Показатель	2 км ниже г. Ульяновск			50км ниже г. Димитровград			Остров Борок			Норматив*
	Местоположение вертикали в сечении реки (в долях ширины реки от левого берега) – 0,2									
	Правый берег	Середина	Левый берег	Правый берег	Середина	Левый берег	Правый берег	Середина	Левый берег	
pH	6,78	7,2	8,0	7,31	7,22	7,50	7,24	7,32	7,50	6,5-8,5
Растворенный кислород, мг/дм ³	10,3	9,2	9,5	11,9	8,8	11,2	10,9	7,3	7,1	не менее 4
Жесткость, мг-экв/дм ³	5,3	5,1	5,2	5,6	5,0	4,9	4,4	4,3	4,5	-
Взвешенные вещества, мг/дм ³	12,0	2,3	7,2	9,7	2,0	8,6	21,0	16,4	11,0	-
Сухой остаток мг/дм ³	233,5	189,8	224,5	169,0	168,0	162,0	180,0	173,0	170,0	-
Гидрокарбонаты, мг/дм ³	136,0	112,4	126,3	166,0	168,4	149,6	125,7	110,2	118,4	-
Азот аммонийный, мг/дм ³	0,354	0,314	0,198	0,312	0,353	0,297	0,310	0,272	0,364	0,4
Азот нитратов, мг/дм ³	0,382	0,285	0,294	0,220	0,141	0,130	0,122	0,108	0,052	9,1
Азот нитритов, мг/дм ³	0,054	0,047	0,05	0,025	0,024	0,025	0,024	0,018	0,029	0,02
БПК ₅	3,44	3,22	3,50	3,45	3,38	3,56	4,54	4,22	4,57	2,0
СПАВ, мг/дм ³	0,068	0,080	0,089	0,077	0,062	0,080	0,068	0,066	0,052	0,1
Фосфаты, мг/дм ³	0,050	0,084	0,110	0,058	0,032	0,047	0,112	0,117	0,110	0,2
Хлориды, мг/дм ³	26,72	25,68	25,70	27,94	25,56	24,70	32,84	31,68	30,90	300,0
Сульфаты, мг/дм ³	66,0	43,0	36,0	58,0	45,0	29,0	52,0	48,0	29,0	100,0
Железо общее, мг/дм ³	0,210	0,120	0,125	0,157	0,130	0,165	0,054	0,053	0,074	0,05
Калий, мг/дм ³	4,1	3,8	4,5	5,9	5,8	6,7	4,4	4,6	4,3	50,0
Кальций, мг/дм ³	68,6	57,7	69,7	79,6	74,3	68,8	50,2	34,9	48,5	180,0
Магний, мг/дм ³	12,9	9,9	12,2	9,6	8,9	11,4	8,4	7,9	7,5	40,0
Натрий, мг/дм ³	16,6	11,4	12,3	17,6	14,8	14,7	13,6	11,2	13,8	120,0
Марганец, мг/дм ³	0,006	0,009	0,007	0,005	0,004	0,007	0,003	0,005	0,004	0,01
Медь, мг/дм ³	0,004	0,004	0,003	0,010	0,005	0,007	0,003	0,002	0,003	0,001
Никель, мг/дм ³	0,007	0,006	0,005	0,009	0,006	0,007	0,012	0,009	0,006	0,01
Ртуть, мкг/дм ³	0,001	0,0009	0,001	0,001	0,0008	0,001	н/о	н/о	н/о	0,0001
Свинец, мг/дм ³	0,009	0,009	0,008	0,007	0,007	0,005	0,185	0,002	0,008	0,01
Хром, мг/дм ³	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0,001
Цинк, мг/дм ³	0,011	0,032	0,011	0,015	0,017	0,010	0,008	0,006	0,006	0,01
Фенолы, мг/дм ³	0,0005	н/о	0,0003	0,0005	0,0002	0,0004	н/о	н/о	н/о	0,001
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,140	0,038	0,186	0,180	0,122	0,080	0,165	0,078	0,095	0,05
ДДТ, мкг/дм ³	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	н/о	н/о	н/о	отсутствие*
ГХЦГ, мкг/дм ³	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	н/о	н/о	н/о	отсутствие*

* – для воды водоёмов, используемых в рыбохозяйственных целях.

Примечание: н/о – не обнаружено.

ка – р. Большой Черемшан) выбран с целью определения влияния на гидрохимический режим вод Черемшанского залива объектов г. Димитровград и других объектов, расположенных в бассейне реки. Этот участок р. Волга является наиболее эвтрофированным, что подтверждается литературными данными [2]. С другой стороны, этот створ характеризует зону полного смешения воды двух различных по гидрохимическому составу и антропогенной нагрузке рек – Волги и Большого Черемшана.

Створ № 3 (остров Борок) выбран с целью определения гидрохимического режима вод Куйбышевского водохранилища в трансграничных условиях. Целесообразность выбора этого створа определяется его граничным положением между Ульяновской и Самарской областями.

При отборе проб природной воды для определения гидрохимических показателей качества на каждом створе устанавливалось три вертикали. При этом первая вертикаль расположена на расстоянии 0,2 км от левого берега, вторая вертикаль – на середине реки и третья вертикаль – 0,2 км от правого берега. На каждой вертикали устанавливалось по одному горизонту – 0,3 м от поверхности воды.

Пробы донных отложений на створах отбирались в двух точках на расстоянии 200 м от берегов.

Таблица 2

Содержание загрязняющих веществ в донных отложениях Куйбышевского водохранилища

Показатель	2 км ниже г. Ульяновск		50 км ниже г. Димитровград		Остров Борок	
	Местоположение вертикали в сечении реки (в долях ширины реки от левого берега) – 0,2					
	Правый берег	Левый берег	Правый берег	Левый берег	Правый берег	Левый берег
Средний гранулометрический состав донных отложений, мм	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02
Алюминий, мг/кг	0,32	0,19	0,23	0,20	0,88	0,76
Железо общее, мг/кг	58,12	52,13	47,2	36,5	29,8	26,8
Марганец, мг/кг	33,9	46,8	23,4	28,4	43,6	48,6
Медь, мг/кг	28,5	25,3	9,7	9,9	3,6	3,4
Никель, мг/кг	48,8	52,0	23,5	26,6	14,1	11,8
Ртуть, мг/кг	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Свинец, мг/кг	100,1	92,1	38,6	32,5	43,0	38,6
Хром, мг/кг	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Цинк, мг/кг	86,8	79,0	24,3	22,1	17,5	16,7
Нефтепродукты, мг/кг	243,0	239,5	146,1	134,0	63,7	49,7
Кадмий, мг/кг	1,5	1,8	1,3	1,2	1,0	1,3
Фенолы, мг/кг	0,25	0,31	0,18	0,14	0,18	0,18
ДДТ, мкг/кг	0,1	0,1	0,01	0,01	0,017	0,016
ГХЦГ, мкг/кг	0,011	0,013	0,001	0,001	0,001	0,001

Отбор проб воды и донных отложений производился в соответствии с установленными нормативами: ГОСТ 17.1.3.07-87, ГОСТ Р 51592-2000, ИСО 5667/1-82, ИСО 5667/3, ГОСТ 17.1.5.01- 80 [3, 4].

В отобранных пробах воды и донных отложений определялись показатели качества в соответствии с общепринятыми стандартными методиками. Все анализы воды и донных отложений были проведены на базе аккредитованной Химико-аналитической лаборатории Научно-исследовательского института Ульяновского государственного университета.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

На основе анализа полученных данных было установлено:

- 1) В пробах природной воды по гидрохимическим показателям выявлено превышение ПДК вредных веществ: БПК₅, азот нитритов, железо общее, медь, нефтепродукты, ДДТ и ГХЦГ.
- 2) Анализ проб донных отложений показал наличие хлорорганических пестицидов и повышенное содержание тяжелых металлов.

Из анализа имеющегося материала следует, что основными причинами техногенного загрязнения Куйбышевского водохранилища, являются:

- ◆ сброс недостаточно очищенных сточных вод с промышленных комплексов городов, расположенных выше по течению;
- ◆ организованные сбросы недостаточно очищенных сточных вод промышленных предприятий и МУП «Ульяновскводоканал»;
- ◆ сбросы ливневой канализации, не оборудованной очистными сооружениями;
- ◆ смыв загрязнителей с промышленных и селитебных территорий;
- ◆ отсутствие канализации частной застройки, расположенной по берегам рек;
- ◆ нерациональная хозяйственная деятельность на водосборных площадях;
- ◆ размещение в водоохраных зонах садоводств и отстойников промышленных предприятий;
- ◆ аэротехногенные выпадения примесей.

В Куйбышевское водохранилище поступают сточные воды с городских очистных сооружений канализации (ГОСК) правого и левого берега и ливневые стоки – не оборудованные очистными сооружениями.

Наибольший объем сточных вод в водные объекты сбрасывают предприятия жилищно-коммунального хозяйства, в ведении которых находятся городские очистные сооружения канализации. Мощность существующих сооружений биологической очистки составляет: ОСК Правобережья – 235 тыс м³/сут, ОСК Левобережья – 200 тыс м³/сут. В настоящее время фактические объемы стоков, поступающих на очистные сооружения, приближаются к проектным. Основной проблемой являются переполненные иловые площадки ГОСК и утилизация обезвоженного осадка сточных вод. Имеющиеся технологические цепочки сооружений обеспечивают механическую и полную биологическую очистку поступающих на них хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод г. Ульяновск в соответствии с нормативными требованиями, предъявляемыми к качеству сточных вод после полной биологической очистки, но недостаточной по нормативным требованиям, предъявляемым к качеству сточных вод, выпускаемых в водоем рыбохозяйственного водопользования.

По имеющимся данным с городских очистных сооружений канализации сбрасывается более 90 % сброса всех загрязняющих веществ. На ОСК левого и правого берега поступают производственные стоки большинства предприятий города и производится водоотведение с жилого сектора, составляющее около 60 млн м³/год [5].

Ключевые слова:

водохранилище,
гидрохимические
показатели качества,
загрязняющие
вещества

Локальные очистные сооружения подавляющего большинства предприятий г. Ульяновск работают плохо или вообще отсутствуют, поэтому большая часть стоков поступает в р. Волга.

Основными загрязнителями Куйбышевского водохранилища в г. Ульяновск являются следующие предприятия, имеющие наибольшие объемы водоотведения: ОАО «УАЗ», ОАО «Волжские моторы»; АО «Авиастар»; ФГУП ПО «Ульяновский машиностроительный завод»; МП ВКХ «Ульяновскводоканал», а также ОАО «Ульяновскцемент».

Сотни миллионов кубометров сточных вод сбрасываются в водохранилище предприятиями, расположенными выше по течению, за пределами рассматриваемой территории. Кроме стоков с промышленных предприятий в Куйбышевское водохранилище попадают сточные воды с населенных пунктов, животноводческих ферм, домов отдыха и т.д. С ними в водохранилище поступает большое количество азота аммонийного, азота нитратного, жиров, фосфатов, сульфатов, СПАВ, свинца, хрома, цинка и других загрязняющих веществ и элементов.

Высокие содержания соединений азота в сбрасываемых в водохранилище сточных водах можно объяснить технологией их очистки (обеззараживание хлором). Соответственно, в непосредственной близости от очистных сооружений отмечается наибольшее загрязнение донных отложений токсичными элементами.

К тому же донные отложения, обладающие высокой поглотительной способностью по отношению к микроэлементам и являющиеся одним из факторов самоочищения водных объектов от соединений тяжелых металлов, в данных условиях выступают в качестве источника вторичного загрязнения.

Следует отметить, что на накопление поллютантов в донных отложениях большое влияние оказывают гидрологические характеристики водного объекта – скорость течения реки, глубина, а также наличие водной растительности, количество аллохтонного и автохтонного органического вещества и т.д.

Кроме того, к основным источникам, формирующим донные осадки, относятся переотложенные почвенные горизонты и почвообразующие породы, поступающие в водоем за счет абразии берегов и эрозийных процессов, организованные и неорганизованные выпуски источников загрязнения [6]. Для г. Ульяновск отмечается высокая степень развития оползневых процессов, приводящих к поступлению большого количества почвообразующих пород и грунтов в Куйбышевское водохранилище.

Важным фактом является то, что экологическое состояние Куйбышевского водохранилища представляет особую значимость для города, так как оно является единственным источником централизованного водоснабжения (ежегодно 150-200 млн м³, в том числе 120-150 млн м³ для хозяйственно-питьевых целей). Кроме того, оно широко используется в рекреационных целях.

Данные о неблагоприятном экологическом состоянии Куйбышевского водохранилища, полученные в настоящей работе, подтверждаются информацией, приведенной в обзоре о состоянии окружающей среды в РФ за 2009 г. [7]. В обзоре отмечается, что Куйбышевское водохранилище является одним из наиболее загрязненных водных объектов, экосистема которого находится в состоянии экологического регресса. Оценка качества поверхностных вод бассейна р. Волга показала, что в большинстве случаев вода оценивается 3 и 4 классами качества, то есть как «загрязненная» и «грязная». Вода Куйбышевского водохранилища в 2009 г в большинстве створов характеризовалась 3 классом («загрязненная») [7].

Заключение

Таким образом, результаты выполненных исследований показывают необходимость комплексного систематического контроля и анализа состояния экосистемы Куйбышевского водохранилища, позволяющих осуществить прогноз экологической обстановки, выдачу рекомендаций по достижению экологической безопасности, устойчивому эколого-экономическому развитию и направлениям социально-экологической реабилитации территории, а значит и более рациональному ее использованию. Прежде всего, это сокращение сбросов сточных вод с помощью увеличения мощности и усовершенствования технологий очистных соору-

жений, ввода в действие замкнутого цикла водопотребления и водоотведения, реконструкция предприятий.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Литература

1. Янин Е.П. Экологическая геохимия и проблемы биогенной миграции химических элементов 3-го рода // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы: Труды биогеохимической лаборатории. М.: Наука, 2003. С. 37-75.
2. Охупкин А.Г. Видовой состав фитопланктона как показатель условий существования в водотоках разного типа // Ботанический журнал, 1998. Т. 83 (9). С. 1-13.
3. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.
4. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть III. Методы биологического анализа вод. М.: Изд. СЭВ, 1976. 185 с.
5. Схема территориального планирования города Ульяновска. Ульяновск: 2008.
6. Кочеткова М.Ю., Чекмарёва Н.А. Оценка воздействия тяжелых металлов донных отложений на экосистему на примере Горьковского, Чебоксарского, Куйбышевского водохранилищ // Материалы научно-практической конференции (с международным участием) «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России», г. Азов. – Ростов-на-Дону.- 2009. – Часть 2. – С. 66-69.
7. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2009 год.. М.: Росгидромет, 2010. 177 с.

О.А. Zavaltseva, L.V. Konovalova, V.V. Svetukhin

MODERN ECO-HYDROCHEMICAL STATE OF KUIBYSHEV RESERVOIR WITHIN ULYANOVSK REGION

Estimation of ecological condition of water and bottom sediments of the Kuibyshev water basin is executed.

The basic polluting substances of the investigated water system have been revealed.

Key words: water basin, the hydrochemical indicators of polluting substances

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ортоборной кислоты в минеральных ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ Новосибирской области

Описаны результаты многолетних исследований подземных минеральных вод Новосибирской области с повышенным содержанием бора (по ортоборной кислоте), проведенных различными физико-химическими методами. Получены данные о количественном содержании ортоборной кислоты в изученных водах, и сделаны выводы о стабильности этих содержаний в течение длительного периода времени.

Введение

На территории Новосибирской области, в частности в ее западных и юго-западных районах, единственным источником воды для централизованного хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения является водоносный комплекс покурской свиты нижнего-верхнего мела. Этот комплекс является продуктивным и на минеральные питьевые воды с минерализацией от 2,0 до 3,0 г/дм³, в основном, хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава [1]. Таким образом, в данном регионе необходимо осуществлять строгий контроль за составом и качеством как питьевой воды, так и минеральных питьевых вод, широко используемых для целей розлива. Причем данные виды вод контролируются по различным показателям, зачастую те нормы, которые предъявляются к питьевым водам, оказываются совершенно не пригодными для оценки качества минеральных вод. Нашей лабораторией осуществляется многолетний мониторинг качества и состава минеральных питьевых вод данного региона по многим показателям, одним из которых является ортоборная кислота. В данной работе исследованы воды ряда месторождений и одиночных скважин.

На территории Новосибирской области минеральные питьевые воды выявлены в г. Татарск (скв. №№ 10-86, 12-334), п. Оз. Карачи (скв. №№ 12-434, БА-93), п. Чаны (скв. № БА-87, Н-0393). Данные воды, в основном, относятся к маломинерализован-

Н.Г. Сидорина*,
руководитель
Испытательной
лаборатории
природных лечебных
ресурсов,
ФГУ «Томский
научно-
исследовательский
институт
курортологии и
физиотерапии»
(ФГУ «ТНИИКиФ
ФМБА России»)

Н.А. Колпакова,
профессор, доктор
химических наук,
кафедра физической
и аналитической
химии химико-
технологического
факультета,
Томский
политехнический
университет



ным (М 2,0-3,0 г/дм³) хлоридно-гидрокарбонатным натриевым со слабо щелочной (щелочной) реакцией водной среды.

К минеральным водам хлоридного натриевого состава различной минерализации относятся подземные воды скважин №№ 5-98 (Дупленский участок), 1-443 (Доволенская), 1 (Витимская). Скважина № 5-98 вскрывает водоносный нижнемеловой горизонт (кялинская свита) в интервале глубин 410-440 м, минерализация воды составляет 2,5-3,0 г/дм³. Скважина № 1-443 (санаторий «Доволенский») глубиной 1306 м вскрывает водоносный горизонт верхнеюрского возраста максимоярской свиты [2].

Согласно принятой в бальнеологии классификации [3] к борным относятся минеральные воды, содержащие не менее 35,0 мг/дм³ ортоборной кислоты Н₃ВО₃.

Бор – необходимый компонент обменных реакций в живом организме. Он имеет ярко выраженное биологическое, фармакологическое и токсическое действие, обладает антимикробными свойствами и способствует лечению кожных заболеваний. Однако постоянное потребление с питьевой водой больших концентраций бора (до 3 мг/дм³) может

* Адрес для корреспонденции: sidorina_ng@mail.ru

вызвать заболевания желудочно-кишечного тракта и легких. Таким образом, минеральные питьевые воды, содержащие ортоборную кислоту в концентрациях, близких к $35,0 \text{ мг/дм}^3$, не рекомендуется использовать ежедневно.

Основные формы миграции бора в подземных водах – ортоборная и тетраборная кислоты [3]. В слабокислых, нейтральных и щелочных средах ортоборная кислота практически не диссоциирует на ионы. Заметное влияние ионов этой кислоты наблюдается при pH 8,5.

Устойчивая форма миграции тетраборной кислоты в подземных водах – ион $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7^-$. В щелочных средах с pH 9,0 кроме ионов ортоборной и тетраборной кислот мигрируют ионы метаборной HBO_2 кислоты.

В минеральных водах, содержащих бор в количествах менее $0,12 \text{ г/дм}^3$, в кислых, слабокислых и нейтральных средах весь бор находится в форме недиссоциированной ортоборной кислоты. При повышении концентрации бора до $0,74 \text{ г/дм}^3$ в кислых и слабокислых средах наряду с ортоборной присутствует тетраборная кислота, роль ионов которой возрастает в слабощелочной среде при pH 7,5–9,5. При концентрации бора $1,55 \text{ г/дм}^3$ H_3BO_3 в нейтральной и слабощелочной средах преобладают ионы тетраборной кислоты [1].

Материалы и методы исследования

Одним из широко используемых методов определения бора в пресных водах является метод флуориметрии с диапазоном измеряемых концентраций от $0,05$ до $5,0 \text{ мг/дм}^3$. Метод основан на взаимодействии ионов бората с хромотроповой кислотой в присутствии трилона Б (маскирующего ионы металлов) с образованием флуоресцирующего комплекса и последующим измерением интенсивности его флуоресценции. Присутствие в воде до 1 г/дм^3 аммония, щелочных, щелочноземельных элементов, магния, алюминия, до 100 мг/дм^3 фосфата, до 10 мг/дм^3 фторида, цинка, свинца, меди, железа не влияет на результат определения ионов бора данным методом.

Целью работы являлось изучение возможности использования для определения бора в природных минеральных водах метода pH-метрического титрования, который более удобен при исследовании вод с разнообразной минерализацией и ионно-солевым составом. Кроме того, данный метод не требует предварительной пробоподготовки, что позволяет значительно ускорить проведение исследований.

Ключевые слова:

Новосибирская область, минеральные воды, бор, ортоборная кислота

Метод pH-метрического титрования в присутствии сорбита для определения ортоборной кислоты в водах известен достаточно давно [4]. Он позволяет определять бор, находящийся в виде аниона BO_3^{3-} в достаточно широких пределах концентраций. Методика определения основана на способности борной кислоты к образованию с сорбитом более сильной комплексной сорбито-борной кислоты, титруемой гидроксидом натрия. Конец титрования фиксируется с помощью метода титрования «до постоянного pH». Титрование проводят в закрытом стакане на установке, состоящей из универсального иономера (Анион-4100, «Инфраспаканалит»), стеклянного комбинированного электрода (ЭСК-10601), магнитной мешалки, бюретки, заполненной раствором гидроксида натрия. Для предохранения щелочи от поглощения углекислого газа из воздуха используют насадку с аскаритом.

Сущность методики титрования «до постоянного pH» заключается в следующем. Раствор, содержащий борную кислоту, титруют гидроксидом натрия до определенного значения pH (в данном случае до pH 8,0), не фиксируя расход реагента, так как сначала титруются минеральные кислоты. Затем добавляют сорбит (при этом происходит уменьшение pH раствора за счет образования сорбито-борной кислоты) и вновь титруют раствор до pH 8,0, отмечая при этом расход гидроксида натрия, вступившего в реакцию, на титрование сорбито-борной кислоты.

При исследовании минеральных вод оценивается комплекс основных катионов и анионов, определяющих состав и тип анализируемой пробы воды. С помощью различных физико-химических методов (титриметрии, гравиметрии и др.) определяется содержание ионов Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , рассчитывается общая минерализация. Исследованные нами минеральные воды отличаются достаточно высоким содержанием гидрокарбонат-ионов (суммарно с карбонат-ионами), оказывающих мешающее влияние при определении ортоборной кислоты. При проведении анализа для удаления HCO_3^- добавляли $0,1 \text{ н HCl}$ (до pH 2,5–3,0), а затем раствор перемешивали до полного удаления CO_2 .

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты исследований.

На рис. 1 и 2 приведены данные о содержании ортоборной кислоты в минеральной воде скважин № 10-86 и № 12-434 за длительный период исследований.

Таблица 1

Содержание основных анионов и катионов в воде скважин

Скважина, №	Содержание, мг/дм ³						
	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₃ BO ₃
12-434	729,1	3,4±0,7	6,4±1,0	454,4±7,6	937,8±23,6	197,3±5,0	22,9±1,0
10-86	749,9	3,0±0,6	5,0±1,4	337,3±5,7	1037,0±26,1	249,0±6,3	47,3±2,0
БА-93	713,7	2,4±0,5	8,0±1,2	369,2±6,2	1000,4±25,2	232,0±5,9	20,6±0,9
БА-87	642,9	6,0±0,7	8,0±1,2	372,8±6,2	915,0±23,1	160,2±5,4	45,3±1,9
12-334	669,3	4,5±0,9	7,5±1,1	284,0±4,8	1079,7±27,2	199,2±5,0	32,0±1,6
103-00	936,1	6,0±0,7	15,0±1,3	683,4±11,5	695,0±17,5	522,6±8,8	26,6±1,1
5-98	937,7	15,6±1,1	31,0±1,3	1420,0±23,9	219,6±7,4	<9,0	5,43±0,8
1-443	2577,2	39,0±1,6	75,0±1,9	3798,5±63,8	732,0±18,4	<9,0	9,2±0,9
1	7083,8	24,0±1,0	1300,0±32,8	13135,0±220,7	286,0±7,2	12,5±0,5	103,0±4,3

Согласно полученным результатам, содержание ортоборной кислоты в воде скважины № 10-86 (г. Татарск) за представленный период изменялось в пределах 32,0-50,0 мг/дм³ (рис. 1). При этом за данный период времени практически во всех исследованных пробах воды наблюдается содержание ортоборной кислоты свыше 35,0 мг/дм³. Таким образом, вода данной скважины относится к борным.

В изменении концентрации ортоборной кислоты в воде скв. № 12-434 (рис. 2) не наблюдалась какая-либо закономерность, концентрация менялась в широких пределах, практически не достигая бальнеологической нормы.

Обобщенные результаты содержания ортоборной кислоты в водах различного состава представлены в табл. 2, где М – общая минерализация (расчетная величина, определяющая сумму основных анионов и катионов).

Согласно данным, приведенным в табл. 2, маломинерализованные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды содержат ортоборную кислоту в широком диапазоне концентраций. Из приведенных вод к борным можно отнести воды скважин №№ 10-86, БА-87, 12-334. Воды скважин №№ 5-98 и 1-443 хлоридного натриевого типа содержат ортоборную кислоту в количествах, значительно ниже кондиционных (35,0 мг/дм³). Вода скв. № 1 (Витинская) обладает достаточно высокой минерализацией и относится к водам наружного применения.

В табл. 3 приведены данные, полученные при исследовании вод скважин разными методами – флуориметрией, атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС), рН-метрическим титрованием. При сравнении этих данных можно сделать вывод о достоверности полученных результатов.

Заключение

Исследованные минеральные воды имеют широкое применение в лечебно-профилактических учреждениях, а также используются для розлива бутылированных минеральных лечебно-столовых вод, что, несомненно, обуславливает необходимость постоянного контроля за их составом и каче-

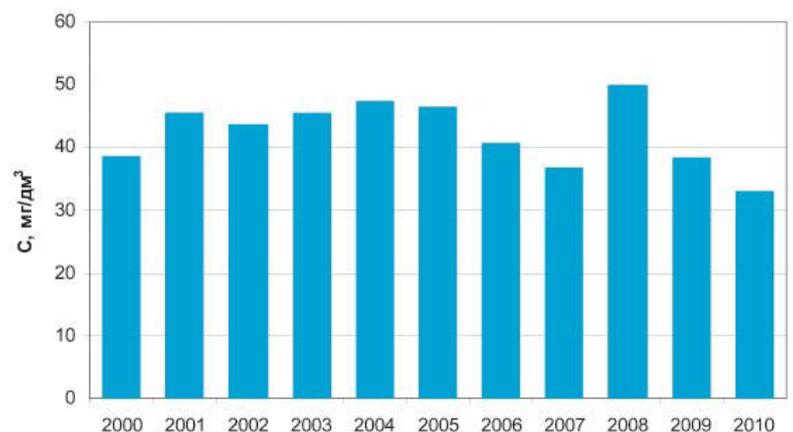


Рис. 1. Содержание H₃BO₃ в воде скв. № 10-86 (г. Татарск).

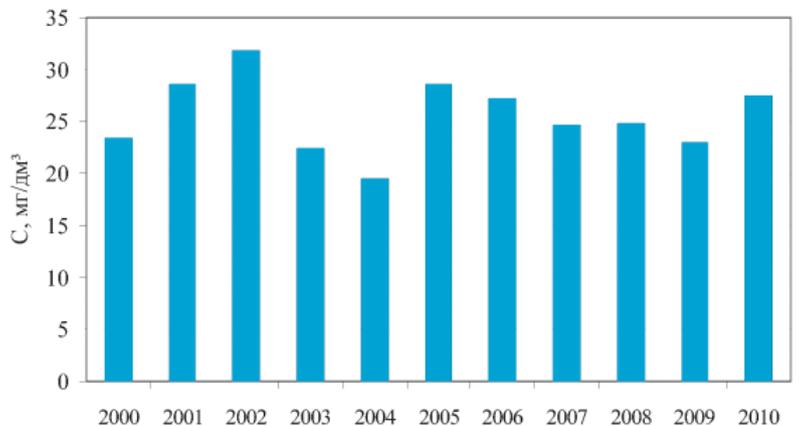


Рис. 2. Содержание H₃BO₃ в воде скв. № 12-434 (п. Оз. Карачи).

Таблица 2

Содержание ортоборной кислоты в водах Новосибирской области

Объект исследования	Определяемые показатели			
	Тип воды	pH	М, г/дм ³	Содержание H ₃ BO ₃ , мг/дм ³
Скв. № 12-434	HCO ₃ - Cl-Na	8,0-9,0	2,1-2,6	16,3-37,0
Скв. № 10-86	HCO ₃ - Cl-Na	8,2-9,1	2,2-2,4	36,5-50,0
Скв. № БА-93	HCO ₃ - Cl-Na	7,4-8,8	2,3-2,5	20,2-35,0
Скв. № БА-87	HCO ₃ - Cl-Na	8,2-8,3	2,2-2,3	40,1-45,3
Скв. № 12-334	HCO ₃ - Cl-Na	8,3-8,4	2,2-2,3	19,8-32,0
Скв. № 103-00	HCO ₃ -SO ₄ -Cl-Na	7,9-8,5	2,8-2,9	25,5-33,9
Скв. № 5-98	Cl-Na	7,1-8,0	2,6-2,7	5,4-15,6
Скв. № 1-443	Cl-Na	7,3-8,0	7,3-8,0	6,5-13,1
Скв. № 1	Cl-Na	7,0-7,2	22,1-22,4	103,0-116,9

Таблица 3

Содержание ортоборной кислоты, определенное разными методами

Объект исследования	Концентрация H ₃ BO ₃ , мг/дм ³		
	Флуориметрия	АЭС с ИСП (ИСП-АЭС)	pH-метрическое титрование
Скв. № 12-434	38,3±3,8	39,9±16,0	37,0±1,6
Скв. № 10-86	57,5±5,7	59,5±23,8	47,0±2,0
Скв. № БА-93	36,4±3,6	35,5±14,2	35,0±1,4

ством. Применение метода pH-метрического титрования в присутствии сорбита для определения ортоборной кислоты в минеральных водах позволяет достаточно точно и быстро контролировать содержание ортоборной кислоты в водах различного состава и минерализации.

Литература

1. Курортно-рекреационный потенциал Западной Сибири / под ред. Е.Ф. Левицкого, В.Б. Адилова. Томск: (Изд-во), 2002. 228 с.
2. Полюхович Л.Я. К вопросу распространенности минеральных вод крымского типа на территории Новосибирской области / Л.Я. Полюхович, О.В. Мачкасова // Сб. материалов конгресса «Здравница-2001», Москва, 2001, С. 123-124
3. ГОСТ 13273-88 Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1988. 27 с.
4. Немодрук А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. М.: Наука, 1964. 283 с.

N.G. Sidorina, N.A. Kolpakov

ORTHOBORIC ACID DEFINITION IN MINERAL DRINKING WATERS OF NOVOSIBIRSK REGION

Long-term studies of boron-enriched underground mineral waters of the Novosibirsk region have been carried out, various physico-chemical methods being applied. The

data on orthoboric acid content in the water has been presented, the orthoboric acid concentration was proved to be stable for a long time period.

Key words: Novosibirsk region, mineral water, boron, orthoboric acid

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ низконапорной гидродинамической КАВИТАЦИИ в процессах очистки **СТОЧНЫХ ВОД**

Экспериментально подтверждена возможность интенсификации каталитического окисления пероксидом водорода органических загрязнителей сточных вод в условиях низконапорной гидродинамической кавитации. Представлены результаты моделирования процессов гидродинамической кавитации с использованием программного комплекса Flow-3D.

Введение

Анализируя современное состояние методов очистки производственных сточных вод от токсичных органических биорезистентных соединений, следует указать на их большое разнообразие; при этом сохраняется актуальность оптимизации существующих и поиск новых методов очистки, а также создание новых высокоэффективных и экономически рациональных технологий обезвреживания стоков.

Именно поэтому в последнее время комбинированные окислительные процессы, получившие название Advanced Oxidation Processes (AOP), интенсивно исследуются и рассматриваются альтернативой традиционным способам удаления токсичных загрязнителей [1]. Суть AOP заключается в жидкофазном окислении соединений генерированными высоко-реакционными частицами активированного кислорода, в первую очередь •ОН-радикалами. Методы очистки сточных вод с использованием AOP потенциально являются экологически чистыми, поскольку при их реализации достигается полная минерализация примесей без образования вторичных загрязнителей. Особую роль среди них занимают железопероксидные методы, основанные на реакциях диспропорционирования пероксида водорода в присутствии ионов железа с образованием ОН-радикалов [2-5]. Также возрастает интерес к комбинирован-

А.А. Батоева*,
кандидат технических наук, доцент, заведующая лабораторией инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

Д.Г. Асеев,
кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

ным окислительным физико-химическим процессам, протекающим в условиях гидродинамической кавитации, которая инициирует либо активирует радикально-цепные реакции за счет энергии, высвобождаемой при понижении давления вследствие возникновения больших местных скоростей в турбулентных потоках в момент разрыва сплошности жидкой среды [6].

Цель настоящей работы – изучение возможности использования низконапорной гидродинамической кавитации ($P \leq 10$ атм) для интенсификации процессов окисления токсичных органических примесей в железопероксидных системах.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились на модельных растворах фенола с концентрацией 0,213 ммоль/л и кислотного азокрасителя метилового оранжевого (4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия) с концентрацией 0,03 ммоль/л в статических и динамических условиях при продолжительности процесса 1–30 мин. Гальванохимическая обработка осуществлялась в присутствии пероксида водорода на гальванопаре Fe-Cu [4, 7]. В качестве компонентов гальванопары использовали отходы металлообработки – чугунную и медную стружку, при массовом соотношении 10:1. Экспериментальные серии в статических условиях проводили в стеклянном реакторе объемом 150 мл с перемешиванием и барботированием воздуха. В качестве катализатора при обработке реагентом Фентона использовали сульфат железа (II). Корректировку реакции среды осуществляли растворами H_2SO_4

* Адрес для корреспонденции: abat@binm.bsnet.ru

и NaOH. Все эксперименты проводились при постоянной температуре $20 \pm 0,2$ °С.

Для изучения окислительной деструкции фенола использовали спектрофотометрический метод. Спектры поглощения растворов регистрировали в УФ области (250-320 нм) с помощью спектрофотометра UV-Vis Agilent 8453 в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. Для устранения мешающего влияния железа водные растворы фенола экстрагировали полярным растворителем – бутилацетатом ($\epsilon_{273\text{нм}} = 1869$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Изменение концентрации красителя в растворе (степень обесцвечивания) контролировали фотокolorиметрическим методом при характеристической длине волны 463 нм ($\epsilon_{463\text{нм}} = 25600$ л·моль⁻¹·см⁻¹) на приборе КФК-3-01. Для устранения мешающего влияния железа при спектрофотометрировании растворы красителя подщелачивали до pH 8 и отфильтровывали.

Определение концентрации общего железа проводили фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Для измерения реакции среды использовали pH-метр MultiLine P4.

Исследования проводились на установке (рис. 1), работа которой организована следующим образом: поток рабочей жидкости из усреднителя нагнетается насосом по подающей рециркуляционной линии в генератор кавитации, где формируется область пониженного давления и развивается кавитация, из реактора жидкость либо возвращается в усреднитель на повторную обработку, либо возможен отвод очищенной воды.

Термостат с внешним охлаждением поддерживает заданную температуру $20 \pm 0,2$ °С, в качестве холодильника используется трубча-

М.Р. Сизых,
кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

М.С. Хандархаева,
кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН (БИП СО РАН)

тый контур из нержавеющей стали. В качестве генератора гидродинамической кавитации струйного типа использовали форсунки с разным диаметром входного отверстия круглого сечения.

Результаты и их обсуждение

Известно, что при достижении критического значения числа кавитации kr в рассматриваемом местном сопротивлении начинается кавитация [8]. Число кавитации рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{P - P_{\text{н.п.}}}{0,5 \rho v^2}, \quad (1)$$

где v – скорость течения жидкости, найденная по формуле равная

$$v = \frac{Q}{\omega}$$

Q – производительность устройства,

ω – площадь поперечного сечения входного отверстия форсунки,

P – внешнее давление (101325 Па),

$P_{\text{н.п.}}$ – давление насыщенных паров (2338 Па при 20 °С),

ρ – плотность воды (998,2 кг/м³ при 20 °С).

Значения критического числа кавитации для разных местных сопротивлений определяются, как правило, экспериментально. Они связаны с коэффициентом местного сопротивления в бескавитационном режиме. В данной работе для расчета $\sigma_{\text{кр}}$ использовали зависимость, предложенную авторами [8] для местных сопротивлений, вызванных изменением сечения потока:

$$\sigma_{\text{кр}} = \zeta + 2\sqrt{\zeta}, \quad (2)$$

где ζ – коэффициент местного сопротивления.

Коэффициент местного сопротивления используемых форсунок в виде сходящихся переходных конусов (конфузоров) зависит от угла конусности и соотношения диаметров. Для коротких конусов он может быть найден по формуле:

$$\zeta = K_{\text{п.с.}} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^2, \quad (3)$$

где $K_{\text{п.с.}}$ – коэффициент смягчения при постепенном сужении, зависящий от угла конусности α может быть найден по формуле, справедливой до $\alpha = 60^\circ$.

$$K = 2,49383/\alpha + 0,143004, \quad (4)$$

В нашем случае угол конусности α найден расчетом из геометрических параметров

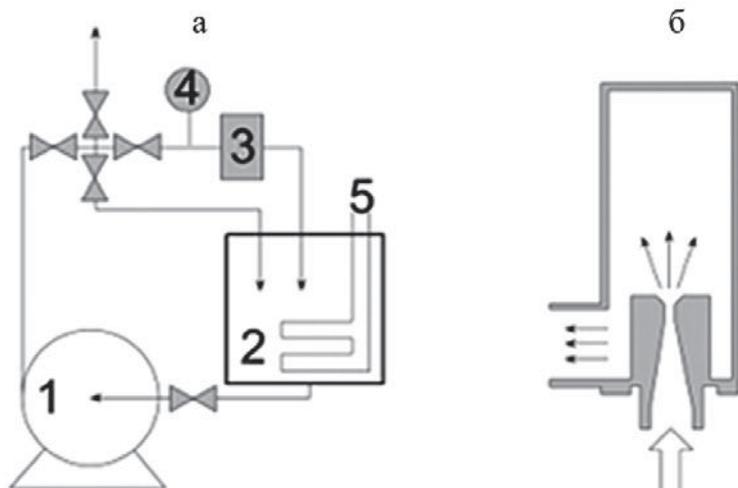


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а) и кавитационной камеры (б). 1 – центробежный насос Grundfos CRNE 1-15, 2 – емкость усреднитель, 3 – кавитационная камера, 4 – манометр, 5 – термостатирующий контур.

Таблица 1

Расчитанные значения гидродинамических параметров

Диаметр входного отверстия форсунки, мм	Критическое число кавитации, $\sigma_{кр}$	Давление $P_{кр}$, атм	Скорость потока, м/с
1	0,8935	2,25	14,90
2	0,8901	2,65	14,93
3	0,8843	2,66	14,98
4	0,8756	1,34	15,05

форсунки и равен $12,41^\circ$. Коэффициент сжатия струи ε в узком трубопроводе ω_1 к площади сечения узкой трубы ω_2 , найден по формуле Альгшуля:

$$\varepsilon = 0,57 + \frac{0,043}{1,1 - \frac{\omega_2}{\omega_1}}, \quad (5)$$

Используя вышеприведенные формулы и экспериментальные результаты, были рассчитаны $\sigma_{кр}$ и $P_{кр}$ для форсунок с различным диаметром входного сопла (табл. 1).

Анализ полученных эмпирических зависимостей (рис. 2) и результаты расчетов свидетельствуют о преимуществах использования форсунок с диаметром входного сопла 4 мм, т.к. критическое давление, т.е. давление жидкости, протекающей через форсунку, при котором возникает кавитация минимально, а производительность устройства максимальна. Для детального понимания характера явлений, происходящих в кавитационной камере, было проведено компьютерное моделирование с использованием программного комплекса вычислительной гидродинамики *Flow-3D* (ЗАО «Русская промышленная компания», г. Москва). Кавитация в *Flow-3D* рассчитывалась явным образом, т.е. с моделированием физических процессов типа разрывов сплошности жидкости и отслеживанием динамики кавитационной области, в которой эти разрывы происходят.

Были заданы следующие исходные параметры математического моделирования процесса: давление кавитации, т.е. давление, при котором начинается процесс образования пузырьков – 0,9 атм, время образования кавитационного пузырька, т.е. время, за которое заканчиваются переходные процессы и пузырек достигает стационарного состояния – 0,001 с. Результаты моделирования для случая входного давления 5 атм с конической форсункой 4 мм позволяют отчетливо визуализировать формирование кавитационных областей и оценить распределение полей давлений и скоростей в рабочей зоне реактора (рис. 3).

При этом расхождение между теоретически рассчитанными значениями основных параметров кавитационного процесса в зависимости от входного давления, полученными путем проведения вычислительных экспериментов с использованием “Flow-3D”, с экспериментально полученными результатами не превышало 6,5 %.

Экспериментальные результаты по деструкции фенола при осуществлении гальванохимического метода окисления (Fe^0/H_2O_2) в условиях низконапорной гидродинамической кавитации также хорошо согласуются с предложенной математической моделью.

Установлено, что обработка растворов фенола ($[Ph]=0,213$ ммоль/л, $[H_2O_2] = 1,5$ ммоль/л, pH 4) в начальный момент возникновения кавитации $1 > \sigma > \sigma_{кр}$ ($P=1,1$ атм, $\sigma=0,89$) и в режиме развитой кавитации $\sigma < \sigma_{кр}$ ($P=2,5$ атм, $\sigma=0,47$) по сравнению с обработкой в статическом реакторе с перемешиванием и барботированием кислородом воздуха способствует увеличению эффективности окисления ($\tau=5$ мин) на 12% и 27%,

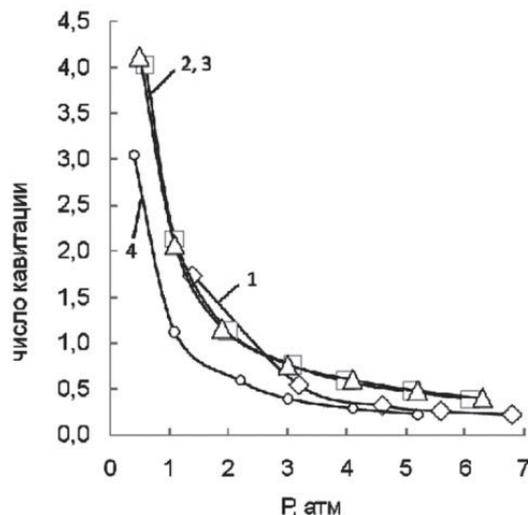


Рис. 2. Зависимости числа кавитации от давления для разных диаметров входного отверстия форсунок: 1 – 1 мм, 2 – 2 мм, 3 – 3 мм, 4 – 4 мм.

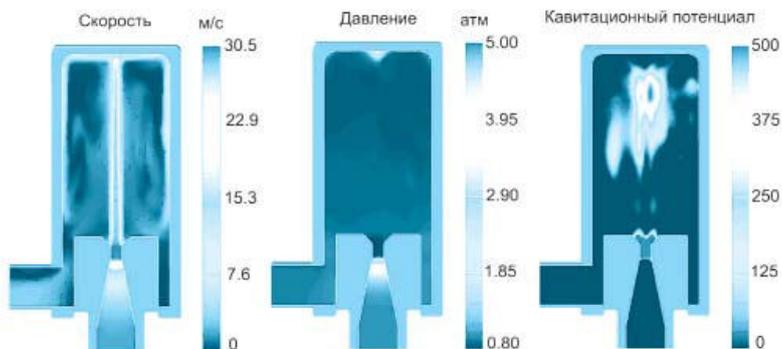
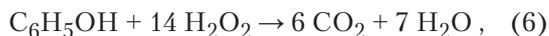


Рис. 3. Распределение полей давлений и скоростей, кавитационного потенциала в рабочей зоне реактора в условиях низконапорной гидродинамической кавитации.

соответственно (рис. 4) при меньшем молярном соотношении пероксид водорода – фенол (7:1), что составляет 50 % от стехиометрически необходимого (14 М H₂O₂ на 1 М фенола согласно гипотетическому уравнению реакции (6)).



С ростом рабочего давления от 2,5 до 5 атм ($\sigma=0,37$) увеличивается начальная скорость реакции окисления (~ 20 %), однако полная конверсия исходного вещества и основных продуктов его деструкции ароматического ряда достигается при одинаковой продолжительности обработки (10 мин).

Изучена возможность применения гидродинамической кавитации для интенсификации процесса окислительной деструкции реагентом Фентона (Fe²⁺/H₂O₂) более сложных по химической природе соединений – красителей. На примере кислотного азокрасителя метилового оранжевого (рис. 5) установлено, что кавитационное воздействие позволяет повысить эффективность окислительной деструкции, при этом полное обесцвечивание раствора красителя наблюдается при концентрации окислителя, составляющей 50 % от стехиометрически необходимого, рассчитанного по гипотетическому уравнению реакции (7):

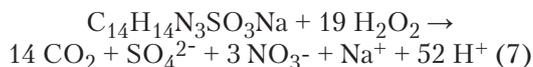


Рис. 4. Влияние условий кавитационного воздействия на эффективность окисления фенола (а) и характер изменения электронных спектров поглощения (б): 1* – без кавитационного воздействия при [H₂O₂]=3 ммоль/л, 2 – P=1,1 атм, 3 – P=2,5 атм, 4 – P=5,0 атм. [H₂O₂]=1,5 ммоль/л, рН_{исх}=4,0, время обработки 5 мин.

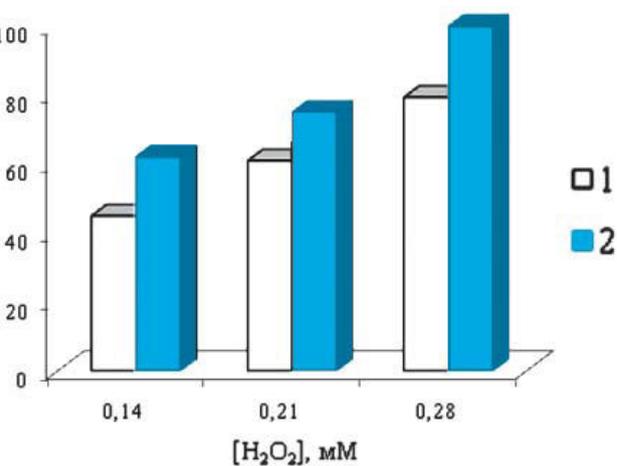
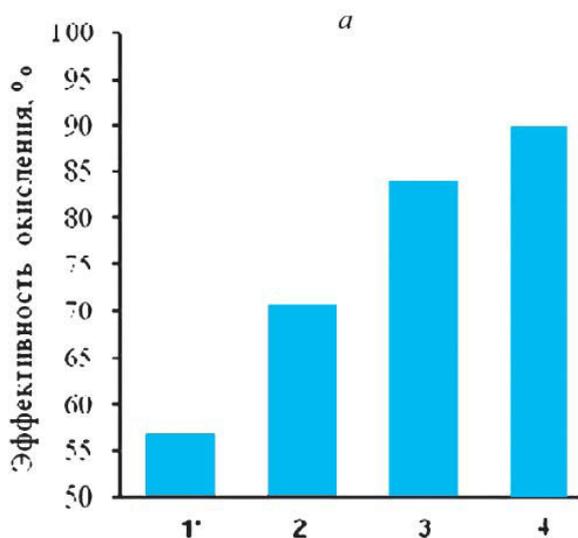
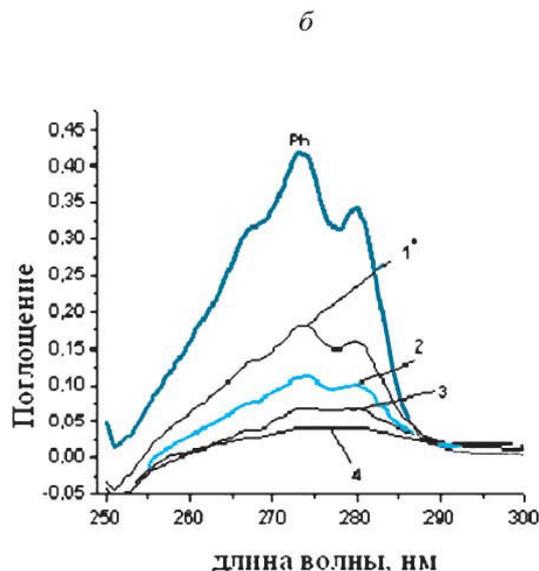


Рис. 5. Эффективность обесцвечивания раствора красителя метилового оранжевого в железопероксидной системе при различной концентрации окислителя с кавитационной обработкой (2) и без (1). [Fe²⁺]=0,089 ммоль/л, P= 6 атм. рН_{исх} = 3,0, время обработки 5 мин

Коллапсирующие микропузырьки можно рассматривать как микрохимические реакторы, в которых при экстремальных условиях происходит активация различных физико-химических процессов. Увеличение эффективности окисления органических загрязнителей в железо-пероксидных системах при кавитационном воздействии, предположительно, происходит за счет активации молекул, образования дополнительных активных частиц, при прямом разложении воды, в частности, гидроксильных радикалов, что способствует иницированию и поддержанию радикально-цепных реакций окисления. Кроме того, кавитация способствует увеличению эффективности массообменных процессов путем создания нестационарной гидродинамической обстановки на границе раздела фаз.



Заключение

Экспериментально подтверждена возможность интенсификации процессов каталитического окисления органических соединений в условиях низконапорной гидродинамической кавитации с использованием устройств струйного типа. Установлено, что при кавитационной обработке полная конверсия фенола и азокрасителя метилового оранжевого происходит при расходе окислителя, составляющем 50 % от стехиометрически необходимого. Показана возможность использования программного комплекса Flow-3D для математического моделирования физических процессов типа разрывов сплошности жидкости, происходящих в условиях низконапорной гидродинамической кавитации в рабочей зоне реактора, с целью отслеживания динамики кавитационной области.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-08-00867-а.

Литература

1. Andreozzi R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery / R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta // Catalysis today. 1999. V. 53, № 7. P. 51-59.
2. Neyens E. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique /

Ключевые слова:

гидродинамическая кавитация, комбинированные окислительные методы, очистка сточных вод

E. Neyens, J. Baeyens // Journal of Hazardous Materials. 2003. V. 98. P. 33-50.

3. Malato S. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends / S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak // Catalysis Today. 2009. V. 147. P. 1-59.

4. Батоева А.А. Гальванохимическое окисление фенолов / А.А. Батоева, М.Р. Сизых, А.А. Рязанцев, М.С. Хандархаева, Д.Г. Асеев // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, Вып. 8. С. 1326-1329.

5. Bremner D.H. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide / D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houllmare, K.-C. Namkung // Applied Catalysis B: Environmental. 2006. V. 63. P. 15-19.

6. Gogate P.R. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods / P. R. Gogate, A. B. Pandit // Advances in Environmental Research. 2004. V. 8, Iss. 3-4. P. 553-597.

7. Батоева А.А. Гальванохимическое окисление 2- хлорфенола / А.А. Батоева, М.Р. Сизых, А.А. Рязанцев // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 13. № 4. С. 343-348.

8. Примеры расчетов по гидравлике / Под ред. А.Д. Альшуля. М.: Стройиздат, 1977. 255 с.

A.A. Batoeva, D.G. Aseev, M.R. Sizikh, M.S. Handarhaeva

LOW-PRESSURE HYDRODYNAMIC CAVITATION IN THE PROCESS OF WASTE WATER TREATMENT

The process of hydrogen peroxide catalytic oxidation of organic wastewater contaminants has been proved to be intensified in a low-pressure hydrodynamic cavitation.

Results of hydrodynamic cavitation simulation process using a software package Flow-3D have been presented.

Key words: hydrodynamic cavitation, advanced oxidation processes, wastewater treatment

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ деструкция органических красителей реактивом ФЕНТОНА И АНОЛИТОМ

Исследованы процессы обесцвечивания и окислительной деструкции модельных водных растворов индивидуальных красителей с использованием реактива Фентона и анолита, полученного электрохимической обработкой водного раствора NaCl. Установлено, что степени обесцвечивания превышают 99 %, при этом малорастворимые красители (дисперсный Lamprsnion Orange H3R, кубовый Indanthrone Green FFB и активный Turquoise Blue G) не подвержены глубокой окислительной деструкции. Приведены спектры электронного поглощения и результаты определения острой токсичности некоторых красителей и продуктов их окислительной деструкции.



Введение

В настоящее время особое внимание уделяется защите гидросферы. Текстильная промышленность является одним из серьезных источников загрязнения окружающей среды, используя большое количество химических реагентов и являясь источником сильнозагрязненных сточных вод [1]. Одними из наиболее токсичных и биологически трудноразлагаемых веществ являются органические красители.

Методы очистки вод от красителей выбирают исходя из различных параметров, таких как концентрация и вид загрязняющих веществ, объем сточных вод и стоимости процесса очистки. В настоящее время перспективно развиваются и применяются для обработки различных по составу сточных вод методы окислительной деструкции с использованием гипохлорита натрия, пероксида водорода и др.

В данной статье представлены результаты работы по обесцвечиванию и деструкции органических красителей с помощью реактива Фентона (пероксид водорода в присутствии солей железа), а также электрохимического раствора (анолита), получаемого из водного раствора хлорида натрия в установ-

Н.Е. Кручинина*,
доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Ш. Аммар,
аспирант кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ке электрохимической обработки воды и водных растворов «РЕДО» [2].

Материалы и методы исследования

Окислительную деструкцию индивидуальных красителей в водных растворах осуществляли при комнатной температуре в гомогенных и гетерогенных условиях. Объектами исследования являлись следующие органические красители (табл. 1).

При обработке красителей реактивом Фентона в исследуемый раствор добавляли рассчитанные количества раствора пероксида водорода и солей железа (II или III) или магнетита (Fe_3O_4). Остаточную концентрацию красителя определяли по прошествии 30 мин. Концентрацию пероксида водорода изменяли в диапазоне от 1 до 20 г/л; железа – от 5 до 100 мг/л и активного хлора в анолите – от 25 до 150 мг/л. Фентон-окисление проводили в диапазоне pH 2-5, подкисляя модельные растворы серной кислотой. Концентрации красителей и железа в растворах определяли фотометрическим методом, значение ХПК – арбитражным методом,

* Адрес для корреспонденции: krutch@muctr.ru

концентрацию активного хлора – титриметрически. Определение острой токсичности водных систем проводили методом биотестирования, используя в качестве тест-объектов дафнии *Daphnia Magna* и водоросли *Scenedesmus Quadricauda*.

Результаты и их обсуждение

Окисление органических красителей реактивом Фентона. Независимо от степени окисления эффективность обесцвечивания красителей с увеличением дозы железа возрастала (рис. 1).

Показано, что практически полное (> 99 %) обесцвечивание достигается при pH 2,5-3 и дозе Fe около 10 мг/л раствора красителя. Достижение максимального окисления красителей при pH 5 возможно, но требует гораздо более высоких доз железа. Вероятно, на начальном этапе окисления при pH 2,5-3 происходит генерация необходимого количества окислителей – кислородсодержащих радикалов, за счет которых происходит быстрое окисление красителей [3], а при pH 5 по мере протекания реакции железо начинает выступать и в другом качестве – участника обрыва цепи:

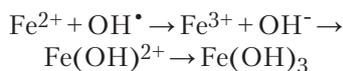


Таблица 1

Перечень исследуемых органических красителей

№	Краситель	Название по международному рубрикатору C.I. (Colour Index); CAS (Chemical Abstract Service/Химическая Реферативная Служба Кодировки); FAT (индекс)
1.	Corafix Yellow 3RF	Reactive yellow 145 CAS# 93050-80-7
2.	Rafafix Red 3BS	Reactive red 195 CAS# 93050-79-4
3.	Synozol Blue KHL	C.I. Reactive Blue 94
4.	Turquoise Blue G	Reactive blue 21 CAS# 12236-86-1
5.	Cibacron Yellow LS-R-HC	C.I. Reactive Yellow 208 FAT 45'171/A
6.	Cibacron Red LS-6G-HC	C.I. Reactive Red RUE 55 FAT 45'164/A
7.	Cibacron Blue LS-3R-HC	C.I. Reactive Blue TZ 3926 FAT H.R.4086
8.	Indanthrone Green FFB	Vat green FFB 59825 CAS # 128-58-5
9.	Lamprison orange H3R	Disperse orange 25 CAS # 31482-56-1

Н.А. Иванцова, кандидат химических наук, ассистент кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Н.А. Тимашева, кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.В. Габленко, аспирант кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

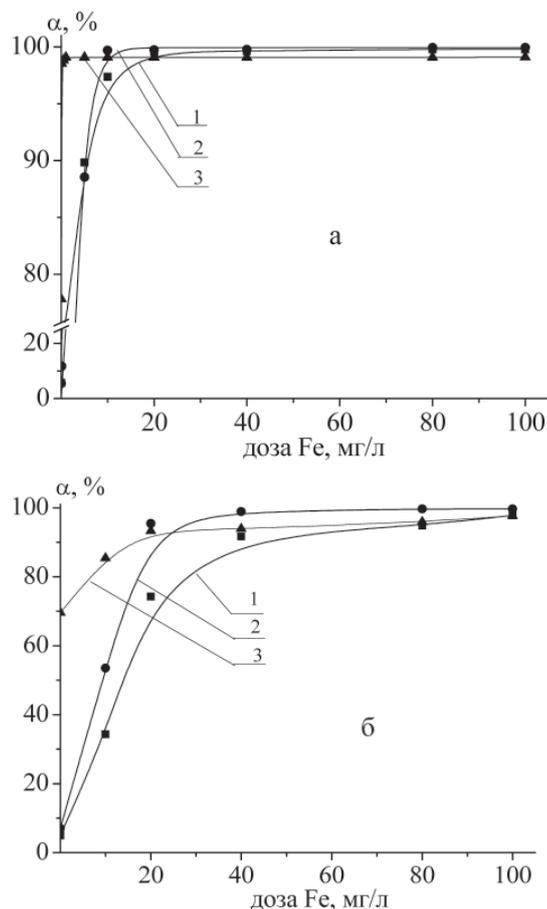
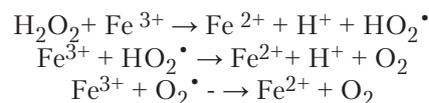


Рис. 1. Зависимость обесцвечивания красителя от концентрации Fe²⁺. Исходная концентрация красителей 1,36 г/л, пероксида водорода 10 г/л при pH 2,5-3 (а) и pH 5 (б): Corafix Yellow 3RF (1), Rafafix Red 3BS (2), Synozol Blue KHL (3).

За счет этого происходит снижение концентрации окислителей и, как следствие, снижение степени обесцвечивания.

Механизмы каталитического разложения пероксида водорода в системах H₂O₂/Fe²⁺ и H₂O₂/Fe³⁺ имеют много общего. Различие состоит в механизме инициирования, а именно, начальная скорость распада H₂O₂ в присутствии Fe²⁺ значительно выше, чем в случае Fe³⁺, что обычно объясняют низкой концентрацией радикалов HO₂[•], расходующихся на восстановление Fe³⁺. Кроме того, требуется некоторое время, чтобы в системе возникли ионы Fe²⁺ [4]:



Доказано (рис. 2), что для получения высоких степеней обесцвечивания исследуемых красителей достаточно использовать перок-

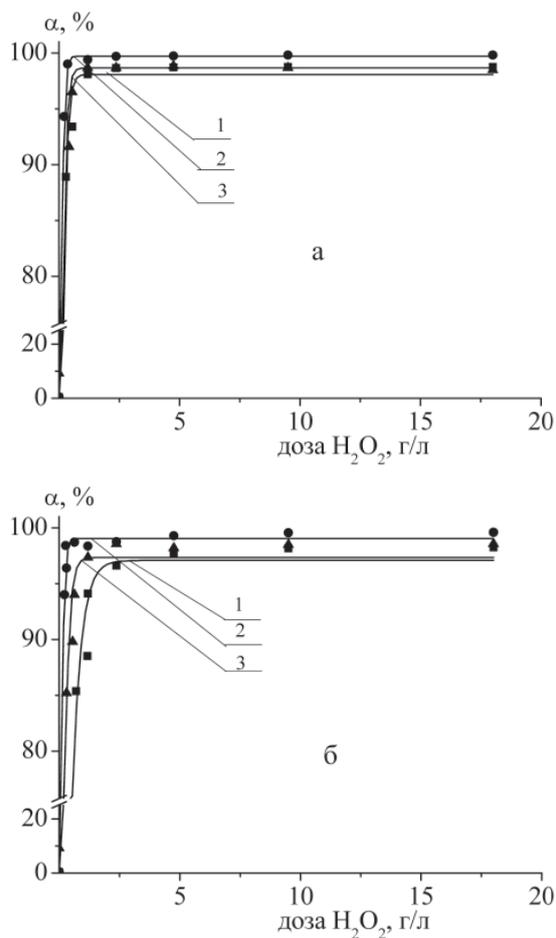


Рис. 2. Зависимость степени обесцвечивания красителей при $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (а) и $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (б) от концентрации пероксида водорода. Исходная концентрация красителей 1,36 г/л, pH 2,5-3 Corafix Yellow 3RF (1), Rafafix Red 3BS (2), Synozol Blue KHL (3).

сид водорода в концентрации 1-2 г/л, железа (Fe^{2+} или Fe^{3+}) – 50 мг/л при pH 2,5-3. Помимо степеней обесцвечивания красителей, были определены значения ХПК до и после обработки растворов реактивом Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), а также остаточные концентрации железа (C_{Fe} , мг/л) (табл. 2).

Таблица 2

ХПК и концентрации железа до и после обработки реактивом Фентона (система $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Краситель	Исходные значения			Конечные значения		
	$C_{\text{кр}}$, мг/л	ХПК, мгО/л	C_{Fe} , мг/л	$C_{\text{кр}}$, мг/л	ХПК, мгО/л	C_{Fe} , мг/л
Corafix Yellow 3RF	1360	1500	100	20	352	0,13
Rafafix Red 3BS		1085		0,10	292	0,14
Synozol Blue HF-2GL		1690		0,10	364	0,22
Turquoise Blue G		2360		1160	1330	77,90
Cibacron Yellow LS-R		1195		400	884	11,20
Cibacron Red LS-6G		1125		8	224	0,04
Cibacron Blue LS-3R		1070		40	985	0,29
Indanthrone Green FFB		1465		990	1150	82,10
Lamprision orange H3R		2225		1230	1305	92,30

Эти эксперименты проведены в условиях, когда достигалось максимальное обесцвечивание красителей – при концентрации пероксида водорода 10 г/л и pH 2,5-3. В отношении красителей Turquoise Blue G, Indanthrone Green FFB и Lamprision Orange H3R окислительная деструкция малоэффективна. Относительно высокие остаточные значения ХПК для других красителей могут служить косвенным доказательством того, что их окислительная деструкция протекает с образованием продуктов, подверженных окислению в жестких условиях арбитражного способа определения ХПК.

Эффективное окисление красителей протекает в кислой среде. Однако такие воды не могут быть сброшены в природные водоемы или городскую канализационную сеть. Подщелачивание этих растворов приводит к выпадению осадка гидроксида железа, который в дальнейшем необходимо утилизировать или захоранивать. В то же время образующийся осадок гидроксида железа проявляет коагуляционную активность в отношении как остаточных количеств красителей, так и продуктов их окисления. Было предложено обработать отделенный от обесцвеченных растворов шлам кислотой и повторно использовать полученный кислый раствор соли железа в Фентон-процессе для обесцвечивания растворов красителей (рис. 3).

Такая организация процесса позволит уменьшить расход соли железа и значительно снизить объем подлежащих захоронению шламов. При использовании в Фентон-процессе соли железа, регенерированной из шлама, обесцвечивание красителей наблюдалось в течение нескольких минут. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из представленных в таблице данных следует, что значение ХПК очищенной воды при использовании регенерированной соли



Рис. 3. Организация процесса регенерации железосодержащих шламов.

Таблица 3

Обесцвечивание раствора Rafafix Red 3BS (Снач.= 1,36 г/л) регенерированным сульфатом железа в присутствии H₂O₂ (10 г/л) при pH 2 и исходной концентрации Fe²⁺ 50 мг/л

Регенерат	ХПК, мгО/л	C _{кр.} , мг/л	C _{ост.} (Fe), мг/л
Исходный раствор Fe ²⁺	292	0,10	0,14
Регенерат 1	535	0,10	0,12
Регенерат 2	644	0,12	0,13
Регенерат 3	705	0,13	0,13
Регенерат 4	606	0,11	0,12
Регенерат 5	510	0,11	0,13

железа увеличивается (~600 мгО/л), оставаясь практически постоянным при 5-кратной регенерации. Это можно объяснить тем, что кислый регенерат содержит продукты окисления красителя, вносящие вклад в показатель ХПК. Однако постепенного накопления их в шламе не происходит, поскольку максимальное содержание продуктов окислительной деструкции в шламе ограничено концентрацией коагулянта (гидроксида железа) в системе. Остаточная концентрация железа в обесцвеченном растворе составляет десятки доли миллиграмма.

Достигнутый показатель ХПК позволяет направить обесцвеченную воду в городской коллектор или на стадию дополнительной биологической очистки (включая биопруды). В ряде публикаций [5, 6] сообщалось, что обесцвечивание красителей реактивом Фентона может достаточно полно протекать при использовании в качестве катализатора оксида железа и других природных железосодержащих минералов. Поэтому была предпринята попытка провести деструкцию красителей при внесении в систему магнетита (Fe₃O₄), получаемого в результате взаимодействия железного скрапа с коксом [7]. Установлено, что в гетерогенной системе, содержащей пероксид водорода и магнетит, также протекают окислительно-деструктивные процессы. Степень обесцвечивания увеличивается с увеличением дозы пероксида водорода и магнетита. Обесцвечивание красителей в системе Fe₃O₄/H₂O₂ протекает значительно медленнее (в течение 5-6 ч), чем в присутствии Fe(II) и Fe(III) в ионной форме.

Окисление красителей раствором анолита. Раствор анолита обладает окислительными свойствами и также может быть использован для окислительной деструкции органических веществ, в том числе красителей. Применение анолита может существенно упростить и удешевить существующие технологии обесцвечивания сточных вод, а также сни-



Таблица 4

Обесцвечивание красителей раствором анолита ($C_{a.x.} = 50$ мг/л; 30 мин)

№	Краситель	Исходная концентрация красителя (мг/л)	Остаточная концентрация красителя (мг/л)	Степень обесцвечивания красителя (α , %)
1	Corafix Yellow 3RF	50	2,2	95,6
2	Rafafix Red 3BS	50	не обнаружено	100,0
3	Synozol Blue HF-2GL	58	не обнаружено	100,0
4	Turquoise Blue G	138	89,7	35,1
5	Cibacron Yellow LS-R	67	8,9	86,7
6	Cibacron Red LS-6G	34	1,0	97,1
7	Cibacron Blue LS-3R	68	не обнаружено	100,0
8	Indanthrone Green FFB	74	57,4	22,4
9	Lampsrion orange H3R	68	36,4	46,5

зять впоследствии нагрузку на сооружения биологической очистки.

Обнаружено, что при увеличении дозы анолита по активному хлору ($C_{a.x.}$) цветность пробы снижается. Максимальные степени обесцвечивания при наименьшей дозе анолита ($C_{a.x.} = 25$ мг/л) присущи Corafix Yellow 3RF, Rafafix Red 3BS, Synozol Blue KHL, Cibacron Blue LS-3R-HC, Lanaset Blue 2R и Cibacron Red LS-6G-HC. Красители Turquoise Blue, Indanthrone Green FFB и Lamparsion Orange H3R устойчивы к окислению анолитом (табл. 4) в течение нескольких суток. Скорость окисления остальных красителей при увеличении концентрации анолита также возрастает, что является важным критерием в очистке воды. В любом случае время обесцвечивания красителей анолитом в большинстве случаев исчисляется минутами и редко превышает 1 час.

Взаимодействие сложных органических молекул с хлорсодержащими окислителями может привести к образованию токсичных хлорсодержащих органических соединений. Оценка токсичности исходных и обесцвеченных растворов красителей методами биотестирования (табл. 5) подтверждает, что использование анолита и реактива Фентона приводит к существенному снижению токсичности растворов. Причем реактив Фентона в этих процессах более эффективен, чем раствор анолита.

Критерием острой токсичности (ЛКР – летальная кратность разбавления) служит гибель 50 и более процентов дафний за 96 ч в исследуемой воде при условии, что в контрольном эксперименте гибель не превышает 10 %, а также подавление уровня флуоресценции хлорофилла водорослей на 50 % и более по сравнению с контролем в течение 96-часовой экспозиции. Безвредной (не

Ключевые слова:

окисление,
красители,
очистка,
реактив Фентона,
анолит

вызывающей эффекта острой токсичности) считается концентрация, вызывающая гибель не более 10 % тест-организмов. или вызывающая снижение уровня флуоресценции хлорофилла не более чем на 20 % по сравнению с контролем. В экспериментах обычно определяют безвредную кратность разбавления (БКР) исследуемой воды или летальную (ЛКР). В ходе проведения исследований были проанализированы следующие пробы (табл. 5): исходный раствор красителя с исходной концентрацией 1,36 г/л; растворы красителя после обработки их с помощью реактива Фентона ($C_{Fe^{2+}} = 50$ мг/л, $C_{H_2O_2} = 2$ г/л; pH ~ 3); растворы красителя после их обработки с помощью анолита ($C_{a.x.} = 75$ мг/л; pH 6).

Качественная оценка превращений органических красителей в результате их окислительной деструкции. Химические превращения, которые претерпевают молекулы красителей в ходе окислительной деструкции, чрезвычайно сложны. Результатом этих превращений является не только разрушение хромофорных групп, но и, вероятно, разрушение бензольных, нафталиновых, антрахиноновых и других группировок, входящих в состав исходных молекул. Для подтверждения этой гипотезы был использован метод электронной спектроскопии водных растворов всех изученных красителей в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

На рис. 4 в качестве примера приведены спектры поглощения только двух из девяти красителей и продуктов их окисления анолитом и реактивом Фентона, полученные с использованием сканирующего спектрофотометра SPECORD-M40. И в том и в другом случае эксперименты проводили в условиях, обеспечивающих максимальное обесцвечи-

Таблица 5

Результаты биотестирования исходных и обесцвеченных растворов красителей

Краситель	Критерий токсичности	Исходный раствор	После обработки реактивом Фентона с последующим подщелачиванием	После обработки анолитом
Corafix Yellow 3RF		Дафнии		
	БКР	246	20	75
	ЛКР	104	2	14
		Водоросли		
	БКР	127	7	32
	ЛКР	65	1	13
Rafafix Red 3BS		Дафнии		
	БКР	262	73	103
	ЛКР	72	3	29
		Водоросли		
	БКР	128	16	60
	ЛКР	52	3	25
Synozol Blue HF-2GL		Дафнии		
	БКР	991	123	242
	ЛКР	90	2	69
		Водоросли		
	БКР	216	17	163
	ЛКР	50	4	58
Turquoise Blue G		Дафнии		
	БКР	313	6	41
	ЛКР	44	1	4
		Водоросли		
	БКР	130	3	16
	ЛКР	37	1	3
Indanthrone Green FFB		Дафнии		
	БКР	421	32	105
	ЛКР	57	7	28
		Водоросли		
	БКР	181	12	54
	ЛКР	44	4	28
Lamprision Orange H3R		Дафнии		
	БКР	233	25	228
	ЛКР	64	5	46
		Водоросли		
	БКР	124	12	107
	ЛКР	20	3	43

вание растворов красителей с исходной концентрацией 1,36 г/л.

Электронный спектр поглощения красителя Corafix yellow 3RF (рис. 4-а) содержит полосы поглощения с максимумами при 230, 275, 340 и 420 нм, соответствующие триазиновой, бензольной, нафталиновой и хромофорной азо- группировкам. В электронном спектре поглощения раствора Corafix yellow 3RF, обработанного анолитом, наблюдается только полоса поглощения с максимумом 310 нм с меньшей, по сравнению с исходным красителем, интенсивностью. Это свидетельствует о неполном разложении нафталиновых группировок и глубокой деструкции бензольных колец, триазина и хромофорной группировки. Использование реактива Фентона приводит к глубокой деструкции молекулы красителя, о чем свидетельствует отсутствие выраженных полос поглощения на электронных спектрах. Электронный спектр поглощения Lamprision Orange H3R (рис. 4-б) не претерпевает столь существенных изменений в результате обработки растворов этого красителя окислителями, и в растворе обнаруживаются достаточно высокие концентрации исходных функциональных и хромофорной группировок.

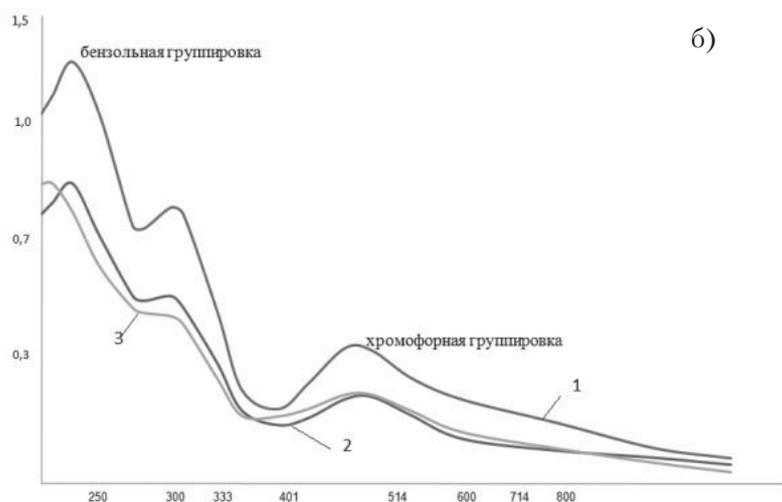
Заключение

На примере индивидуальных растворов красителей показано, что окислительная деструкция красителей (исключая малорастворимые) реактивом Фентона и анолитом приводит к обесцвечиванию и достаточно глубокому разрушению молекул красителей с одновременным снижением токсичности очищаемых растворов. Этот





а)



б)

Рис. 4. Электронные спектры красителей Corafix Yellow 3RF (а) и Lamprison Orange H3R (б). 1 – исходный раствор красителя, 2 – после обработки анолитом, 3 – после обработки реактивом Фентона. $C_{a.x.} = 75$ мг/л; $C_{H_2O_2} = 10$ г/л; $C_{Fe^{2+}} = 50$ мг/л.

прием может быть использован на предприятиях текстильной промышленности для предварительной обработки сточных вод, направляемых затем на стадию биологической очистки на городских или локальных очистных сооружениях.

Литература

1. Киселев А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов // Российский Химический Журнал. Современные проблемы текстильной химии (часть 1). 2002. Т. XLVI, № 1. С. 20-31.
2. Патент 2142427 Российская Федерация, МКИ C02F1/46. Устройство для электрохимической обработки воды и водных растворов [Текст] / Габленко В.Г., Сазонов А.Ф.; – № 98118534/28; заявл. 12.10.1998 г.; опубл. 10.12.1999 г.
3. Szpyrkowicz L. Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent / L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul // Water Res. 2001. V. 35. № 9. P. 2129–2136.
4. Sychev A. Y. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the activation of organic substrates / A.Y. Sychev, V.G. Isak // Russian Chemical Reviews. 1995. № 64. P. 1105-1129.
5. Huan-yan Xu. A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration / Huan-yan Xu, Murari Prasad // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 65. P. 1186-1192.
6. Oliver Sze Nga Sum Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst / Oliver Sze Nga Sum, Jiyun Feng, Xijun Hub, Po Lock Yue // Topics in Catalysis. 2005. V. 33, № 1-4. P. 233-242.
7. Абрамов В.О. Ультразвуковой гальванокоагуляционный комплекс очистки загрязненных вод / В.О. Абрамов, Г.Б. Векслер, М.С. Муллакаев, В.М. Баязитов [и др.] // Экология и промышленность России. 2009. № 10. С. 2-5.

N.E.Kruchinina, Sh. Ammar, N.A. Ivancova, N.A. Timasheva, M.V.Gablenko

OXIDATIVE DEGRADATION OF ORGANIC DYES BY FENTON'S REAGENT AND ANOLYTE

Fenton's reagent and anolyte was produced by electrochemical treatment of NaCl aqueous solution and then used in decolouration and oxidation processes of individual dyes aqueous solutions. The degree of

decolouration process was established to exceed 99%, with poorly soluble dyes (disperse Lamprison Orange H3R, cubic Indanthrone Green FFB and active Turquoise Blue G) not being oxidated. Electronic absorption

spectra and data on toxicity of certain dyes and oxidative degradation products have been presented.

Key words: oxidation, dyes, purification, Fenton's reactant, anolyte

РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОКОВ ОТ МЕДИ (II)

Проведен анализ литературных данных по реагентной очистке стоков от меди (II). Выявлены достоинства и недостатки методов. Указаны причины, не позволяющие достичь нормативного качества очистки стоков от меди (II) путем химического осаждения. Установлено, что, несмотря на появление новых альтернативных решений, реагентные технологии остаются востребованными на рынке. Отмечено, что исследования в этой области нацелены на создание безотходных технологических циклов.

Введение

Возрастающее антропогенное воздействие на водные объекты с каждым годом все больше обостряет экологическую ситуацию. В России около 60 % всей потребляемой воды приходится на промышленность [1], при этом очистка сточных вод проходит недостаточно полно и часть токсических соединений, включая тяжелые металлы, в том числе медь, принадлежащие к числу наиболее опасных загрязнителей, попадает в окружающую среду.

Созданием новых и модернизацией существующих технологий очистки стоков заняты специалисты всего мира. В настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, суть которых заключается в переводе растворимых форм меди (II) в нерастворимые с последующим их выделением в виде осадков.

Целью данного обзора является анализ научных разработок последнего десятилетия по реагентной очистке стоков от меди (II), выявление основных направлений исследований в этой области, оценка востребованности инноваций в реагентных технологиях на промышленном рынке.

Результаты и их обсуждение

Химическое осаждение меди (II) из сточных вод можно проводить различным путем [2-4]:

1) добавлением соответствующих реагентов,

Е.В. Иканина*,
аспирант кафедры
физической
и коллоидной химии,
химико-
технологический
факультет,
ФГАОУ ВПО
Уральский
федеральный
университет
им. первого
Президента России
Б.Н. Ельцина

В.Ф. Марков,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой физической
и коллоидной химии,
химико-
технологический
факультет,
ФГАОУ ВПО
Уральский
федеральный
университет
им. первого
Президента России
Б.Н. Ельцина,



2) смешением кислых и щелочных стоков,
3) хемосорбцией газов,
4) фильтрованием кислых вод через нейтрализующие материалы.

Методы просты, технически и финансово доступны, степень очистки определяется величиной произведения растворимости (ПР) образующегося соединения и составляет, в среднем, 80-90 % [5].

Осаждение меди (II) путем добавления реагентов

Щелочное осаждение меди (II) с учетом комплексообразования

Чаще всего используют гидроксидную форму осадка, для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ПР = $2,2 \cdot 10^{-20}$. Осаждение гидроксида меди требует создания определенного диапазона значений pH (табл. 1) [6].

Кроме того, следует принять во внимание ярко выраженную способность меди, 3d-элемента, к комплексообразованию. В работах [7, 8] определена степень осаждения металла в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с учетом гидроксокомплекс-

* Адрес для корреспонденции: lkael@yandex.ru

сов, показано, что обработка стоков щелочью не позволяет снизить концентрацию меди до ПДК рыбохозяйственных водоемов, которая равна 0,001 мг/дм³ [9]. Лигандный фон стоков инициирует процессы комплексообразования, поэтому работы исследователей направлены на определение условий, повышающих эффективность осаждения.

В работе [10] установлено, что максимальная степень осаждения Cu(OH)₂, с учетом гидроксокомплексов металла, наблюдается при pH 10. Результаты исследований апробированы на стоках титаномагниевого производства, увеличение pH с 8,5 до 10 повысило качество работы очистных сооружений. Путем варьирования концентрации водорода можно отделять медь от других сопутствующих загрязнителей. При pH 7 медь в присутствии никеля селективно осаждается каустической содой NaOH из сернокислых стоков [11], так как для образования Ni(OH)₂ необходимо значение pH, равное 10.

С аммиаком медь (II) образует шесть комплексов, очистка стоков от аммиаков меди чаще всего основывается на их разрушении путем нагревания с последующим осаждением Cu(OH)₂. Аэрация позволяет уменьшить количество растворенного аммиака, ее оптимальная скорость, по результатам работы [12], составляет 70 л/мин. Максимальное снижение концентрации металла в стоках с 48,51 мг/л до 0,649 мг/л достигнуто при pH 12. Показано, что применение извести Ca(OH)₂ как щелочного реагента предпочтительнее из экономических соображений, чем каустической соды.

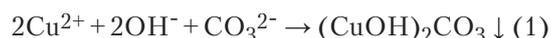
Так как медно-аммиачные комплексы устойчивы при pH от 4 до 11, их можно разрушить корректировкой pH – к кислым отработанным растворам добавить соляную кислоту, к щелочным – едкий калий [13]. Используя уксусную кислоту, из образовавшейся суспензии Cu(OH)₂ авторы предлагают получать пигмент Cu(CH₃COO)₂ · Cu(OH)₂ · 8H₂O, применяемый в смеси с белилами.

ЭДТА-комплексы меди обычно разрушают ионами Fe²⁺. Разработан более простой и дешевый способ очистки стоков с помощью Ca(OH)₂ [14], основанный на реакции замещения кальцием в ЭДТА-комплексах цент-

Л.Н. Маскаева,
доктор химических наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии, химико-технологический факультет, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

рального атома меди, 99 % которой в результате этого выпадает в осадок. Реакция идет в щелочной среде при pH 12–13 и молярном соотношении Ca:Cu≥2. Углекислый газ, содержащийся в воздухе, оказывает негативное действие на процесс, для его устранения добавляют полиакриламид.

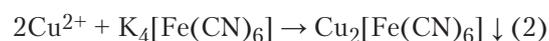
Основной карбонат меди практически не растворим, ПР = 1,7 · 10⁻³⁴ [6], поэтому для экономии средств в производственном секторе часто используют низкосортную известь, содержащую «недожог» в виде CaCO₃, что обеспечивает одновременное присутствие в растворе гидроксидных и карбонатных ионов:



Влияние природы реагентов на степень осаждения меди (II)

Обработка сточных вод щелочными реагентами позволяет снизить содержание меди в растворе до величин, сопоставимых с ПДК водоемов санитарно-бытового назначения. Для глубокой очистки прибегают к другим реагентным технологиям, например, после отделения осадка Cu(OH)₂ в осветленные стоки вводят раствор Na₂SiO₃ в количестве, превышающем стехиометрическую норму в 5-30 раз.

Возможен процесс осаждения меди ферроцианидом калия:



Растворимость сульфида меди значительно меньше растворимости ее гидроксида и карбоната, для CuS ПР=8,5 · 10⁻⁴⁵, поэтому эффективность обработки стоков сульфидом натрия значительно выше. При добавлении Na₂S к кислому отработанному раствору хлорида меди протекает реакция:



Осадок сульфида меди может быть электропроводящим наполнителем полимерных материалов либо после прокаливания до оксида использоваться для получения металлической меди или ее закиси Cu₂O [13].

Таблица 1

Значения pH, необходимые для осаждения гидроксида меди (II)

Гидроксид	Значения pH		
	для начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона равной		для практически полного осаждения (остаточная концентрация меньше 10 ⁻⁵ М)
	1 М	0,01 М	
Cu(OH) ₂	4,2	6,2	7,1
			для начала растворения осадка
			14



Небольшие количества меди удаляют пиритом FeS_2 . Стоки фильтруют через гранулы пирита, либо вводят порошок в сточную воду. Кроме пирита для этой цели можно использовать сульфид любого другого нетоксичного металла, ПР которого больше, чем у сульфида меди.

Высокая степень очистки достигается при контакте стоков с порошкообразным цинком или железом и либо с их сульфитами, либо с диоксидом серы. Металл в обоих случаях восстанавливает соединения серы до сульфидов, которые, в свою очередь, участвуют в реакции осаждения меди в виде CuS . Процесс ведут при pH 2 и температуре сточных вод 50°C .

1,3,5-гексагидротриазиндитиокарбамат натрия, синтезированный китайскими учеными [15], при pH от 3 до 9 вступает в реакцию с ЭДТА-комплексами меди, в ходе которой медь замещает натрий в структуре полимера и выпадает нетоксичный, устойчивый в слабощелочных и слабокислых средах осадок. Эксперименты на стоках и модельных растворах показали, что концентрация меди снижается с 50 до 0,5 мг/л. Остаточное содержание металла и избыток реагента можно извлечь анионообменной смолой.

Другой органический осадитель, дитиофосфат дипропила [16], образует с тяжелыми металлами, в том числе с медью, нерастворимые комплексные соединения, более устойчивые, чем соответствующие гидроксиды. Эффективность очистки достигает 99,9 % и мало зависит от величины pH и состава стоков. Реакция занимает 20 мин, оптимальное количество комплексона больше стехиометрического в 1,2 раза.

Очистка стоков отходами производства

Вовлечение в очистные процессы дополнительных сырьевых ресурсов дорого и неэкономично, использование для этих целей отходов крупнотоннажных производств – оптимальное решение. При добавлении электрометаллургического шлака к сточным водам происходит частичное растворение содержащихся в нем оксидов, гидроксидов и силикатов кальция и магния, что сопровождается повышением pH и гидролизом катионов меди (II). Параллельно с этим в растворе протекают реакции диссоциации и поликонденсации силикатов с образованием золя поликремневых кислот, на частицах которого под действием электростатических сил адсорбируются гидроксоформы меди (II). Полученный осадок можно использовать в качестве добавки к бетонным смесям. Шлак обеспечивает степень очистки стоков не менее 97 %, тогда как гашеная известь –



только 90 % [17]. В работе также исследовалась возможность очистки стоков дефекатом (отходом сахарного производства). Эффективность и химизм действия шлака и термически модифицированного дефеката близки, но термообработка приводит к удорожанию процесса.

Пыль электросталеплавильных печей – тонкодисперсная многокомпонентная система. При введении пыли в сточную воду растворяется входящий в ее состав CaO , что вызывает повышение pH с 5,5 до 9,9 и создает благоприятные условия для образования $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Степень очистки модельных растворов с концентрацией меди 10 мг/л достигает 99,5 %, стоков гальванического цеха, содержащих 58,6 мг/л металла – 98,8 % [18]. Использование золы в качестве затравочных кристаллов и карбонизация стоков повышают эффективность осаждения меди известью до 99,5 % [19]. Образующиеся частицы состава $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ быстро агломерируются и оседают. Реакции дегидратации и кристаллизации, самопроизвольно протекающие в осадке, упрощают процедуру его утилизации. Источником золы и CO_2 может выступать отходящий топочный газ, что позволит снизить выбросы теплоэлектростанций.

Разработана технология глубокой очистки стоков с помощью коллоидной суспензии ферроферригидрозоля, получаемой путем анодного растворения стальной стружки и отходов штамповки [20]. Суспензия химически не агрессивна, проявляет свойства сорбента, коагулянта и восстановителя, последнее объясняется преобладанием в ее составе дисперсной фазы Fe (II). При обработке суспензией стоков производства печатных плат одновременно осаждаются все содержащиеся в них тяжелые металлы, в частности, концентрация меди снижается с 46 до 0,01 мг/л.



Дополнительное засоление, возникающее при использовании щелочных реагентов, не происходит. Вода после очистки не токсична и пригодна к повторному применению, что подтверждено биологическим тестированием на рачках дафнии. Образующийся в ходе процесса шлам относится к 4-ому классу опасности, устойчив в средах при pH выше 4, подходит для использования в строительной керамике, производстве железосодержащих пигментов [21]. Существующее на предприятии оборудование реагентной очистки можно адаптировать под предлагаемую технологию, что делает ее максимально доступной.

Осаждение меди (II) смешением кислых и щелочных стоков

Некоторые производства характеризуются образованием как кислых, так и щелочных медьсодержащих стоков, в таком случае очистку целесообразно проводить путем их нейтрализации смешением. Исследования по смешению двух оборотных растворов, в состав одного из которых входит пиррофосфат калия $K_4P_2O_7$, другого – ионы хлора и аммиак, показали, что в осадок выпадает двойная соль $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ и при оптимальных условиях степень осаждения составляет 99,7 % [22]. Более глубокая очистка достигается применением ортофосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, оксида либо хлорида кальция.

Отработанные растворы производства печатных плат можно утилизировать аналогичным образом. Нейтрализация кислого раствора травления щелочным [23] сопровождается образованием труднорастворимого основного хлорида меди. При pH 5 из растворов удаляется 99 % исходного количества меди в виде $Cu(OH)Cl$, оставшуюся часть осаждают гид-

рофосфатом и фосфатом натрия. Полученные осадки, содержащие смесь гидроксихлорида и фосфата меди, доочищают и используют в качестве химреактивов.

Авторы [24] разработали технологию совместной очистки кислотно-щелочных стоков гальванопроизводства и стоков, содержащих тяжелые металлы, в том числе медь, в количестве 46 мг/л. Технология основана на сочетании химического осаждения и сорбционной доочистки. Осаждение проводится смешением стоков и обработкой известковым молоком вместе с полиакриламидом. После осаждения в виде гидроксида содержание меди в объединенном потоке составляет 2,3 мг/л.

Осаждение меди (II) хемосорбцией газов

Абсорбция газов водными растворами в некоторых случаях сопровождается химической реакцией с образованием нерастворимого соединения, что позволяет использовать газы в качестве осадителей.

Сероводород селективно осаждает медь (более 90 %) из раствора при pH 1,5 [25], другие тяжелые металлы переходят в сульфидную форму в слабокислой или нейтральной среде. Близкие по значению константы скорости выделения CuS из одно- и многокомпонентных растворов указывают на малую долю соосаждения. Метод позволяет разделять содержащиеся в стоках металлы, что значительно упрощает переработку осадков.

С другой стороны, абсорбционные методы широко применяют для обезвреживания выбросов. Проводить одновременную очистку рационально на предприятиях, осуществляющих сбросы, и выбросы, состав которых – основной критерий, определяющий возможность такого процесса.

Особенности взаимодействия жидкой и газовой фазы необходимо учитывать при выборе конструкции оборудования. Степень хемосорбции сероводорода растворами, содержащими один [26, 27] либо два тяжелых металла [28], возрастает в ряду $FeSO_4 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow CuSO_4$. Кинетические исследования показали, что размер частиц осадка и скорость осаждения находятся в прямой зависимости от величины pH растворов и концентрации сероводорода в газовом потоке, но во всех случаях процесс лимитирует стадия массопереноса. Ошибка модели процесса для расчета абсорберов и оптимальной скорости движения газа в них, составленной с учетом сделанного допущения, не превышает погрешности инженерных расчетов. Модель успешно использовалась в проектировании установки для обессеривания отходящих газов.

Новые подходы в организации реагентных процессов с использованием нейтрализующих материалов

В некоторых случаях прибегают к нестандартным реагентным технологиям. Изучен механизм осаждения меди из сульфатных растворов природными карбонатами кальция и предложено искусственно создавать из них дренажный геохимический барьер по периметру источника загрязнения [29]. Такой метод, по мнению авторов, является альтернативой строительства очистных сооружений. Кроме того, он позволит отработать отвалы забалансовых руд, причем содержание металла в конечных растворах составит менее 0,01 мг/л, но необходимо долговременное действие осадителя и периодическая его замена. Очистка стоков описанным способом в реакторе, встроенном в технологическую схему, требует обработки осадка острым паром с последующим затворением водой и грануляцией [30, 31]. В ходе процесса образуются основные сульфаты меди (II). Кальцит приводит к осаждению брошантита $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, переходящего при хранении в познякит $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гипс. Конечной стадией осаждения меди с участием доломитизированного и мраморизованного известняка является девиллин $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [32].

Идея создания эффективного дренажного барьера интересует многих исследователей. Разработана модель взаимодействия металлосодержащих стоков с барьером на основе природного известняка [33]. Выполненные расчеты и опыты показали, что при невысокой скорости фильтрации стоки нейтрализуются

Ключевые слова:

химическое
осаждение,
реагентные методы,
медь (II),
стоки,
степень очистки

ются до pH 7,1, концентрация меди, а также других тяжелых металлов, если они присутствуют, снижается на 1-2 порядка.

Заключение

Анализ литературных данных показал, что традиционная щелочная обработка медьсодержащих стоков не обеспечивает должного качества очистки, определенными нормативами. Кроме того, велик расход самих реагентов, что нерационально. Отмечают [5, 7, 20] и ряд других недостатков – это, прежде всего, увеличение общего солевого содержания воды, проблемы утилизации образующихся шламов и потеря вместе с ними ценных компонентов, необходимость больших производственных площадей для размещения оборудования. С другой стороны, используемые реагенты доступны, скорость процесса высокая, очистные станции просты в эксплуатации, отсутствует верхний предел для исходной концентрации подаваемых на обработку стоков, в отличие от методов глубокой очистки (ионообменных, мембранных, термических).

В связи с этим, реагентные технологии, несмотря на появление альтернатив, модернизируют и продолжают применять в современных схемах очистки как первую ступень. В создании новых, более эффективных и дешевых реагентных методов заинтересованы, в первую очередь, предприятия со средними финансовыми возможностями. Поэтому исследования в этой области направлены на повышение качества очистки





путем вовлечения в процесс отходов других производств и на получение осадков в виде конечных продуктов с известной сферой применения, то есть на создание замкнутых технологических циклов.

Литература

1. Аксенов В.И. Совершенствование водного хозяйства промышленных предприятий. / В.И. Аксенов, В.А. Никулин, И.И. Ничкова, С.С. Пецура, Е.А. Русанова, В.Л. Подберезный. // Водоснабжение и санитарная техника. 2007. № 12. С. 25-28.
2. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торшечников. М.: Химия, 1989. 512 с.
3. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод. / С.В.Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. М.: Стройиздат, 1985. 335 с.
4. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. М.: Металлургия, 1974. 200 с.
5. Зубарева Г.И. Способы очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов. / Г.И. Зубарева, А.В. Гуринович, М.И. Дегтев. // Экология и промышленность России. 2008. № 1. С. 18-20.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
7. Иканина Е.В. Оценка эффективности очистки стоков осаждением и композиционным сорбентом. / Е.В. Иканина, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. // Экологический вестник России. 2010. № 6. С. 30-34.
8. Иканина Е.В. Сорбционная технология извлечения меди из гальваностоков. / Е.В. Иканина, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. // Экология производства. 2010. № 10 (75). С. 52-55.
9. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: справ. изд. / А.Л. Бандман, И.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др. Под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1988. 512 с.
10. Ширинкина Е.С. Обоснование технологических параметров процесса нейтрализации сточных вод титаномагниевого производства. / Е.С. Ширинкина, И.С. Глушанкова, Н.Г. Осипенко. // Вода и экология: проблемы и решения. 2009. № 1. С. 42-47.
11. Giannopoulou I. Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions. / I. Giannopoulou, D. Panias. // Hydrometallurgy. 2008. V. 90. Iss. 2-4. P. 137-146.
12. Mirbagheri S.A. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. / S.A. Mirbagheri, S.N. Hosseini. // Desalination. 2005. V. 171, № 1. P. 85-93.
13. Евдокимова Н.А. Утилизация медьсодержащих отработанных травильных растворов. / Н.А. Евдокимова, В.М. Макаров. // Экология и промышленность России. 2005. № 1. С. 28-29.
14. Shuxian Jiang. A simple method for removing chelated copper from wastewaters: Ca(OH)₂-based replacement-precipitation. / Shuxian Jiang, Fenglian Fu, Junxiong Qu, Ya Xiong. // Chemosphere. 2008. V. 73. Iss. 5. P. 785-790.
15. Fenglian Fu. Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant. / Fenglian Fu, Haiyan Zeng, Qinhong Cai, Rongliang Qiu, Jimmy Yu, Ya Xiong. // Chemosphere. 2007. V. 69. Iss. 11. P. 1783-1789.
16. Xu Ying. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. / Xu Ying, Zhang Fang. // J. of Hazardous materials. 2006. V. 137. Iss. 3. P. 1636-1642.
17. Лупандина Н.С. Использование производственных отходов для очистки сточных вод. / Н.С. Лупандина, Н.Ю. Кирюшина, Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников. // Экология и промышленность России. 2010. № 5. С. 38-41.
18. Свергузова С.В. Использование пыли электросталеплавильных печей для очистки сточных вод от ионов никеля и меди. / С.В. Свергузова, О.Д. Лашина. // Экология и промышленность России. 2008. № 4. С. 46-47.
19. Quanyuan Chena. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. / Quanyuan Chena, Zhou Luo, Colin Hillsb, Gang Xuea, Mark Tyrerc. // Water research. 2009. V. 43. P. 2605-2614.

20. Будиловскис Ю.Я. Технология глубокой очистки стоков и утилизации отходов. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2006. № 2. С. 32-34.
21. Будиловскис Д. Составы и свойства осадков, полученных при очистке сточных вод ферроферригидрозодем. / Д. Будиловскис, П. Балтренас, Д. Щупакас, Л.С. Ещенко. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2004. № 11. С. 36-38.
22. Albinas Pigaga. Simultaneous decontamination of two copper ligand-containing solutions by mixing and precipitation. / Albinas Pigaga, Algirdas Selskis, Vidas Pakštas, Rita Butkienė, Remigijus Juškėnas. // Hydrometallurgy. 2005. V. 79, № 3-4. P. 89-96.
23. Богуславская Л.А. Способ утилизации медьсодержащих стоков. / Л.А. Богуславская, А.И. Зельдова. // Экология производства. 2005. № 7. С. 30-32.
24. Зубарева Г.И. Глубокая очистка сточных вод гальванического производства. / Г.И. Зубарева, А.В. Гуринович. // Экология и промышленность России. 2008. № 12. С. 16.
25. Tokuda H. Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H₂S in single-metal and multi-metal systems. / H. Tokuda, D. Kuchar, N. Mihara, M. Kubota, H. Matsuda, T. Fukuta. // Chemosphere. 2008. V. 73. Iss. 9. P. 1448-1452.
26. H. ter Maat. Theoretical and experimental study of the absorption rate of H₂S in CuSO₄ solutions: the effect of enhancement of mass transfer by a precipitation reaction. / H. ter Maat, Mousa Al-Tarazi, J.A. Hogendoorn, J.P.M. Niederer, Geert F. Versteeg. // Chemical engineering research and design. 2007. V. 85. Iss. 1. P. 100-108.
27. H. ter Maat. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent. Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. / H. ter Maat, J.A. Hogendoorn, Geert F. Versteeg. // Separation and purification technology. 2005. V. 43. Iss. 3. P. 183-197.
28. Mousa Al-Tarazi. Precipitation of metal sulphides using gaseous hydrogen sulphide: mathematical modeling. / Mousa Al-Tarazi, A. Bert M. Heesink, Geert F. Versteeg. // Chemical engineering science. 2004. V. 59. Iss. 3. P. 567-579.
29. Жижаев А.М. Осаждения меди с использованием природных карбонатов кальция. / А.М. Жижаев, В.И. Брагин, А.Г. Михайлов. // Обогащение руд. 2001. № 5. С. 13-17.
30. Пат. 2191750 РФ / Жижаев А.М., Брагин В.И., Михайлов А.Г. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых цветных металлов. Заяв. 15.06.2001; опубл. 27.10.2002. Бюл. № 30.
31. Пат. 2182130 РФ / Жижаев А.М., Брагин В.И., Михайлов А.Г. Способ обработки сточных вод, содержащих ионы меди. Заяв. 14.10.1999; опубл. 10.05.2002. Бюл. № 13.
32. Жижаев А.М. Осаждение меди из сульфатных растворов карбонатами кальция. / А.М. Жижаев, Е.Н. Меркулова, В.И. Брагин. // Ж. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1603-1606.
33. Юркевич Н.В. Осаждение металлов, мышьяка и сурьмы из дренажного потока на карбонатном барьере по данным анализа РФА-СИ. / Н.В. Юркевич, С.Б. Бортникова, С.А. Лапицкий, М.А. Фроликова, Ю.П. Колмогоров, О.П. Саева. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 11. С. 52-56.



E.V. Ikanina, V.F. Markov, L.N. Maskaeva

CHEMICAL WASTEWATER TREATMENT METHODS OF COPPER (II)

Literature analysis on copper (II) wastewater treatment has been carried out. The strong and weak points were outlined. Impossibility of reaching acceptable copper (II) concentration in purified water using

chemical deposition technique has been proved. In spite of new alternative technologies chemical treatment is still a competitive method. Research in this area aims to create waste-free technology cycles.

Key words: chemical deposition, reagent methods, copper (II), sewage, purification rate

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

ЗООПЛАНКТОНА

И МАКРОЗООБЕНТОСА низовий р. Печора (Ненецкий АО)

Изучены состав и структура зоопланктона и макрозообентоса разнотипных участков низовий р. Печора (Ненецкий АО). В составе сообществ обнаружено 125 видов водных беспозвоночных. Показано, что различия в видовом составе, количественном развитии и соотношении групп организмов зоопланктона и макрозообентоса участков исследованной акватории определяются естественными особенностями условий среды и наличием антропогенного воздействия (дноуглубительные работы).



Введение

В настоящее время в связи с загрязнением водных экосистем стоит задача обработки первичной экологической информации для мониторинга. Состояние и структура сообществ гидробионтов дают наиболее полную информацию о качестве среды, при этом водные беспозвоночные представляют собой важнейший биоресурс, определяющий процессы самоочищения, а также кормовую базу промысловых видов рыб.

Часть акватории дельты р. Печора (Ненецкий АО) включена в территорию Государственного природного заповедника Ненецкий, что предполагает полное исключение хозяйственной деятельности и режим особой охраны. Изучение водоемов и водотоков особо охраняемых природных территорий, учитывая их высокую референтную ценность, особенно актуально для решения задач рационального природопользования, разработки научных основ оценки экологического состояния водных объектов и нормирования антропогенных нагрузок на водные экосистемы. Низовья р. Печора и прилегающие к ней водоёмы являются основными нагульными площадями всех видов сиговых рыб, которые при удовлетво-

А.В. Черевичко*,

кандидат

биологических наук,
научный сотрудник,
Псковское отделение
Государственного
научно-исследовательского
института озерного
и речного рыбного
хозяйства
(ФГНУ ГосНИОРХ)

М.М. Мельник,

кандидат

биологических наук,
директор,
Псковское отделение
Государственного
научно-исследовательского
института озерного
и речного рыбного
хозяйства
(ФГНУ ГосНИОРХ)

рительном состоянии запасов составляют около 80 % в общей структуре ихтиофауны [1]. Планируемая в ближайшее время разработка газоконденсатных месторождений (ГКМ) вблизи заповедных территорий может оказать отрицательное воздействие на экологические условия в водоемах и водотоках заповедника и привести к снижению их продуктивности и биологического разнообразия.

Целью данной работы являлась оценка современного состояния пелагических и донных сообществ беспозвоночных животных.

Материалы и методы исследования

Материалом для работы послужили пробы зоопланктона и зообентоса, собранные в августе 2008 и 2010 гг. на участках низовий р. Печора. В период исследований для организации долгосрочного

* Адрес для корреспонденции: acherevichko@mail.ru

мониторинга были определены ключевые участки акватории, расположенные в различной степени удаленности от района разработки ГКМ.

1. Протока Малый Гусинец (в среднем течении ширина 50 м, глубина 2-4 м) – одна из многочисленных протоков дельты р. Печора (N 68°12', E 053°43'). Она расположена вблизи охраняемой территории, планируемый район разработок. С 1980 г., после аварии на скважине № 9 Кумжинского ГКМ, протока перегорожена дамбой. В 2010 г. в связи с планируемой разработкой ГКМ в протоке Малый Гусинец, были проведены гидротехнические работы по углублению русла.

2. Протока Большой Гусинец (ширина в среднем течении 80 м, глубина 2-5 м) – одна из многочисленных протоков дельты р. Печора (N 68°13', E 053°45'), частично на территории заповедника.

3. Озеро на острове Ловецкий. Остров расположен в Печорской губе (N 68°18' – 68°22' E 053°52' – 054°01'), на территории заповедника, длина его не превышает 10 км, ширина 6 км. Многочисленные озера сообщаются с Печорской губой и между собой протоками, речками и ручьями.

Дополнительно для выявления фаунистического богатства сообществ материал был собран в других участках низовий р. Печора – водотоках острова Ловецкий и Кузнецкой губе.

Пробы зоопланктона отбирали фильтрованием 100 л воды с поверхности через стан-

А.А. Прокин,
кандидат биологических наук, ведущий биолог биологического учебно-научного центра «Веневиново», Воронежский государственный университет, научный сотрудник, Институт биологии внутренних вод РАН (ИБВВ РАН)

А.С. Глов,
директор, ФГУ Государственный природный заповедник «Ненецкий»

дартную количественную сеть Джели (газ № 64). При сборе количественных проб зообентоса применялся дночерпатель Петерсена с площадью захвата 0,025 м². Материалы обрабатывались в лаборатории стандартными гидробиологическими методами [2, 3]. Для определения видового состава различных групп беспозвоночных животных использовали определители [4-18]. Для оценки состояния сообществ были использованы показатели видового богатства (число видов), количественные (численность и биомасса) и структурные (доля отдельных групп в общей биомассе) показатели.

Результаты и их обсуждение

Всего в изучаемой акватории в период исследований было отмечено 125 видов беспозвоночных гидробионтов, из которых 60 – представители зоопланктона, различные классы коловратки (*Rotatoria*) и ракообразные (*Crustacea: Cladocera* и *Copepoda*) (табл. 1); 65 – представители макрозообентоса, малощетинковые (*Oligochaeta*), многощетинковые (*Polychaeta*) и круглые (*Nematoda*) черви, пиявки (*Hirudinea*), ракообразные (*Crustacea: Amphipoda*), насекомые (*Insecta*) и моллюски (*Mollusca*) (табл. 2).

Основу видового богатства планктофауны исследованной акватории составляли ветвистоусые ракообразные (*Crustacea, Cladocera*) – 29 видов; в макрозообентосе преобла-

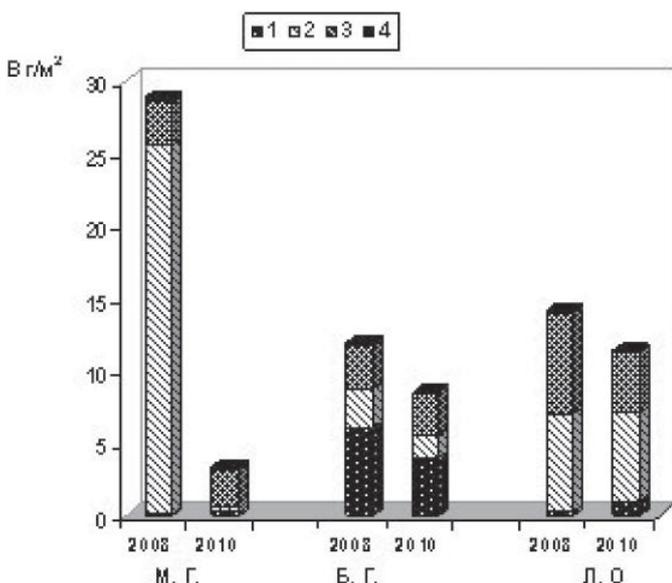


Рис. 1. Структура биомассы макрозообентоса исследованных участков низовий р. Печора.

1 – *Oligochaeta*; 2 – *Chironomidae*; 3 – *Mollusca*; 4 – Другие группы.

М.Г. – протока Малый Гусинец; Б.Г. – протока Большой Гусинец; Л.О. – озеро острова Ловецкий.

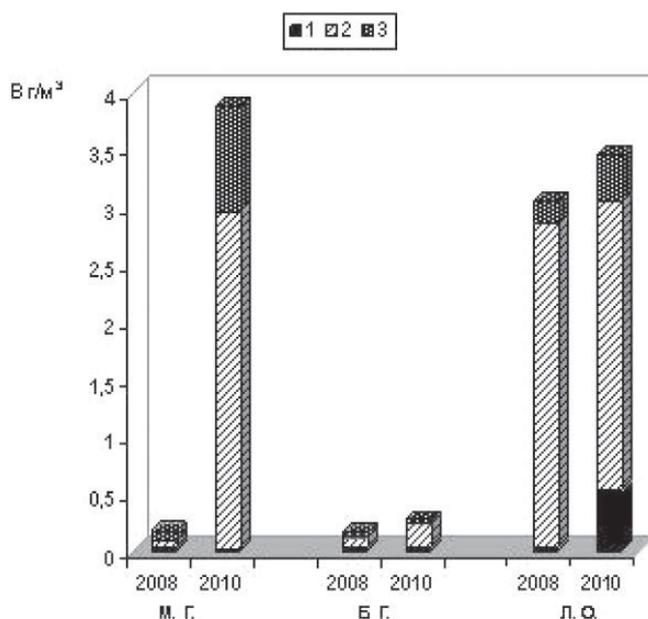


Рис. 2. Структура биомассы зоопланктона исследованных участков низовий р. Печора.

1 – *Rotatoria*; 2 – *Cladocera*; 3 – *Copepoda*.

М.Г. – протока Малый Гусинец; Б.Г. – протока Большой Гусинец; Л.О. – водоемы острова Ловецкий

дали личинки комаров-звонцов (*Insecta, Diptera, Chironomidae*) – 33 вида.

Наибольшее видовое и количественное богатство сообществ в период исследования отмечено в водоемах и водотоках Ловецкого острова. В водоемах, характеризующихся выраженными лимническими условиями среды, развивается сообщество бентобионтов с доминированием хирономид (обнаружено 18 видов), составляющих 47-54 % общей биомассы, и моллюсков (*Rivicoliana sp., Euglesidae gen. sp.* – 36–49 % биомассы (рис. 1).

Именно эти группы гидробионтов преобладают в питании печорского сига и чира [19]. Численность и биомасса макрозообентоса озера на острове Ловецкий в период исследования составляли 1800 экз/м² и 14,13 г/м² в августе 2008 г. и 1440 экз/м² и 11,42 г/м² в те же сроки 2010 г. В водотоках массовыми видами были эвритопные малощетинковых черви – *Limnodrilus hoffmeisteri* и *Potamothrix hammoniensis*, и единственный вид амфипод – *Pontoporeia affinis*, характерный для эстуариев рек бассейна Северного Ледовитого океана.

Зоопланктон водоемов и водотоков острова Ловецкий представлен типичными обитателями озёрной пелагиали (рр. *Bosmina, Daphnia, Heterocope appendiculata, Eudiaptomus graciloides*). Отмечено высокое видовое богатство коловраток (18 видов), в массе встречались *Keratella quadrata, Brachionus calyciflorus, Conochilus unicornis, Notholca caudate*, представители р. *Euchlanis*. Здесь же встречен облигатный планктонный хищник *Bythotrephes longimanus*, а именно северный подвид *B. longimanus arcticus*, отличающийся крупными размерами и типичный для арктических водоемов [18]. В период исследований в озере отмечены высокие количественные показатели зоопланктона (52,4 тыс. экз/м³ и 3,05 г/м³ в августе 2008 г.; 225,5 тыс. экз/м³ и 3,46 г/м³ в те же сроки 2010 г.), с преобладанием ветвистоусых ракообразных (72–91 % общей биомассы) (рис. 2). Известно, что полупроходные формы печорской ряпушки и пеляди нагуливаются в богатых зоопланктонном водах Печорской губы [19].

В разных участках протоки Большой Гусинец на песках различной степени заиленности основу видового богатства макрозообентоса составляли личинки хирономид, представленные, в подавляющем большинстве, эвритопными формами (рр. *Chironomus, Psectrocladius, Procladius*), и мелкие двустворчатые моллюски (*Pisidium sp., Rivicoliana sp., Euglesidae gen. sp.*). В значительном количестве встречались малощетинковые черви, в массе отмечены крупные

Таблица 1

Список видов зоопланктона исследованных участков дельты р. Печора

Виды	М.Г.*	Б.Г.	О.Л.
КЛАСС CRUSTACEA			
CLADOCERA			
Сем. Daphniidae			
<i>Daphnia</i> группы <i>cristata</i>	+	+	+
<i>Daphnia</i> группы <i>longispina</i>	+	+	+
<i>Ceriodaphnia quadrangula</i> (O.F. Müller)	+	+	+
<i>Ceriodaphnia pulchella</i> Sars			+
<i>Simnocephalus serrulatus</i> Korh		+	
Сем. Sididae			
<i>Limnosida frontosa</i> Sars		+	+
<i>Sida crystalina</i> (O.F. Müller)	+	+	+
<i>Diaphanosoma brachyurum</i> (Lieven)			+
Сем. Bosminidae			
<i>Bosmina longirostris</i> (O.F. Müller)	+	+	+
<i>Bosmina (Eubosmina) coregoni</i> Baird	+	+	+
<i>Bosmina (Eubosmina) longispina</i> Leydig	+	+	+
Сем. Euricercidae			
<i>Euricercus lamellatus</i> (O.F. Müller)		+	
Сем. Chydoridae			
<i>Alona affinis</i> (Leydig)		+	
<i>Alona quadrangularis</i> (O.F. Müller)	+	+	+
<i>Alona rectangula</i> Sars		+	+
<i>Alona protzi</i> Hartwig		+	
<i>Alonopsis elongata</i> Sars		+	
<i>Chydorus sphaericus</i> (O.F. Müller)	+	+	+
<i>Chydorus ovalis</i> Kurz		+	+
<i>Pleuroxus uncinatus</i> Baird		+	
<i>Pleuroxus aduncus</i> (Jurine)	+	+	+
<i>Pleuroxus trigonellus</i> (O.F. Müller)	+		
<i>Rhynchotalona falcata</i> Sars		+	+
<i>Graptoleberis testudinaria</i> (Fischer)		+	
Сем. Macrothricidae			
<i>Macrothrix laticornis</i> (Jurine)		+	
Сем. Polyphemidae			
<i>Polyphemus pediculus</i> (L.)	+	+	
Сем. Podonidae			
<i>Podon intermedius</i> Lilljeborg		Отмечен в Кузнецкой губе в 2008 г.	
Сем. Cercopagidae			
<i>Bythotrephes longimanus</i> Leydig			+
Сем. Leptodoridae			
<i>Leptodora kindtii</i> (Focke)		+	+
COPEPODA			
Подотряд Calanoida			
<i>Eudiaptomus graciloides</i> Lilljeborg	+		+
<i>Eurytemora lacustris</i> Poppe			+
<i>Heterocope appendiculata</i> Sars		+	+
Подотряд Cyclopoida			
<i>Cyclops vicinus</i> Uljanin	+	+	+

Таблица 1. Продолжение

Список видов зоопланктона исследованных участков дельты р. Печора

<i>Cyclops scutifer</i> Sars	+	+	+
<i>Cyclops kolensis</i> Lilljeborg	+	+	
<i>Cyclops strennus</i> (sensu lato)		+	
<i>Megacyclops viridis</i> (Jurine)		+	+
<i>Diacyclops bicuspidatus</i> (sensu lato)		+	+
<i>Mesocyclops leuckarti</i> Claus	+	+	+
<i>Macrocyclus albidus</i> (Jurine)		+	
Подотряд Harpacticoida			
Harpacticoida fam. gen. sp.		+	
КЛАСС ROTATORIA			
Сем. Synchaetidae			
<i>Bipalpus hudsoni</i> (Imhof)	+	+	+
<i>Polyarthra</i> sp.		+	+
<i>Synchaeta</i> sp.		+	+
Сем. Trichocercidae			
<i>Trichocerca longiseta</i> (Schrank)		+	+
<i>Trichocerca</i> sp.			+
Сем. Brachionidae			
<i>Brachionus calyciflorus</i> Pallas		+	+
<i>Brachionus angularis</i> Groos		+	
<i>Kellicottia longispina</i> Killecot	+	+	+
<i>Keratella cochlearis</i> Gross		+	+
<i>Keratella quadrata</i> (Muller)	+		+
<i>Notholca squamula</i> (Muller)	+	+	
<i>Notholca caudata</i> Carlin		+	+
Сем. Colurellidae			
<i>Lepabdella</i> sp.			+
Сем. Filliniidae			
<i>Fillinia longiseta</i> (Ehrenberg)			+
Сем. Euchlanidae			
<i>Euchlanis dilatata</i> Ehrenberg	+	+	+
<i>Euchlanis incise</i> Carlin		+	
<i>Euchlanis lusciana</i> Hauer			+
Сем. Conochilidae			
<i>Conochilus unicornis</i> Rousselet			+
Сем. Asplanchnidae			
<i>Asplanchna priodonta</i> Gosse	+	+	+
ВСЕГО	23	47	42

*Условные обозначения: Б.Г. – протока Большой Гусинец (среднее течение, устье, приток); О.Л. – остров Ловецкий (озеро и речка, соединяющая озеро с губой); М.Г. – протока Малый Гусинец

особи *Tubifex newaensis*. В среднем течении протоки Большой Гусинец количественные показатели сообществ донных беспозвоночных незначительно уступали таковым вод острова Ловецкий – 1080 экз/м² и 11.94 г/м² в августе 2008 г.; 700 экз/м² и 8.50 г/м² в августе 2010 г. В структуре сообщества значительную долю составляли малощетинковые черви (45-50 % общей биомассы), предпочитающие богатые органическим веществом грунты.

Сообщество пелагических беспозвоночных различных участков протоки формируется под влиянием течения реки и приливно-отливных течений. Популяции планктонных организмов массово развиваются в стоячих водах, зоопланктеры не способны сопротивляться течению, поэтому в текучих водах их количество значительно ниже. В зоопланктоне протоки Большой Гусинец часто встречались донные виды ветвистоусых ракообразных (рр. *Alona*, *Pleuroxus*, *Rhynchotalona rostrata*, *Graptoleberis testudinaria* и др.). В значительном количестве представлены виды обитатели прибрежья и зарослей макрофитов (коловратки р. *Euchlanis*, ракообразные *Sida crystallina*, *Megacyclops viridis*, *Euricercus lamellatus* и др.), вымываемые течением из прибрежных зарослей. Наряду с ними отмечены типичные обитатели озерной пелагиали (рр. *Bosmina*, *Daphnia*, *Cyclops*, *Mesocyclops*). В среднем течении протоки Большой Гусинец численность и биомасса зоопланктона составляли 6,35 тыс. экз/м³ и 0,15 г/м³ в августе 2008 г. и 10,65 тыс. экз/м³ и 0,28 г/м³ в августе 2010 г., что соответствует таковым для текучих вод. По биомассе в сообществе преобладали кладоцеры – 56–72 %.

Самое низкое видовое богатство в целом за период исследования было отмечено в протоке Малый Гусинец. В 2008 г. макрозообентос этого участка характеризовался высоким видовым богатством и количественным развитием. В бентоценозе (на глинистых илах с растительными остатками) было встречено 12 видов хирономид (по численности и биомассе преобладали *Glyptotendipes paripes*, *Chironomus* sp. виды р. *Procladius*), пиявки *Helobdella stagnalis* и *Glossiphonia heteroclita*, олигохеты и мелкие двустворчатые моллюс-





ки. Численность и биомасса донных организмов в августе 2008 г. составляли 5000 экз/м² и 28.80 г/м². Основу биомассы составляли хирономиды (88 %). В августе 2010 г., после проведения гидротехнических работ по углублению русла протоки, видовое и количественное богатство макрозообентоса значительно снизилось (до 11 видов, 310 экз/м² и 3.30 г/м²), что в 16 раз по численности и в 9 раз по биомассе ниже показателей 2008 г. Снижение количества макрозообентоса связано с нарушением дна водотока, как местообитания бентобионтов.

Зоопланктон протоки в 2008 г. характеризовался низким видовым богатством с преобладанием эврибионтных видов с широким ареалом распространения (*Chydorus sphaericus*, *Euchlanis dilatata*, *Keratella quadrata*, представители *Cyclopoida*). В 2010 г., после проведения дноуглубительных работ, видовое богатство зоопланктона увеличилось с 11 до 23 видов, в состав сообщества вошли крупные ветвистоусые фильтраторы рр. *Bosmina*, *Daphnia*. После расчистки и углубления русла численность зоопланктона на этом участке достигла 95,8 тыс. экз/м³, биомасса – 3,87 г/м³, что в 16 раз по численности и в 90 раз по биомассе выше показателей 2008 г. Основу биомассы сообщества (75 %) в 2010 г. составляли крупные ветвистоусые фильтраторы *Daphnia* группы *longispina* и *Daphnia* группы *cristata*. Такое изменение в составе и структуре зоопланктона соответствует стадии стимуляции – реакции сообщества на поступление в воду избытка органического вещества [20].

Заключение

Таким образом, в целом зоопланктон и макрозообентос исследованных участков устьевого района р. Печора характеризуется достаточно высоким видовым богатством, различия в видовом составе и соотно-

Таблица 2

Список видов макрозообентоса исследованных участков дельты р. Печора

Виды	М.Г.*	Б.Г.	О.Л
OLIGOCHAETA			
<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i> Clap.	+	+	+
<i>Spirosperma ferox</i> (Eisen)	+	+	+
<i>Potamothrix hammoniensis</i> (Mich.)	+		+
<i>Aulodrilus limnobius</i> (Bretscher)		+	
<i>Clitellio arenarius</i> (Muller)		+	+
<i>Rhyacodrilus coccineus</i> (Vejdovsky)			+
<i>Enchitreus albidus</i> (Henle)	Отмечен в Кузнецкой губе в 2008 г.		
<i>Tubifex tubifex</i> (O.F. Muller)			+
<i>Tubifex newaensis</i> (Michaelson)		+	
Naididae gen. Sp			+
Tubificidae gen. sp.		+	+
Enchitreidae gen. sp.	Отмечен в Кузнецкой губе в 2008 г.		
POLYCHAETA			
<i>Marenzelleria vireni</i> (Augener)	Отмечен в Кузнецкой губе в 2008 г.		
NEMATODA			
Nematoda fam. gen. sp.	+	+	+
HIRUDINEA			
<i>Helobdella stagnalis</i> (L.)	+		
<i>Glossiphonia heteroclita</i> (L.)	+		
<i>Glossiphonia complanata</i> (L.)			+
MOLLUSCA			
BIVALVIA			
<i>Pisidium</i> sp.	+	+	+
<i>Sphaerium corneum</i> (L.)			+
<i>Rivicoliana</i> sp.		+	+
Euglesidae gen. sp.		+	+
GASTROPODA			
<i>Cincinna piscinalis</i> (Müller)	+		+
<i>Cincinna depressa</i> Pfeiffer			+
<i>Cincinna ambigua</i> (Westerlund)		+	+
CRUSTACEA			
Amphipoda			
<i>Pontoporeia affinis</i>			+
HYDRACARINA			
Hydracarina fam. gen. sp.			+
INSECTA			
Diptera			
Chironomidae			
<i>Glyptotendipes paripes</i> (Edwards)	+		+
<i>Dicrotendipes tritonus</i> Kieffer	+		
<i>Stictochironomus</i> группы <i>histrion</i>	+	+	
<i>Chironomus dorsalis</i> Meigen.	+	+	
<i>Chironomus agilis</i> Shobanov, Djomin		+	+
<i>Chironomus magnificus</i> Shobanov		+	

Таблица 2 . Продолжение

Список видов макрозообентоса исследованных участков дельты р. Печора

<i>Chironomus albimaculatus</i> Shobanov, Wuelker, Kiknadze			+
<i>Chironomus</i> sp.	+	+	+
<i>Procladius choreus</i> (Meigen)	+	+	+
<i>Procladius ferrugineus</i> Kieffer	+	+	+
<i>Tanitarsus usmaensis</i> Pagast	+		
<i>Tanytarsus</i> sp.	+		
<i>Pseudochironomus prasinatus</i> (Staeger)	+	+	+
<i>Microtendipes pedellus</i> (De Geer)	+		
<i>Cryptochironomus</i> группы <i>defectus</i> Kieffer	+	+	+
<i>Orthocladius</i> sp.		+	+
<i>Polypedium</i> группы <i>nubeculosum</i> Meigen	+		
<i>Polypedium exectum</i> Kieffer	+		
<i>Psectrocladius</i> группы <i>psilopterus</i> Kieffer		+	+
<i>Psectrocladius</i> группы <i>dilatatus</i> van der Wulp		+	
<i>Psectrocladius obvius</i> (Wulker)	+	+	+
<i>Psectrocladius</i> aff. <i>fabricus</i> Zelentsov			+
<i>Monodiamesa bathyphila</i> Kieffer		+	
<i>Demicryptochironomus vulneratus</i> (Zetterstedt)		+	
<i>Harnischia</i> sp.			+
<i>Cladotanytarsus</i> группы <i>mancus</i> Walker		+	+
<i>Cladotanytarsus</i> sp.			+
<i>Cricotopus</i> группы <i>silvestris</i> Fabricius		+	
<i>Cricotopus</i> группы <i>bicinctus</i> van der Wulp			+
<i>Paratanytarsus</i> sp.			+
Tanypodinae gen. sp.		+	
Chironominae gen. sp.	+		
Orthoclaadiinae gen. sp.	+		+
Ceratopogonidae			
<i>Mallochohelea inermis</i> Kieffer			+
<i>Culicoides</i> sp.	+		
<i>Ceratopogonidae</i> gen. sp.	+	+	+
Muscidae			
<i>Muscidae</i> gen. sp.			+
Lepidoptera			
Lepidoptera fam. gen. sp.		+	
Trichoptera			
<i>Molanna angustata</i> Curtis			+
ВСЕГО	27	31	41

*Условные обозначения: Б.Г. – протока Большой Гусинец (среднее течение, устье, приток); О.Л. – остров Ловецкий (озеро и речка соединяющая озеро с губой); М.Г. – протока Малый Гусинец

шении различных групп гидробионтов определяются особенностями условий среды – гидрологическими характеристиками водных объектов, типом грунтов. В период исследования (август 2008 и 2010 гг.) для участков изучаемой акватории (водоемы острова Ловецкий и протока Большой Гусинец) характерна относительная стабильность сообществ водных беспозвоночных. Количественные показатели и структура зоопланктона и макрозообентоса этих участков существенно не отличались в 2008 и 2010 гг. В протоке Малый Гусинец зарегистрированы изменения в составе и структуре сообществ пелагических и донных беспозвоночных в результате антропогенного воздействия (дноуглубительные работы). Для комплексной оценки состояния водных экосистем низовий р. Печора и отслеживания возможных изменений состава и структуры сообществ водных беспозвоночных в результате планируемой разработки газоконденсатных месторождений, необходимы дальнейшие наблюдения.

Литература

1. Булатова И.В. Современное состояние частикового промысла в низовьях р. Печоры // Биологические ресурсы Белого моря и внутренних водоемов Европейского Севера. Вологда. 2005. Т. С. 86–88.
2. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. Л.: Изд-во ГосНИОРХ, 1984. 33 с.
3. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Макрозообентос. Л.: Изд-во ГосНИОРХ, 1983. 51 с.
4. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий / Под ред. С.Я. Цалолихина. Т. 1. Низшие беспозвоночные. СПб.: Наука, 1994. 395 с.
5. Определитель пресноводных беспозвоночных России / Под ред. Цалолихина. С.Я. Том 2. Ракообразные. СПб.: Наука, 1996. 350 с.
6. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий / Под ред. С.Я. Цалолихина. Т. 4. Высшие насекомые. Двукрылые. СПб.: Наука, 1999. 390 с.
7. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий / Под ред. С.Я. Цалолихина Т. 5. Высшие насекомые: Ручейники, Бабочки, Жуки, Большекрылые, Сетчатокрылые. СПб.: Наука, 2001. 836 с.

8. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий / Под ред. С. Я. Цалолыхина Т. 6. Моллюски. Полихеты. Немертины. СПб.: Наука, 2004. 528 с.
9. Глухова В.М. Личинки мокрецов подсемейств Palpomyiinae и Ceratopogoninae фауны СССР (Diptera, Ceratopogonidae = Heleidae). Л.: Наука, 1979. 231 с.
10. Лукин Е.И. Пиявки пресных и солоноватых водоёмов // Фауна СССР. Пиявки. Т. 1. Л.: Наука, 1976. 484 с.
11. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсемейства Chironomidae фауны СССР (Diptera, Chironomidae = Tendipedidae). Л.: Наука, 1983. 296 с.
12. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсемейства Orthocladiinae фауны СССР (Diptera, Chironomidae = Tendipedidae) Л.: Наука, 1970. 344 с.
13. Панкратова В.Я. Личинки и куколки комаров подсемейства Podonominae и Tanypodinae фауны СССР (Diptera, Chironomidae = Tendipedidae). Л.: Наука, 1977. 154 с.
- Ключевые слова:** зоопланктон, макрозообентос, акватория дельты р. Печора, Государственный природный заповедник «Ненецкий», дноуглубительные работы
14. Попченко В.И. Водные малощетинковые черви Севера Европы. Л.: Наука, 1988. 287 с.
15. Чекановская О.В. Водные малощетинковые черви фауны СССР. М.–Л.: Наука, 1962. 411 с.
16. Шобанов Н.А. Род *Chironomus* Meigen (Diptera, Chironomidae). Систематика, биология, эволюция. Автореф. дисс. ... докт. биол. наук. С-Пб, 2002. 53 с.
17. Кутикова Л.А. Коловратки фауны СССР. Л.: Наука, 1970. 744 с.
18. Мануйлова Е.Ф. Ветвистоусые рачки фауны СССР. М.–Л.: Наука, 1964. 326 с.
19. Корнилова В.П. Результаты изучения сиговых рыб в Голодной губе дельты Печоры // Труды Карельского отделения ГосНИОРХ. Т V, Вып. 2. Петрозаводск: Карел. кн. изд-во, 1968. С. 102–112.
20. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных малых рек. М.: Наука, 2005. 262 с.



A.V. Cherevichko, M.M. Melnik, A.A. Prokin, A.S. Glotov

CURRENT STATE OF ZOOPLANKTON AND MACROZOOBENTHOS OF PECHORA LOWER REACHES (NENETS AUTONOMOUS AREA)

Zooplankton and macrozoobenthos composition and structure of downstream diverse areas of the Pechora river (Nenets Autonomous Area) have been analyzed. 125 species of aquatic invertebrates have been observed as a part of community.

Differences in species composition, quantitative development and ratio of organism groups of zooplankton and macrozoobenthos are specified by natural features of environment and human impact (i.e. bottom dredging).

Key words: zooplankton, macrozoobenthos, Pechora delta waters, State nature reserve «Nenets», bottom dredging

ОЦЕНКА перспективности ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ монтмориллонит содержащих глин Белгородской области В СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ водных сред от ионов ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследована сорбционная способность монтмориллонит содержащих глин месторождений Белгородской области по отношению к ионам Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} . Представлена комплексная оценка вещественного (химического и минералогического) состава и коллоидно-химических, в том числе сорбционных характеристик исследованных образцов. Дана сравнительная оценка перспективности использования исследованных материалов в тонкой водоочистке.

Введение

Среди методов, успешно применяемых для решения проблем водоочистки и являющихся одними из наиболее эффективных, можно назвать сорбцию, позволяющую снизить содержание в воде токсичных примесей практически до любой концентрации. Сорбционная очистка может применяться как самостоятельно, так и совместно с другими методами предварительной и глубокой очистки сточных вод [1, 2]. Традиционно в практике очистки воды в качестве сорбционных материалов используются высокоэффективные, но дорогостоящие активированные угли типа АГ-ОВ-5, СКД-515, ДАК, КАД, МИУ-С (Миусорб) [1, 3, 4]. Однако, несмотря на очевидные достоинства этих материалов, их применение для глубокого извлечения из воды растворенных поллютантов ограничено необходимостью создания достаточно большой высоты слоя фильтрующего материала. Это объясняется спецификой пористой структуры активных углей, значительную часть которой составляют мезо- и макропоры, лимитирующие

Н.А. Воловичева*,
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет



скорость диффузии молекул сорбата внутри зерна сорбента. Поэтому такие сорбенты наиболее эффективно используются для очистки больших объемов воды в адсорберах с большой площадью и высотой слоя фильтрации при относительно невысоких требованиях к очищенной воде [3, 4].

Природные минеральные сырьевые сорбционно-активные материалы представляют собой хорошую альтернативу при использовании их в качестве эффективных и недорогих сорбентов в процессах тонкой водоочистки. В частности, большой интерес представляют монтмориллонит содержащие глины, которые широко используются во многих отраслях промышленности в качестве сорбционно-ионообменных материалов, отличающихся высокой поглотительной способностью и достаточно низкой стоимос-

* Адрес для корреспонденции: nataliavolovicheva@gmail.com

тью. Наибольшее распространение глинистые материалы получили для обесцвечивания воды, удаления неорганических примесей, особо токсичных хлорорганических соединений и гербицидов, различных поверхностно-активных веществ.

На территории Белгородской области широким распространением пользуются глины, принадлежащие киевской свите палеогена. Основным порообразующим минералом в указанных глинах является монтмориллонит, содержание которого в зависимости от месторождения и глубины залегания глинистых пластов достигает 65 масс. % [5–7].

Настоящая работа направлена на изучение нативного глинистого сырья месторождений Белгородской области с целью оценки перспективности его использования в тонкой сорбционной очистке природных, питьевых и промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов (ТМ).

Материалы и методы исследования

В качестве потенциальной сырьевой базы для производства сорбционно активных материалов исследованы образцы природных глин следующих белгородских месторождений: Поляна (Шебекинский район), Нелидовка (Корочанский район), Орловка (Белгородский район), Верхний Ольшанец (Белгородский район). Химический состав глин указанных месторождений представлен в *табл. 1*.

Анализ данных (*табл. 1*), полученных энергодисперсионным методом (анализатор EDAX совмещенный с растровым электронным микроскопом Quanta 200 3D), показал существенные количественные различия в оксидном составе исследованных глин. В частности, выявлено, что в глине месторождения Орловка содержание диоксида кремния на 8 масс. % выше по сравнению с глиной месторождения Верхний Ольшанец, и более чем на 20 масс. % – в сравнении с Нелидовской и Полянкой природными гли-

А.И. Везенцев,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет

С.В. Королькова,
аспирант кафедры общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Н.Ф. Пономарева,
аспирант кафедры общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет

нами. Отличительной особенностью глины месторождения Поляна является наличие в химическом составе оксида натрия, присутствие которого не зафиксировано в других исследованных образцах. Также обращает на себя внимание достаточно высокое (порядка 20 масс. %) содержание СаО в Полянкой и Нелидовской глинах, при этом глины месторождений Орловка и Верхний Ольшанец содержат оксид кальция в количестве лишь 1–1,5 масс. %. Содержание оксида железа (III) в Полянкой и Верхнеольшанской глинах в 1,4–1,7 раза выше, по сравнению с глинами месторождений Орловка и Нелидовка. Такие существенные различия в химическом составе глин возможно объяснить, детально проанализировав их минералогический состав, который в настоящей работе устанавливали с помощью рентгенофазового (дифрактометр Rigaku Ultima IV XRD-3201) и электронно-микроскопического (электронные микроскопы Quanta 200 3D1 и JEM 21001) методов анализа. На основе проведенного исследования установлено, что все изученные нами природные глины относятся к полиминеральным. Во всех материалах присутствуют такие минералы, как монтмориллонит, кварц, иллит и мусковит. Следовательно, данные образцы можно классифицировать как монтмориллонит-гидро-слистистые глины. Также установлено, что глины месторождений Поляна и Нелидовка отличаются наличием минерала кальцита, что объясняет высокое содержание СаО в химическом составе данных образцов (*табл. 1*). В тоже время на порошковой рентгеновской дифрактограмме Полянкой глины не зафиксировано отражений, характерных для каолинита, который присутствует во всех остальных образцах. Стоит отметить, что монтмориллонит, относящийся к классу слоистых силикатов, и природный цеолит – гейландит, который также присутствует во всех образцах, за исключением глины месторождения Верхний Ольшанец, характеризуются высокой сорбционной способностью. Содержание монтмориллонита в Орловской глине

Таблица 1

Усредненный химический состав исследованных глин белгородских месторождений, масс. %

Образец глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Σ
Поляна	52,60	14,08	7,08	0,91	2,22	19,80	2,91	0,40	100,0
Нелидовка	53,44	14,95	5,05	0,56	2,70	21,29	1,99	–	100,0
Верхний Ольшанец	68,51	17,63	6,55	1,19	1,73	1,46	2,92	–	100,0
Орловка	76,72	13,99	4,06	0,61	1,58	0,84	2,20	–	100,0

Таблица 2

Текстурные характеристики природных глин месторождений Белгородской области

Образец	Удельная поверхность, м ² /г (метод БЭТ)	Общий объем пор, см ³ /г (метод ВЈН)
Поляна	39	0,051
Нелидовка	45	0,054
Верхний Ольшанец	40	0,051
Орловка	21	0,023

на 5 масс. % ниже по сравнению с глинами других исследованных месторождений, для которых оно составляет около 40–45 масс. %. Присутствие монтмориллонита в таком количестве достаточно типично для глин Белгородских месторождений [6, 7].

Удельную поверхность и пористость материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции, который разработан и теоретически обоснован Брунауэром, Эметтом и Теллером (БЭТ), общий объем пор – по методу ВЈН (Barrett, Joyner, Halenda) [8, 9]. Эксперимент проводили на автоматической установке TriStar II 3020¹. Рассчитанные величины удельной поверхности и суммарного объема пор природных глин представлены в *табл. 2*.

Выявлено, что глины месторождений Поляна, Нелидовка и Верхний Ольшанец имеют практически одинаковые величины удельной поверхности и объема пор, в то время как для Орловской глины эти значения в 2 раза ниже. Данный факт объясняется более крупным (почти в 2 раза) размером частиц, слагающих образец глины, отобранный из месторождения Орловка.

Таким образом, на основании проведенной комплексной экспериментальной работы по определению вещественного состава и текстурных характеристик исследованных материалов можно предположить, что поглотительная способность Орловской глины будет ниже таковой глин месторождений Поляна, Нелидовка и Верхний Ольшанец.

С целью подтверждения данного предположения определена сорбционная активность природных глин по отношению к ионам ТМ Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} .

Важнейшим моментом при изучении сорбционных характеристик материалов является установление кинетики процесса. Нами

изучена зависимость сорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} глинами белгородских месторождений от продолжительности изотермической стадии. В экспериментах начальная концентрация ионов металлов составляла 0,1 ммоль/л, что соответствует 6,4 мг/л для ионов меди (II), 5,6 мг/л для ионов железа (III) и 5,2 мг/л для ионов хрома (III). Навеска сорбента была постоянной и составляла 1 г. Продолжительность экспозиции – 1; 5; 10; 15; 30 и 60 мин. По завершении процесса суспензии фильтровали. Остаточную концентрацию ионов металлов в модельных растворах определяли фотометрически (Spekord-50) по стандартным методикам [10, 11]. Величины полной сорбционной емкости (ПСЕ) глин по отношению к ионам ТМ определяли путем построения изотерм сорбции методом переменных концентраций в статических условиях. Для этого готовили серию монокомпонентных модельных растворов, содержащих ионы заданных ТМ. Навески образца массой 0,1 г заливали 100 мл модельных растворов. Продолжительность экспозиции составляла 3 ч. Остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} в растворах после сорбции также устанавливали фотометрически.

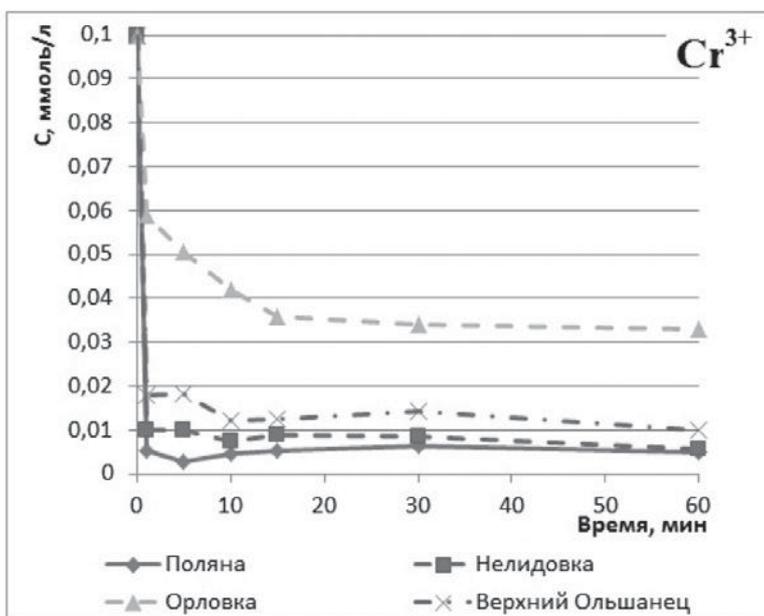
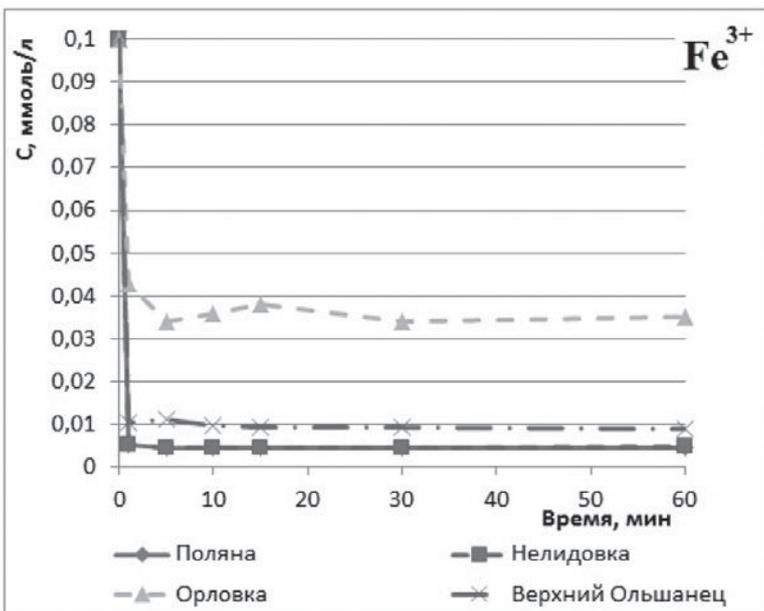
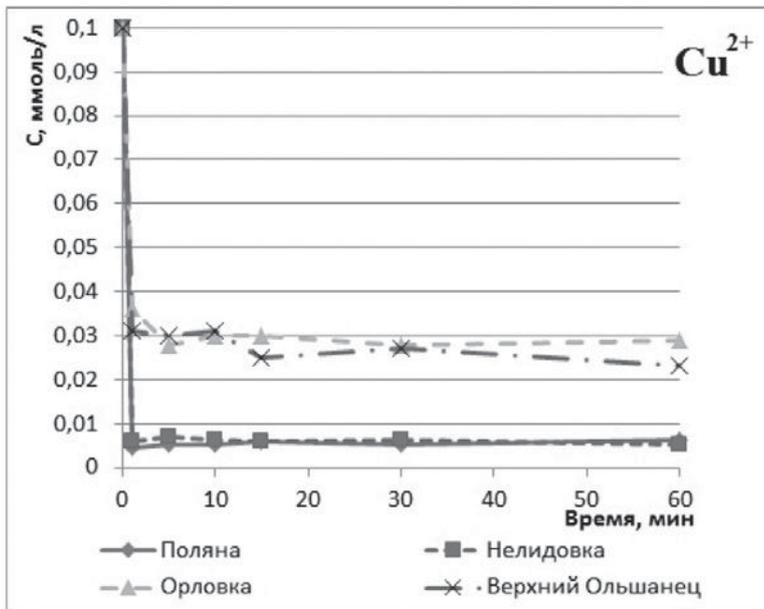
Десорбцию ионов ТМ определяли в статических условиях в течение 7 сут при температуре 22 °С. Навески образцов глин, максимально сорбировавшие ионы металлов, массой 1 г заливали дистиллированной водой. Ежедневно в течение 7 сут определяли количество десорбированных ионов металлов, перешедшее в раствор из глины. Концентрацию ионов металлов определяли по соответствующей методике фотометрически.

Результаты и их обсуждение

В процессе изучения кинетических зависимостей сорбции установлено, что при использовании природных глин исследованных месторождений Белгородской области в качестве сорбентов ионов ТМ, наибольшая скорость сорбции наблюдается в первые 5 мин экспозиции. Именно в этот промежуток времени выявлено резкое падение концентрации ионов металлов в растворе после сорбции (*рис. 1*). К пятнадцатой минуте эксперимента наблюдается выход кинетических кривых на плато, что свидетельствует о достижении сорбционного равновесия.

При этом поглотительная способность глин месторождений Поляна и Нелидовка как по отношению к ионам меди, так и по отноше-

¹ Энергодисперсионный, рентгенофазовый и электронномикроскопический методы анализа выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Белгородского государственного университета.



нию к ионам железа и хрома, практически одинакова, о чем свидетельствует практически идентичных ход сорбционных кривых. Эффективность очистки модельных водных растворов от ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} Полянской и Нелидовской глинами достигает 95 %.

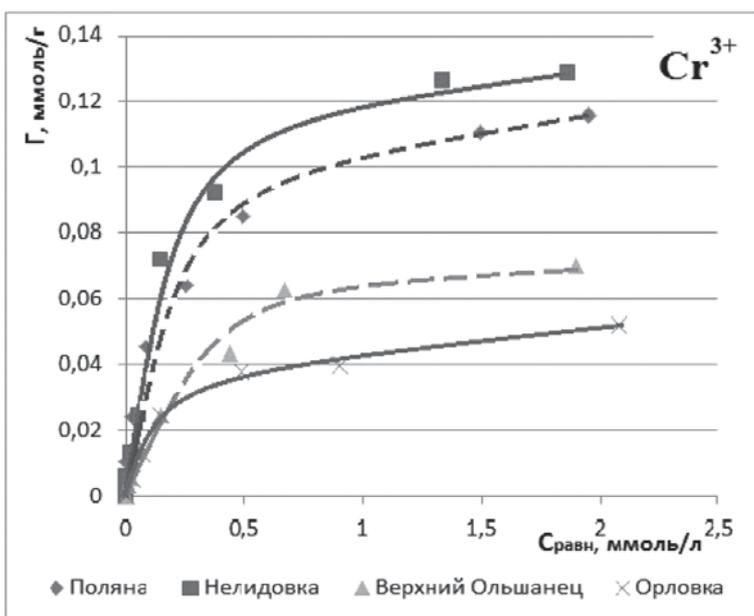
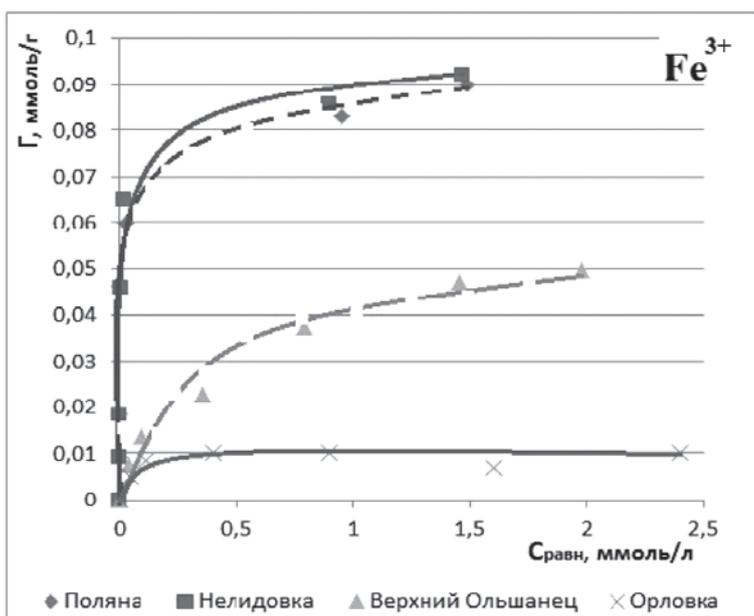
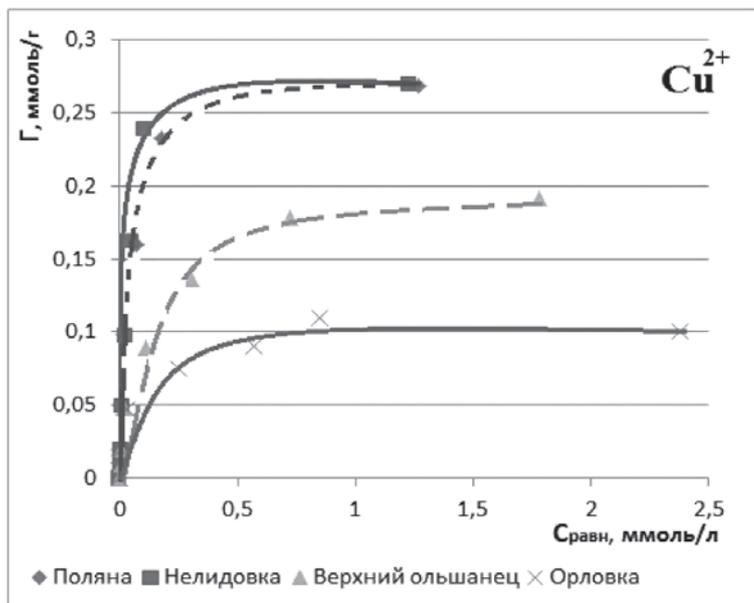
Что касается Орловской глины, то при ее использовании в качестве сорбента эффективность очистки модельных водных растворов сравнительно невысока. Она уступает Полянской и Нелидовской глинам на 20–30 %. При этом остаточная концентрация ионов железа (III) в модельном растворе при сорбционной очистке Орловской глиной составляет 0,034 ммоль/л (1,90 мг/л), ионов хрома (III) – 0,033 ммоль/л (1,72 мг/л), а ионов меди (II) – 0,029 ммоль/л (1,86 мг/л). Для сравнения: ПДК в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения для ионов Fe^{3+} составляет 0,3 мг/л, для ионов Cr^{3+} – 0,5 мг/л, а для ионов Cu^{2+} – 1,0 мг/л [12]. Таким образом, в модельных водных растворах после сорбционной очистки Орловской глиной в течение 60 мин наблюдается превышение ПДК в 6,3 раза для ионов железа (III), в 3,4 раза для ионов хрома (III) и в 1,8 раза для ионов меди (II).

Глина из месторождения Верхний Ольшанец по своей способности очищать модельные водные растворы занимает промежуточное положение между Орловской и обладающими одинаковой поглотительной активностью Полянской и Нелидовской глинами. В то же время показано, что Верхнеольшанская глина позволяет очищать модельные водные растворы от ионов железа (III) и хрома (III) на 18 % лучше, чем от ионов меди (II). Однако также, как и в случае с Орловской глиной, наблюдается превышение остаточной концентрации ионов Fe^{3+} в 1,7 раза, Cu^{2+} в 1,5 раза в сравнении с величиной ПДК для этих металлов.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} исследованными природными сырьевыми материалами Белгородской области.

Полученные изотермы сорбции позволили определить величину ПСЕ образцов глин по отношению к ионам ТМ. Также была определена величина десорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} , поглощённых исследованными природными материалами. Сравнительные результаты величин сорбции-десорбции представлены в табл. 3.

← Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов природными глинами.



Показано, что при сорбции ионов ТМ наибольшую сорбционную активность проявляют природные глины месторождений Поляна и Нелидовка, обладающие практически одинаковой способностью поглощать ионы используемых ТМ. Верхнеольшанская глина уступает по своей сорбционной способности Полянскому и Нелидовскому образцам в 1,5–2 раза. Орловская глина проявляет наиболее низкую поглотительную активность по отношению к ионам ТМ. При этом величина десорбции ионов меди (II), железа (III) и хрома (III) незначительна и находится в пределах 1,0–0,5 масс. %, что свидетельствует о практически необратимом характере сорбции. Данный факт, возможно, объясняется образованием на поверхности сорбционно активных минералов трудно-растворимых силикатов меди, железа, либо хрома, т.е. процессами эпитаксиальной деструкции [13]. В целом же, различия в сорбционной способности природных глинистых материалов позволяет обосновать комплексная оценка их вещественного состава, текстурных характеристик и физико-химических свойств.

Поскольку электрокинетические явления в системе глина–вода, обусловленные возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз, определяют сорбционные процессы, протекающие с участием поверхности материала, нами проведены исследования по определению величины ξ -потенциала частиц исследованных природных глин (табл. 4).

Из приведенных в таблице данных следует, что величины электрокинетического потенциала для всех образцов лежат в области отрицательных значений, который обусловлен ионами SiO_3^{2-} на поверхности глинистых частиц [14]. При этом существенных отличий в величине ξ -потенциала глинистых частиц у исследованных природных материалов не выявлено. Однако, как было показано выше (табл. 2), удельная поверхность и пористость Орловской глины в 2 раза ниже по сравнению с глинами других месторождений. Таким образом, в случае данного образца основным фактором, определяющим его низкую сорбционную эффективность, является невысокая величина удельной поверхности.

Глины месторождений Поляна, Нелидовка и Верхний Ольшанец имеют сопоставимые величины удельной поверхности, пористос-

← **Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов на природных глинах исследованных месторождений.

Таблица 3

Сорбционная способность исследованных природных глин

Образец	ПСЕ, мг/г			Десорбция, мг/г		
	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
Поляна	17,15	5,04	6,00	0,083	0,052	0,050
Нелидовка	17,30	5,15	6,70	0,097	0,058	0,061
Верхний Ольшанец	12,15	2,80	3,64	0,064	0,013	0,015
Орловка	6,40	0,56	2,70	0,052	0,009	0,013

Таблица 4

ξ-потенциал природных глин

Образец	ξ-потенциал, мВ
Поляна	-19,7
Нелидовка	-19,8
Верхний Ольшанец	-19,9
Орловка	-18,3

ти и электрокинетического потенциала. Однако Верхнеольшанский образец по своей способности поглощать ионы Cu²⁺, Fe³⁺ и Cr³⁺ из модельных водных растворов уступает Полянской и Нелидовской природным глинам. В данном случае можно предположить, что причиной снижения концентрации этих ионов в модельных водных растворах при использовании в качестве сорбентов Нелидовской и Полянской глин являются особенности их вещественного (химического, гранулометрического и прежде всего минералогического) состава, в частности содержание оксида кальция (табл. 1). Ионы кальция в результате ионообменных реакций переходят из межпакетных позиций монтмориллонита в модельный раствор. В связи с этим величины рН водных суспензий для Нелидовской и Полянской глин выше, чем у Верхнеольшанского и Орловского образцов (табл. 5).

Вместе с тем известно, что полное осаждение ионов Fe³⁺ в виде гидроксида происходит при рН ≥ 4, для ионов Cr³⁺ значение рН образования гидроксида составляет 6,8, а

Таблица 5

рН водных суспензий природных глин

Образец	рН 1 %-ной водной суспензии
Поляна	9,073
Нелидовка	8,949
Верхний Ольшанец	7,956
Орловка	7,842

для ионов Cu²⁺ – 7,1 [15]. Следовательно, процесс образования и выпадения в осадок гидроксидов меди (II), железа (III) и хрома (III) вследствие создания щелочной среды в модельном водном растворе при контакте его с глинистым сорбентом также вносит свой вклад в процесс снижения концентрации ионов ТМ.

Заключение

На основе комплексной оценки коллоидно-химических, в том числе сорбционных свойств монтмориллонит содержащих глин исследованных месторождений Белгородской области показано, что снижение концентрации ионов Cu²⁺, Fe³⁺ и Cr³⁺ в модельных водных растворах происходит в результате сорбционных, эпитаксиально-деструкционных, ионообменных процессов, а также за счет образования труднорастворимых гидроксидов металлов.

Исследованные природные глины по своей способности поглощать ионы ТМ можно расположить в следующий ряд: Орловская глина < Верхнеольшанская глина < Полянская глина ≤ Нелидовская глина.

Выявлено, что наибольшей поглотительной способностью обладают материалы, отобранные из месторождений Поляна и Нелидовка. Данные глины можно оценить как перспективное минеральное сырье для производства сорбентов на их основе. В связи с этим в настоящее время нами проводится экспериментальная работа по увеличению поглотительной емкости данных глин путем химического и физического модифицирования.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., гос. контракты № 16.740.11.0340 и № 16.740.11.0168.

Литература

- Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград.: Химия, 1982. 168 с.
- Клячков В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячков, И.Э. Апельцин. М.: Стройиздат, 1971. 579 с.
- Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наукова думка, 1983. 240 с.
- Sobgaida N. A. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent / N. A. Sobgaida, L. N. Ol'shanskaya, I. V. Nikitina // Chemical and Petroleum Engineering. 2008. V. 44. P. 41 – 44.



Ключевые слова:
очистка воды,
ионы тяжелых
металлов,
природные сорбенты,
монтмориллонитовые
глины

цев, Л.Ф. Голдовская, М.А. Трубицын, А.И. Петин, Е.В. Баранникова, Н.А. Сиднина, Е.В. Добродомова // Проблемы региональной экологии. 2006. № 5. С. 72–76.
8. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск.: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. 304 с.
9. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. М.: Химия, 1984. 310с.
10. Государственный контроль качества вод. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. 690 с.
11. ГОСТ Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома. М.: Стандартиформ, 2008. 46 с.
12. СанПиН 2.1.4.559-96 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
13. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1975. 255 с.
14. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1123 с.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.

5. Хресанов В.А. Геологическое строение и полезные ископаемые Белгородской области / В.А. Хресанов, А.Н. Петин, М.М. Яковчук. Белгород: Изд-во БелГУ, 2000. 245 с.
6. Везенцев А.И. Сорбционно-активные породы Белгородской области / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын, А.А. Романщак // Горный журнал. 2004. № 1. С. 51–52.
7. Везенцев А.И. Эколого-технологические аспекты использования глин Шебекинского района Белгородской области / А.И. Везен-

N.A. Volovicheva, A.I. Vezentsev, S.V. Korolkova, N.F. Ponomareva

MONTMORILLONITE CLAY FOR HEAVY METAL WATER PURIFICATION BY ADSORPTION

Montmorillonite clay adsorption capacity for Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} ions has been investigated in the Belgorod Region. Total evaluation of chemical and mineralogical composition as well as colloid-

chemical composition of analyzed samples is presented. Comparative assessment of the prospects of investigated clay usage in fine water treatment has been given.

Key words: water treatment, heavy metal ions, natural adsorbents, montmorillonite clay

ВЛИЯНИЕ 4-фенилтиосемикарбазида НА ВЫСОТУ ПИКА КАДМИЯ при его определении МЕТОДОМ **КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ** ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Исследовано электрохимическое поведение ионов кадмия в присутствии 4-фенилтиосемикарбазида (4-PhTSC). В присутствии бифталата калия (КНФт) в качестве фонового электролита при pH 4 Cd^{2+} образует комплекс с 4-PhTSC, который восстанавливается на ртутно-капающем электроде и дает пик при потенциале $-0,68$ V. Включение фенильного радикала в состав молекулы тиосемикарбазида увеличивает чувствительность аналитического сигнала и понижает предел обнаружения кадмия до $4 \cdot 10^{-9}$ М. Разработан метод определения кадмия при помощи адсорбционного накопления в присутствии 4-PhTSC в водах р. Прут. Определены метрологические параметры разработанного метода посредством накопительной вольтамперометрии совместно с атомно-адсорбционной спектроскопией.

Введение

Метод катодной инверсионной вольтамперометрии используется при определении тяжелых металлов в промышленных объектах [1, 2].

Кадмий был определен в морских водах в присутствии 8-оксихинолина на висящей ртутной капле методом дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии. Накопление проводилось в условиях конвективной диффузии в области, pH 7,5-8,0. Предел обнаружения кадмия этим методом $2 \cdot 10^{-9}$ М при 60 с накопления [3]. В присутствии феррона (7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислота) кадмий образует волну восстановления при потенциале $-0,85$ V (vs. ECS) на ртутном капельном электроде при pH 9,60 на фоне 0,2 М KCl. Между током восстановления комплексов и содержанием кадмия в растворе сохраняется прямолинейная зависимость в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ –

$2,5 \cdot 10^{-7}$ М [4]. С тиосемикарбазидом (ТСК) на фоне 0,4 М гидрофталата калия кадмий образует комплекс, который адсорбируется на ртутной капле и дает волну восстановления при потенциале $-0,65$ V (vs. ECS) при pH 4. Используя осциллополярграфический метод, предел обнаружения кадмия $3,6 \cdot 10^{-8}$ М [5]. Хронокулоно-метрическим методом с использованием ТСК для определения никеля (II) на фоне гидрофталата калия пик восстановления был зарегистрирован при $-0,7$ V (vs. Ag/AgCl), pH 4 и предел обнаружения никеля составлял $1 \cdot 10^{-8}$ М [6]. Были исследованы комплексы кадмия с 2-меркапто-5-фенил-амино-1,3,4-тиадиазолом. Предел обнаружения кадмия при использовании дифференциальной импульсной полярографии в присутствии этого лиганда был зарегистрирован на уровне $4,67 \cdot 10^{-10}$ М [7].

Целью настоящей работы является изучение электрохимического влияния 4-фенилтиосемикарбазида на высоту пика кадмия при определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии, а также разработка методики определения кадмия в различных объектах.

Т.А. Казак,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии Академии наук Республики Молдова

Л.Г. Кирияк,

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии Академии наук Республики Молдова

Материалы и методы исследования

Использовали осциллографический полярограф ЦЛА модель 3. Измерения проводили в термостатированной трехэлектродной ячейке ($25 \pm 0,2$ °C). Индикаторным электродом служил ртутный капающий $m = 1,156 \cdot 10^{-3}$ г/с, электрод сравнения – насыщенный каломельный, вспомогательный – ртутное дно. Накопление было осуществлено на стационарном электроде SMDE-1. Кислород из растворов удаляли продуванием электролитического водорода.

Стандартный раствор кадмия готовили по ГОСТ 26933-86 п. 3.6, стр.4. Для поддержания постоянного pH раствора использовали бифталатный буферный раствор (КНPhт) с pH 4,01. Накопление кадмия на ртутном катоде проводили при перемешивании раствора.

Результаты и их обсуждение

На фоне КНPhт (pH 4) комплекс кадмия с ТСК адсорбируется на ртутном электроде и восстанавливается при потенциале -0,65 В [8]. 4-ФТСК является более гидрофобным реагентом, чем ТСК, и можно было ожидать, что адсорбционные свойства на ртутном капельном электроде будут более выражены. Кадмий образует комплекс с 4-ФТСК, который восстанавливается на ртутном электроде, давая пик при потенциале -0,68 В. (рис. 1, кривая 3).

Для наглядности кривые сдвинуты по оси у. Наклон прямой в координатах $\lg I_p - \lg V(X)$ равен 0,98, уравнение прямой $y=0.9302x + 0.1467$ $R^2=0.9796$, что подтверждает адсорбционную природу пика.

Отношение $I_p(a)/I_p(k)$ равно 0,93, что указывает на квазиобратимость данного процесса.

В области pH 2,5-4,0 величины тока и потенциала не изменяются от концентрации ионов $[H^+]$, т.е. в электродном процессе не участвуют ионы водорода. В случае pH больше 5 регистрируется дополнительный пик при потенциале -0,59 В, который присутствует и в растворах, не содержащих кадмий, что сви-

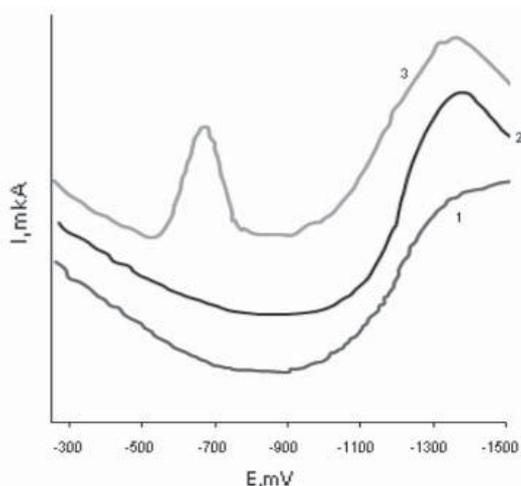


Рис. 1. Вольтамперограммы растворов.

1) 0,05 М КНPhт; 2) 0,05 М КНPhт + $3 \cdot 10^{-3}$ М 4-ФТСК; 3) 0,05 М КНPhт + $3 \cdot 10^{-3}$ М 4-ФТСК + $6 \cdot 10^{-6}$ М Cd (II). Скорость подачи напряжения 1 В/с, период задержки 10 с, pH 4,0.

М.Д. Ревенко,
доктор химических наук, профессор,
Государственный университет
Республики Молдова

И.Г. Повар*,
доктор химических наук, заведующий лабораторией,
Институт химии Академии наук
Республики Молдова

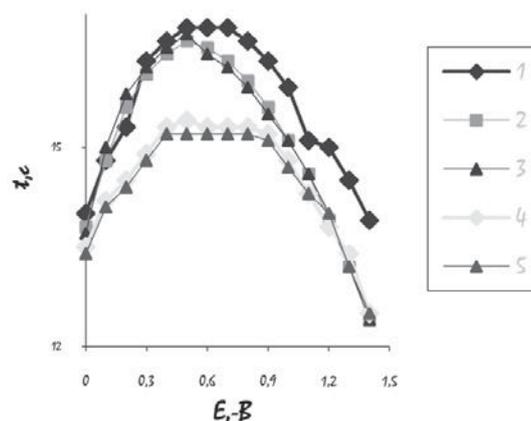


Рис. 2. Зависимость периода капания капилляра от приложенного напряжения в растворах.

1) 0,2 М NaClO₄; 2) NaClO₄ + Cd(II) + ТСК; 3) ТСК + КНPhт + Cd(II); 4) NaClO₄ + 4-ФТСК + Cd(II), 5) 4-ФТСК + КНPhт + Cd(II), C_{Cd} = $5 \cdot 10^{-6}$ М, СТСК = $5 \cdot 10^{-3}$ М, C_{4-ФТСК} = $5 \cdot 10^{-3}$ М.

детельствует о том, что сам лиганд при pH > 5 адсорбируется на электроде.

Для выяснения роли адсорбции были сняты зависимости времени капания ртути из капилляра от потенциала электрода в растворах различного состава (рис. 2).

Приведенные зависимости указывают, что добавление ионов кадмия к растворам, содержащим ТСК или 4-ФТСК, снижает период капания капилляра (кривые 2 и 4). Кривая 2 показывает, что ТСК и его комплекс с кадмием адсорбируются в катионной форме, т.к. значительно снижается катодная ветвь кривой.

При pH 4 только 21,3 % ТСК находятся в протонированной форме (рис. 3 (a)). Введение в раствор гидрофталата не изменяет потенциал максимума, но увеличивает адсорбцию. Это связано, вероятно, с тем, что в этих условиях адсорбируются нейтральные частицы. Возможно, это молекулярная форма фталевой кислоты.

При этом значении pH 7,43 % фталевой кислоты находится в молекулярной форме (рис. 3 (b)), что вполне достаточно для покрытия поверхности ртутной капли. Однако если в растворе находится только фталевая кислота, то не наблюдается изменения периода капания капилляра в зависимости от потенциала электрода. Вполне вероятно образование ионных ассоциатов иона ТСК или комплекса кадмия с ТСК с анионом НPhт⁻, которые и адсорбируются на поверхности

* Адрес для корреспонденции: ipovar@yahoo.ca

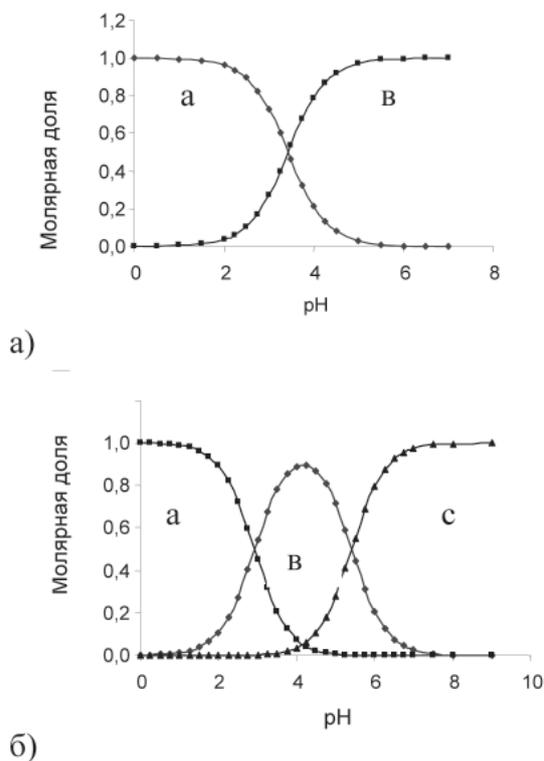


Рис. 3. а) Диаграмма распределения протонированной и молекулярной форм в растворе ТСК (а, в); б) Диаграмма распределения форм (H_2Pht (а); $HPht^-$ (в) и Pht^{2-} (с) в растворах фталевой кислоты.

ртутной капли. В случае 4-ФТСК период капания капилляра уменьшается уже при введении реагента в раствор. Форма кривой (рис. 3, кривые 4 и 5) указывает, что адсорбируется, преимущественно, реагент в молекулярной форме. В этом случае введение фталевой кислоты в раствор практически не изменяет форму кривой. И только в присутствии $Cd(II)$ наблюдается уменьшение периода капания капилляра. Это указывает на то, что в этих условиях на поверхности ртутной капли адсорбируется комплекс $Cd(II)$ с 4-ФТСК, который восстанавливается при потенциале -0.68 В.

Из приведенных данных видно, что адсорбция 4-х замещенного реактива и его комплекса с $Cd(II)$ значительно больше, чем незамещенного реагента, что ведет к более радикальным изменениям изученной системы.

Адсорбционный процесс характеризуется изотермой Фрумкина [9]: $V = \{\theta / [(1-\theta) \cdot C]\} \exp(-2\gamma\theta)$, где V – константа адсорбционного равновесия; θ – степень покрытия электрода адсорбированными частицами; C – концентрация вещества в растворе, γ – аттракционная постоянная, которая характеризует взаимодействие адсорбированных частиц.

Степень покрытия электрода адсорбированными частицами $\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$, где Γ – количество адсорбируемого вещества, приходящего-

ся на 1 см^2 поверхности электрода для концентрации C , Γ_{\max} – тот же параметр при максимальной адсорбции [10].

Из наклона прямой зависимости $\lg \theta / (1-\theta) \cdot C$ от θ рассчитано значение аттракционной постоянной γ равное 1,23. Положительное значение этой величины указывает на то, что между адсорбированными частицами на поверхности электрода существует взаимное притяжение.

Из изотермы Фрумкина рассчитана и константа адсорбционного равновесия V , равная $1.24 \cdot 10^2$ л/моль. Исходя из площадей пиков рассчитано количество электричества (Q) для различных концентраций комплексов в растворе. Найдена максимальная поверхностная концентрация комплексов на электроде $\Gamma_{\max} = 2.63 \cdot 10^{-11}$ моль/см². Рассчитана доля поверхности электрода, приходящаяся на одну комплексную частицу $S = 631 \text{ \AA}^2$.

Из уравнения $V = (1/55.5) \cdot \exp(-\Delta G/RT)$ [10] была рассчитана свободная энергия Гиббса (ΔG), равная -21.87 кДж/мол, что указывает на то, что данный процесс является адсорбционным. Из наклона прямой зависимости $E_n - \lg V$ было рассчитано значение αn [11], равное 0.92.

На основании проведенных исследований была разработана высокочувствительная методика определения кадмия после его адсорбционного накопления в виде комплекса с 4-ФТСК на поверхности электрода. Зависимость величины тока от времени накопления приведена на рис. 4.

Уже при 30 с накопления минимально определяемая концентрация составляет $2 \cdot 10^{-8}$ М. Оптимальное время накопления не должно превышать 3 мин. С увеличением времени накопления до 3 мин метод позволяет опре-

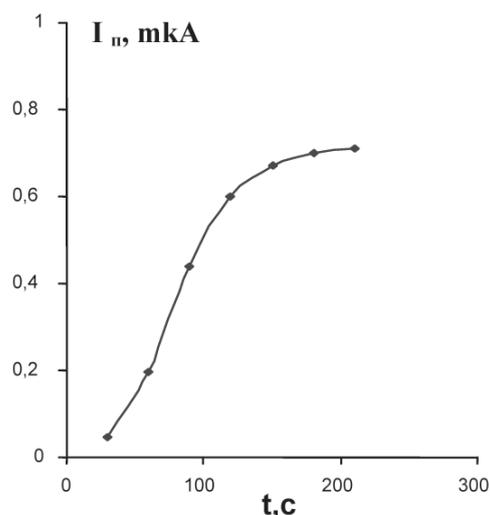


Рис. 4. Зависимость величины тока от времени накопления в растворе: $8 \cdot 10^{-8}$ М $Cd(II)$ + 0.05 М $KHPht$ + $5 \cdot 10^{-4}$ М 4-ФТСК, pH 4.

делять до $4 \cdot 10^{-9}$ М Cd(II). Величина тока зависит от потенциала накопления и от концентрации 4-ФТСК – оптимальный потенциал накопления и концентрация лиганда составляют, соответственно, $-0.24 \div -0.25$ В, $3 \cdot 10^{-3}$ М.

Для установления селективности метода изучалось влияние различных ионов металлов и некоторых анионов на максимальный ток кадмия. Ионы Cu(II), Co(II), Fe(III), взятые в молярном отношении Cd:Me от 1:1 до 1:20 не мешают определению кадмия. Присутствие ионов Pb(II) и Ni(II) приводит к появлению новых пиков при -0.34 В и -0.78 В, однако они не мешают определению кадмия. Ионы I^- , Br^- , SCN^- , взятые в соотношении A:Cd = 10:1, не влияют на величину тока кадмия.

Разработана методика определения кадмия в присутствии 4-ФТСК в речной воде (р. Прут) с предварительным накоплением (табл. 1).

Таблица 1

Определение кадмия в воде р. Прут. $P=0,95$ и $n=4$

Метод	Найдено, мкг/л
Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) без накопления	$1,38 \pm 0,1$
ИВА с накоплением	$1,46 \pm 0,11$
Атомно-адсорбционная спектроскопия (ААС)	$1,40 \pm 0,10$

Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с результатами, полученными методом ААС.

Ключевые слова:

инверсионная вольтамперометрия, адсорбционное накопление, тиосемикарбазоны, кадмий

Заключение

Исследовано электрохимическое влияние 4-фенилтиосемикарбазида на высоту пика кадмия при определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии.

Показано, что в системе Cd(II)–4-ФТСК кислый фталат калия играет роль не только буферного раствора, но способствует образованию и стабилизации электроактивных частиц. Введение фенильного радикала в молекулу ТСК увеличивает чувствительность аналитического сигнала и позволяет снизить предел определения кадмия до $4 \cdot 10^{-9}$ М. Разработаны методы определения Cd(II) с использованием адсорбционного накопления в присутствии 4-ФТСК. Метрологические параметры предложенных методов оценены при использовании методов вольтамперометрии с накоплением (метод стандартных добавок и градуировочного графика) и атомно-адсорбционной спектроскопии.

Литература

1. Нейман Е.Я. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия / Е.Я. Нейман, Л.В. Драчева // Журн. аналит. хим. 1990. Т. 45, № 2. С. 222-236.
2. Kalvoda R. Adsorptive Stripping Voltammetry in trace analysis / R. Kalvoda, M. Kopanica // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61, № 1. P. 97-112.
3. Van den Berg C.M.G. Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline. // J. Electroanal. Chem. 1986. № 215. P. 111-125.



4. Меряну В.Т. Определение кадмия в присутствии феррона методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии // *Bul. Acad. St. RM. St. Biol. si Chim.* 1992. № 3. P. 55-59.
5. Hu N. Studies on the adsorptive-complex wave of cadmium(II) with thiosemicarbazide / N. Hu, Q. Li, S. Lin // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao.* 1986. V. 7, № 12. P. 1085-1089.
6. Hu N. Studies on adsorptive voltammetry for the nickel(II)-thiosemicarbazide system/ N. Hu, Q. Li // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao.* 1989. V. 10, №. 8. P. 796-799.
7. Suci P. Determination of cadmium by differential pulse adsorbtive stripping voltammetry / P. Suci, M. Vega, L. Roman // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2000. № 23. P. 99-106.
8. Фрумкин А.Н. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, Э.А. Иофа, Б.Н. Кабанов. М.: МГУ, 1952. 318 с.
9. Гороховская В.И.. Практикум по осциллографической полярографии / В.И. Гороховская, М. Гороховский. М.: Высшая школа, 1973. 112 с.



10. Дамаскин Б.Б Адсорбция органических соединений на электроде / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Б.Б. Батраков. М.: Наука, 1968. 62 с.
11. Laviron E. Influence de l'adsorption du depolarisant ou d'un produit de la reaction electrochimique sur les courants polarographiques. // *Bull. Soc. Chem. France.* 1968. № 5. P. 2256-2261.



T.A. Kazak, L.G. Kiriya, M.D. Revenko, I.G. Povar

4- PHENILTHIOSEMICARBAZIDE EFFECT ON CADMIUM PEAK HEIGHT IN STRIPPING CATHODIC VOLTAMMETRY

The electrochemical behaviour of cadmium ions in the presence of 4-phenylthiosemicarbazide (4-PhTSC) has been investigated. In the presence of potassium hydrogen phthalate as a background electrolyte (pH 4) Cd^{2+} forms a complex with 4-PhTSC that is reduced at the dropping-mercury electrode giving a peak at the potential of 0.68 V. The involvement of

phenyl radical in the molecule of thiosemicarbazide increases the sensitivity of the analytical signal and reduces the limit of cadmium determination to $4 \cdot 10^{-9}$ M. The method of cadmium determination by using the adsorptive accumulation in the presence of 4-PhTSC in the Prut river waters has been developed. Metrological parameters of the

developed method have been evaluated by means of the accumulation voltammetry and with the atomic absorption spectroscopy.

Key words: stripping cathodic voltammetry, adsorption accumulation, cadmium, phenilthiosemicarbazide

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА

стенки реактора НА КИНЕТИКУ РАСПАДА ОЗОНА В ВОДЕ

Исследовано и зафиксировано влияние материала стенки реактора на кинетику распада озона в воде. Подобраны реакторы из разных материалов, проведено их испытание и исследована кинетика распада озона на стенках этих реакторов при наличии и отсутствии перемешивания. Кинетика распада озона на стенках реакторов обычно подчиняется кинетическому закону первого порядка по озону; определены константы скорости суммарного гомогенного и гетерогенного процессов распада озона.

Установлено, что процесс распада озона на стенке реактора в основном протекает в диффузионном режиме, однако в случае нержавеющей стали 1X18H9T распад озона происходит в переходной области. Найден способ определения вкладов гомогенной и гетерогенной стадий разложения озона. Показано, что практически во всех случаях гетерогенная реакция играет решающую роль, причем эта роль все время увеличивается при возрастании частоты вращения мешалки реактора.

Введение

В любом генераторе озона протекают два процесса – рождение молекул озона и их гибель. Если первый процесс в основном определяется принятым методом генерации озона и электрическими характеристиками разряда, то процесс гибели родившихся молекул озона во многом определяется каталитическими свойствами материала стенок генератора и твердых частиц, взвешенных в водной фазе. Несмотря на всю очевидность таких рассуждений, испытывается явный недостаток такого рода исследований.

Вместе с тем, гетерогенные каталитические технологии активно используются в процессах водоподготовки и водоочистки, причем, без всякого придания им “научного вида”. Известно, что эффективное применение озонирования и каталитической очистки воды

В.В. Тарасов*,
доктор химических наук, профессор, академик общественной Российской экологической академии, кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Вьонг Тхи Лан Ань,
инженер-эколог, кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

на гранулированном или порошкообразном активированных углях осуществлялось на Рублевской станции водоподготовки и Юго-Западной водопроводной станции г. Москва [1]. Общие вопросы озонирования воды освещены в [2], а техника озонирования в [3].

Скорость распада озона в воде существенно зависит от наличия в ней примесей [4]. Вопрос кинетики распада озона в воде имеет большое практическое значение и ему посвящены десятки работ. Смеси оксидов и различные виды порошкообразного и гранулированного активированного угля используются в качестве катализаторов распада озона в водной фазе [5-9]. Фундаментальная работа академика Я.М. Колотыркина [5] связывает каталитическую активность материала с его способностью пассивироваться.

Стабильность и эффективность гоегита (α -FeOOH) как катализатора в виде гранул успешно используется в процессах распада озона в воде в кислотной среде [6]. Разложение растворенного в воде озона в присутствии $Al(OH)_3$ было изучено. Предположили, что поверхность гидроксильных групп и кислотно-основные свойства гидроксида-оксида алюминия играет основную роль при катализе распада озона [7].

Гидроксид кобальта – стабильный и эффективный катализатор в лаборатории. Он может быть успешно использован для разложения следов озона и количественных проб р-хлоронитробензола в воде [8]. Новый, эффективный и стабильный зеленый катализатор был успешно использован как катализатор разложения в кислой среде [9]. Каталитический распад озона, промотируемый природным цеолитом и вулканическим песком, изучен в работе [10]. Здесь же преследовалась цель изучить каталитические свойства вулканического пепла, выбрасываемого в стратосферу.

* Адрес для корреспонденции: valeri_tarasov@mail.ru

Ссылка на работу [11] потребовалась, чтобы разъяснить диффузионно-химические особенности областей реагирования и величины параметрической чувствительности чисел Шервуда к изменению чисел Рейнольдса в этих областях (на примере систем жидкость-жидкость).

Разложение озона на поверхностях используемого технологического оборудования, а также устойчивость озона в водной среде при контакте с неподвижными твердыми поверхностями оказались ранее неизученными.

В данной работе проведено исследование кинетики распада растворенного в воде озона на стенках реакторов и неподвижных предметов из разных материалов при различных гидродинамических условиях.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили в специально подобранных для этой цели реакторах. Они представляли собой сосуды с крышками цилиндрической формы или формы усеченного конуса диаметром 5-6 см, высотой 7-9 см и объемом 120-200 мл. Их вид показан на *рис. 1*, а характеристики представлены в *табл. 1*.

В реакторы помещали насыщенную озонем воду и закрывали крышкой. Для перемешивания жидкой фазы использовали лопа-

стную мешалку, опущенную через отверстие на крышке реактора. Расстояние от дна реактора до нижнего края лопастей мешалки составляло 7-10 мм. Объем жидкой фазы (озонированной воды) равен 120-150 мл в каждом эксперименте. Диаметр круга, обметаемого лопастью мешалкой, равен 3,5 см. Три отражательные перегородки, предотвращающие образование центральной воронки, крепились клеем на крышке. На *рис. 2* показана установка в собранном виде.

Мешалка приводится во вращение двигателем, управляемым вращением электронной схемой, которая обеспечивает постоянство частоты вращения с относительной погрешностью 10%. Имелась возможность варьировать частоту в диапазоне 0 ... 2000 мин⁻¹, однако в опытах использовались частоты 0, 100, 200, 300 и 400 мин⁻¹. В *табл. 1* приведены параметры использованных реакторов.

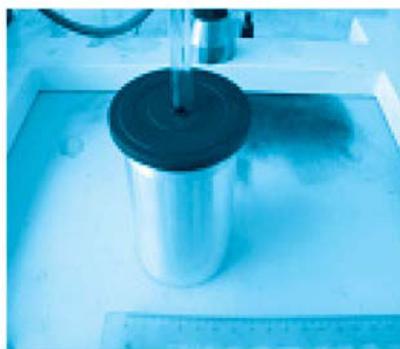
Начало отчета кинетических кривых устанавливали одновременно с включением мешалки реактора. Пробы отбирали из реактора через каждые 5 мин от начала отчета с помощью шприца через маленькое отверстие в крышке реактора, куда была вставлена гиб-

↓ *Рис. 1.* Реакторы для изучения влияния поверхности стенки на кинетические характеристики процесса распада озона. Масштаб 1:5.

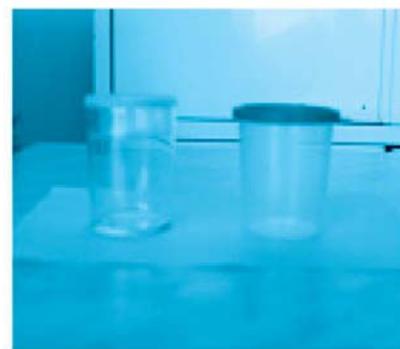
(а) – стальной (1Х18Н9Т), (б) – алюминиевый, (в) – пластиковый, (г) – медный, (д) – оцинкованный, (е) – посеребренный.



(а)



(б)



(в)



(г)



(д)



(е)

Таблица 1

Параметры использованных реакторов

Материал реактора	Размеры реактора	S, см ²	V, см ³	a = S/V, см ⁻¹
Стеклянная колба	D _н = 6 см D _в = 3,2 см H _в = 7 см	101	120	0,843
Пластмассовая колба	D _н = 6 см D _в = 5 см H _в = 6,3 см	109	150	0,726
Стальной стакан	D = 6,4 см H = 7 см H _в = 4,8 см	95	150	0,635
Алюминиевый стакан	D = 5,6 см H = 9 см H _в = 6,3 см	109	150	0,726
Медный стакан	D = 5,8 см H = 7 см H _в = 5,7 см	104	150	0,690
Оцинкованный стакан	D _н = 5 см D _в = 5,5 см H _в = 4,5 см	106	150	0,712
Посеребренный стеклянный стакан	D = 6 см H = 8 см H _в = 6 см	113	150	0,754

Здесь D_н – диаметр нижний, D_в – диаметр верхний, D – диаметр цилиндра, H – высота сосуда, H_в – высота слоя воды, S – омываемая поверхность, см², V – объем заполнения, см³, a – удельная поверхность, см⁻¹.

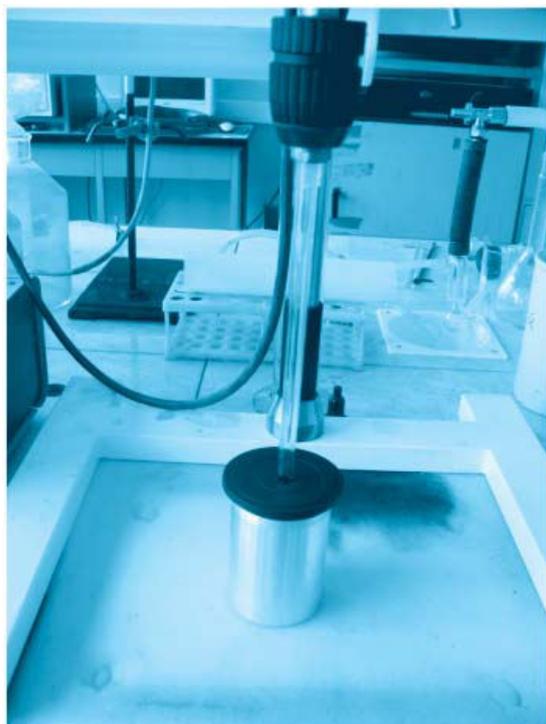


Рис. 2. Общий вид алюминиевого реактора, снабженного мешалкой, которая присоединена к кантовому патрону регулируемого электродвигателя.

кая трубка, соединенная со шприцом, что позволяло быстро отбирать пробы и немедленно измерять абсорбцию света на спектрофотометре. Время распада озона в водной фазе в кварцевой кювете в каждом эксперименте составляло 30-40 мин. Значения pH измеряли до и после каждого опыта.

Предварительное озонирование деионизированной воды проводили по методике и на установке, описанной ранее в [3]. Основное оборудование установки насыщения водной фазы озоном состояло из:

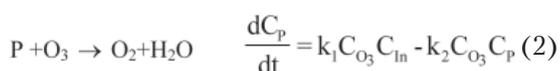
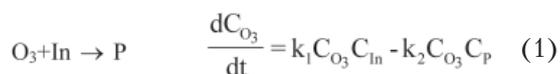
- 1) реактора для приготовления кислорода типа NewLife, работа которого основана на адсорбционном разделении кислорода и азота воздуха на цеолитах;
- 2) генератора озона из осушенного кислорода, который имеет марку ОБ-30 и производит озон концентрацией 1–100 г/м³;
- 3) озонометра, который позволяет измерять озон в газовом потоке в пределах 1–600 г/м³. Рабочая концентрация озона в газовой фазе составляла 50–60 г/м³.

Процесс насыщения водной фазы озоном и процесс спонтанного разложения озона изучался с использованием спектрофотометра СФ-46. Основная измеряемая величина – поглощение света (абсорбция – A) жидкостью в кварцевой кювете в УФ-области на длине волны 260 нм (предварительно доказывается соблюдение закона Ламберта-Бееера). Поглощение света может быть начальным по времени – A₀ и текущим – A. Насыщенная озоном водная фаза, заполняла кварцевую кювету так, что не оставалось свободного пространства под крышкой, изготовленной также из кварца.

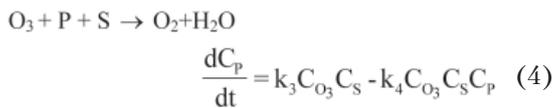
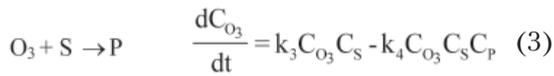
Температура насыщения растворов озонкислородной смесью 21±1 °С. Константы скорости деструкции озона находили по наклону прямых линий – ln (A/A₀)=f(t). Измерение поглощения УФ-света производилось через небольшие интервалы времени, равные 3-5 мин. Измерение уменьшения поглощения УФ-света производили в течение 30-40 мин.

Можно представить следующую схему процесса разложения молекул озона. Реакции на стенке реактора происходят в несколько стадий: 1) адсорбция растворенного озона на поверхности, 2) поверхностная реакция распада озона и 3) диффузия продуктов распада в объеме жидкостном [10]. Возможны следующие реакции:

Гомогенные реакции:



Гетерогенные реакции:



где значком In обозначены инициаторы, P – ускорители распада озона, S – поверхностно-активные группы.

Скорость гомогенной реакции:

$$-r_{\text{ГОМ.}} = - \left[\frac{dC_{O_3}}{dt} \right]_{\text{ГОМ.}} = k_1 C_{O_3} C_{\text{In}} + k_2 C_{O_3} C_P = k_{\text{ГОМ.}} \cdot C_{O_3} \quad (5)$$

определена через гомогенную константу скорости распада озона, которая выражается: $k_{\text{ГОМ.}} = k_1 C_{\text{In}} + k_2 C_P$.

Скорость гетерогенной реакции:

$$-r_{\text{ГЕТ.}} = - \left[\frac{dC_{O_3}}{dt} \right]_{\text{ГЕТ.}} = k_3 C_{O_3} C_S + k_4 C_{O_3} C_S C_P = k_{\text{ГЕТ.}} \cdot C_{O_3} \quad (6)$$

определена через гетерогенную константу скорости распада озона, которая выражается: $k_{\text{ГЕТ.}} = (k_3 + k_4 C_P) \cdot C_S$

Скорость распада озона будет суммой скоростей гомогенной и гетерогенной реакций.

Для оценки влияния гетерогенных процессов на распад озона мы выражаем $k_{\text{ГЕТ.}}$ через величину a – удельную поверхность, см^{-1} и β – коэффициент массоотдачи, $\text{см}/\text{мин}$. Роль диффузионно-химических стадий выражается безразмерным комплексом $k_X / (k_X + \beta)$, где k_X – константа скорости гетерогенной химической реакции, β – коэффициент массоотдачи продукта распада.

Выражение величины $k_{\text{ГЕТ.}}$ можно представить в виде псевдогомогенной $k_{\text{ГОМ.}}^*$ константы и, применяя правило аддитивности фазового и химического сопротивлений, получим:

$$k_{\text{ГЕТ.}} = \left(\frac{k_X}{k_X + \beta} \right) a \beta = k_{\text{ГОМ.}}^* \quad (7)$$

Наконец, получаем:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = (k_{\text{ГОМ.}} + k_{\text{ГОМ.}}^*) \cdot C_{O_3} \quad (8)$$

Простое интегрирование возможно, если a и β являются постоянными. Интегрирование (8) приводит к следующему уравнению:

$$\ln \frac{C_{O_3}}{C_{O_3_0}} = - (k_{\text{ГОМ.}} + k_{\text{ГОМ.}}^*) \cdot t = - K_{\Sigma, \text{п}} \cdot t, \quad (9)$$

где $K_{\Sigma, \text{п}} = k_{\text{ГОМ.}} + k_{\text{ГОМ.}}^* = k_{\text{ГОМ.}} + \frac{k_X}{k_X + \beta} \cdot a \beta \quad (10)$

C_{O_3} и $C_{O_3_0}$ – концентрации растворенного озона в растворе в момент t и при $t=0$, соответственно.

Если химическая реакция протекает быстрее, чем растворенный озон успевает подойти к поверхности стенки, то его концентрация в этом месте стремится к нулю, а наблюдаемая скорость реакции определяется не ее механизмом, а скоростью диффузии реагентов к месту реакции. Это так называемый диффузионный режим, который реализуется при $k_X \gg \beta$, когда соотношение $k_X / (k_X + \beta) \rightarrow 1$.

Если растворенный озон подходит к стенке быстрее, чем происходит химическая реакция, то лимитирующей стадией становится химическая реакция, и наблюдается кинетический режим, при котором $k_X \gg \beta$, а соотношение безразмерный комплекс – $k_X / (k_X + \beta) \rightarrow k_X / \beta$. Учитывая уравнение (10) замечаем, что величина β совсем сокращается, и получается выражение, содержащее только химическую константу k_X .

Размерность $k_{\text{ГОМ.}}^*$ – $[\text{мин}^{-1}]$, эта величина называется псевдогомогенной константой скорости, поскольку зависит от частоты вращения мешалки. Величины $k_{\text{ГОМ.}}$ – гомогенная константа скорости распада озона, $[\text{мин}^{-1}]$, C_S – псевдоконцентрация активных групп на поверхности стенки реактора, участвующих в реакции распада озона.

Результаты и их обсуждение

Действие поверхности неравномерно, поскольку активными оказываются лишь некоторые участки. Однако это действие очень быстро приходит к постоянству. Активными участками могут быть различного рода выступы, дислокации и прочие неоднородности, где атомы материала поверхности отличаются наименьшей степенью насыщенности и образованием свободных валентностей, а потому легче всего взаимодействуют с атомами озона.

Механизм влияния адсорбции озона на катализ и переход атомов поверхности металла в раствор представляют собой следствие физико-химического взаимодействия адсорбированных атомов озона с атомами решетки металла. Известно, что в одних случаях это взаимодействие ускоряет, а в других тормозит реакцию. Такое различие адсорбционного взаимодействия обусловлено неодинаковой прочностью связи адсорбированных компонентов с атомами поверхности. При адсорбции из очень разбавленных растворов ионов хватает только на блокировку наиболее активных участков

поверхности, в результате чего реакция тормозится по-разному. В более концентрированных растворах основная часть активных участков (их относительно немного) заполняется уже в самый первый момент, после чего (а частично и параллельно), заполняются места средней активности, где прочность адсорбционной связи ниже и где адсорбция меньше стимулирует химические процессы. В этом случае первоначальный эффект ускорения процесса во времени уменьшается. Это объясняется упрочнением связей в результате перераспределения электронной плотности адсорбированных атомов или молекул. В результате диссоциативной адсорбции кислород воды настолько прочно связывается с атомом поверхности, что теряется связь с водородом. Это, по-видимому, и есть пассивация. Она начинается с наиболее активных участков поверхности [5].

Озон является сильным окислителем, что обуславливает его роль как эффективного пассиватора и вода с растворенным озоном является сильноагрессивной средой.

Результаты экспериментов показывали, что процесс пассивации происходил во всех изучаемых реакторах, на стенках внутренней поверхности которых при пассивации блокируются катализирующие распад озона группы: металла, его оксидов и гидроксидов. Однако при пассивации нержавеющей стали происходит очень незначительное уменьшение константы скорости распада озона от $0,0123 \text{ мин}^{-1}$ до $0,0102 \text{ мин}^{-1}$.

В других случаях пассивация металла стенок реактора заключается в более существенном уменьшении во времени наклона полулогарифмических зависимостей (например, алюминия) при последовательных контактах стенки реактора с новыми порциями озонированной воды.

По-видимому, озон адсорбируется в межкристаллитных местах нержавеющей стали и других металлов или сплавов. Поверхность алюминия покрыта весьма прочной пленкой Al_2O_3 и только выступы, шероховатости и дислокации способны служить адсорбирующими озон центрами. Именно поэтому нержавеющая сталь 1Х18Н9Т пассивируется при последовательных контактах, а алюминий – нет. В полулогарифмических координатах в случае алюминия получены почти совпадающие прямые линии распада озона при исследовании пассивации, а в случае нержавеющей стали картина иная (рис. 3).

Влияние материала поверхности реактора на распад озона можно видеть на примере уменьшения «констант» скорости распада озона при $n=0$ (табл. 2). Наибольшее значе-

Ключевые слова:

озон, кинетика разложения озона, микропримеси, полулогарифмические кривые, катализ, ингибирование, вклады гетерогенной и гомогенной стадий

ние $K_{э,п}$ при $n=0$ получено для стенки посеребренного реактора ($0,0229 \text{ мин}^{-1}$), что говорит о ее высокой каталитической способности. Второе место занимает стенка из оцинкованной жести, что объяснялось существованием большого количества образовавшихся активных центров за счет неоднородности структуры поверхности.

Таблица 2

Эффективные константы распада $K_{э,0}$ озона в реакторах из разных материалов в условии без перемешивания ($n=0 \text{ об/мин}$)

Реактор	$K_{э,0}, \text{ мин}^{-1}$	R^2
Стекланный	0,0105	0,9991
Нержавстальной	0,0113	0,9891
Алюминиевый	0,0113	0,9831
Пластмассовый	0,0154	0,9699
Медный	0,0155	0,9935
Оцинкованный	0,0207	0,9924
Посеребренный	0,0229	0,9804

Нас интересует, прежде всего, каталитическая активность стенок реакторов, обуславливающая процесс распада озона. Таковыми являются величины коэффициентов скорости распада озона $K_{э,п}, \text{ мин}^{-1}$ и чувствительность p числа Рейнольдса (Re^p), определяющая режим реагирования. Обычно считают

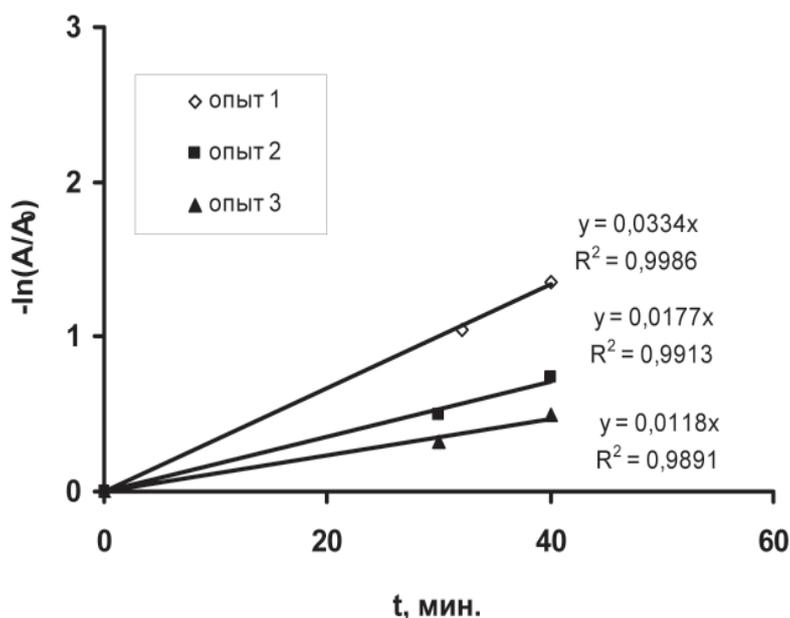


Рис. 3. Демонстрация процесса пассивации поверхности стенки реактора из нержавеющей стали (в условии без перемешивания) при последовательных контактах с новыми порциями озонированной воды (последовательное уменьшение угла наклона – сверху вниз).

[11], что реакция протекает в диффузионном режиме, если параметрическая чувствительность, т.е. степень p (см. уравнение 11) лежит в пределах 0,6–0,8. Если степень p близка к 0 – реализуется кинетический режим, в промежуточном случае реакция протекает в переходном режиме. Изучение скорости и механизма реакции возможно только в кинетическом и переходном режимах. В диффузионном режиме возможно определение лишь стехиометрических коэффициентов реакции, но нет возможности изучать механизм реакции. Критерий Шмидта – Sc влияет на положение области реагирования только через физические свойства жидкости – кинематическую вязкость ν и коэффициент диффузии D .

$$Sh = aRe^pSc^q, \quad (11)$$

где a – эмпирический числовой коэффициент; p, q – степенные коэффициенты; $Sh = \beta d/D$ или $Sh = k_x d/D$; $Re = ud/\nu$; $Sc = \nu/D$. Здесь: β – экспериментальный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, см/с или k_x – коэффициент скорости гетерогенной химической реакции, см/с; d – диаметр реактора, см; D – коэффициент диффузии газа в жидкости, см²/с; u – скорость движения жидкости, см/с; ν – кинематический коэффициент вязкости жидкости, см²/с. Из уравнения (11) вытекает следующее выражение пропорциональности:

$$\beta \sim u^{p1} \text{ или } \ln(K_{Э, n}) \sim p1 \ln(u) \sim p \ln(n) \quad (12)$$

На рис. 4 продемонстрированы полулогарифмические прямые, наклон которых существенно зависит от частоты вращения лопастной мешалки. Для оцинкованной стенки величина степени над числом n достигает почти первой степени ($n^{0,95}$), что указывает на заметное влияние увеличения поверхности контакта фаз (твердое/жидкость) в процессе перемешивания. Это увеличение связано с коррозией цинкового покрытия. Интересно, что даже при $n=0$ наблюдается прямая линия с наклоном 0,02 мин⁻¹, который соответствует величине суммы гомогенной и квазигомогенной константы скорости распада озона. Таким образом, гомогенная константа равна половине полученной величины, т.е. 0,01 мин⁻¹ (ср. с данными табл. 2).

Из уравнений (10 и 12) следует, что экспериментальная константа скорости распада озона прямо пропорционально зависит от величины β или от интенсивности вращения мешалки n . Полулогарифмические кривые $(-\ln(A/A_0) = k_{Э, n} t)$ являются прямыми (рис. 4).

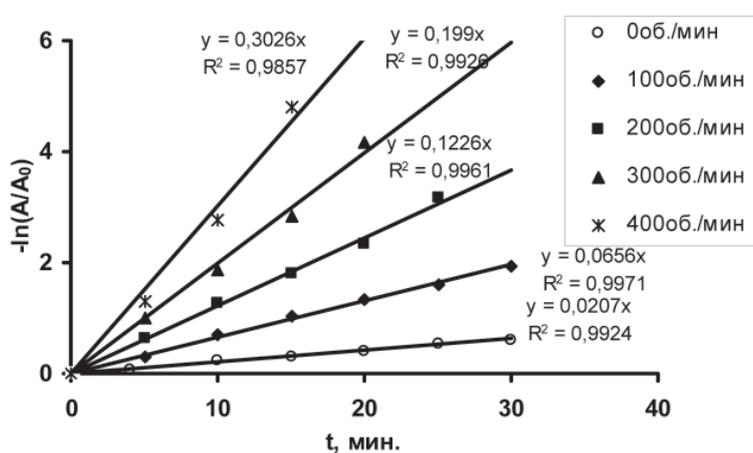


Рис. 4. Полулогарифмические кривые распада озона в оцинкованном реакторе при разных частотах вращения мешалки. Отсутствие отражательных перегородок делает линии вогнутыми.

Яркими и однозначными свидетельствами поверхностных реакций разложения озона являются следующие факты:

резкое уменьшение скорости разложения озона при неизменной интенсивности перемешивания, если смазать вазелином поверхность реактора (искусственная пассивация); пассивация озона поверхности металла, при которой константа скорости распада озона резко уменьшается;

зависимость кинетики разложения озона от интенсивности перемешивания водной фазы, насыщенной озонам, в реакторах из различных металлов.

Мы учитываем, что металлы всегда покрыты пленками собственных оксидов. Это, несомненно, должно обуславливать их каталитическую активность.

В случае медного и посеребренного реакторов процесс пассивации поверхности происходил почти мгновенно, поэтому не было возможности фиксировать динамику этого процесса. Полулогарифмические линии распада озона в медном реакторе – уже в первых опытах – показывают, что константа скорости равняется 0,011–0,015 мин⁻¹ (т.е. очень близка к константе гомогенного процесса).

Не следовало ожидать проявление пассивации поверхности в реакторах, стенки которых неактивны к адсорбции и распаду озона, например в реакторах из пластмассы, в реакторах, покрытых парафином или вазелином, а также стеклянных реакторах. Опыты с такими реакторами также были проведены и результаты подтверждали наши предположения. Все поверхностные активные центры были заблокированы, так что константы скорости распада озона оставались на уровне среднего значения константы скорости гомо-

генного распада $k_{\text{ГОМ}}$ для деионизированной воды, составляя $0,0103 \text{ мин}^{-1}$. Наклон прямых линий полулогарифмического графика распада озона в нержавеющей реакторе, покрытом вазелином, равняется $0,0123 \text{ мин}^{-1}$ при $R^2 = 0,9714$, в стеклянном реакторе – $0,0114 \text{ мин}^{-1}$ при $R^2 = 0,9933$.

Наиболее очевидным свидетельством поверхностных реакций являются зависимости $K_{Э,п} = f(\text{Re или } n)$. Эти зависимости отсекают на оси ординат отрезок, зависящий от удвоенной константы скорости гомогенной – $k_{\text{ГОМ}}$ реакции или, точнее, суммы констант скорости гомогенной – $k_{\text{ГОМ}}$ и псевдогомогенной константы скорости распада озона $k_{\text{ГОМ}}^*$.

На *рис. 5* представлены зависимости экспериментальных коэффициентов скорости $K_{Э,п}$ от частоты вращения мешалки. В указанном диапазоне полученные линии $K_{Э,п} = f(n)$ представляют прямые, отсекающие небольшие отрезки на оси ординат, что позволяет найти гомогенную константу скорости. В случае оцинкованного реактора не получается прямой линии, поскольку поверхность его быстро корродирует и увеличивает площадь реагирования. Самая пологая линия отражает кинетику распада озона на поверхности нержавеющей стали 1Х18Н9Т, а самая крутая – распад на поверхности меди. На поверхности оцинкованной жести касательная к функции $k_{\text{СП}} = f(n)$ не имеет постоянного наклона, а непрерывно увеличивается, что указывает на развитие поверхности контакта твердой и жидкой фаз. Это указывает на разрушение оцинкованной поверхности.

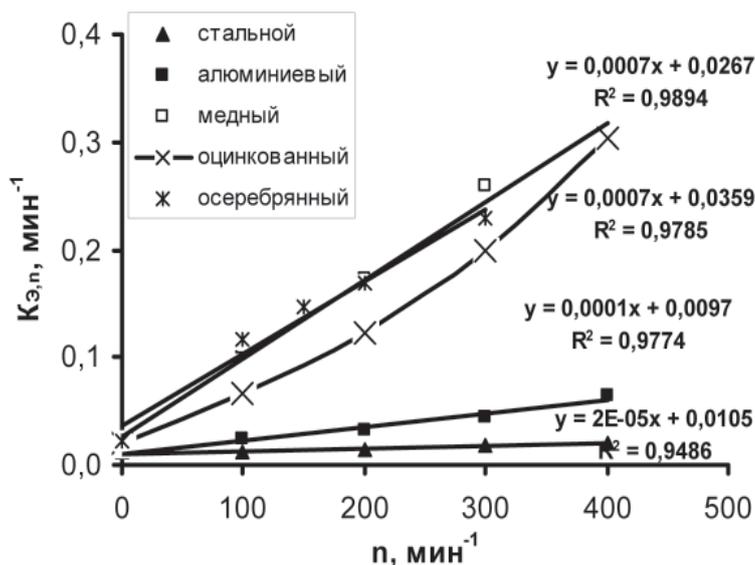


Рис. 5. Зависимости коэффициента скорости распада озона (под действием стенок реактора из различных металлов $K_{Э,п}$) от частоты вращения мешалки.

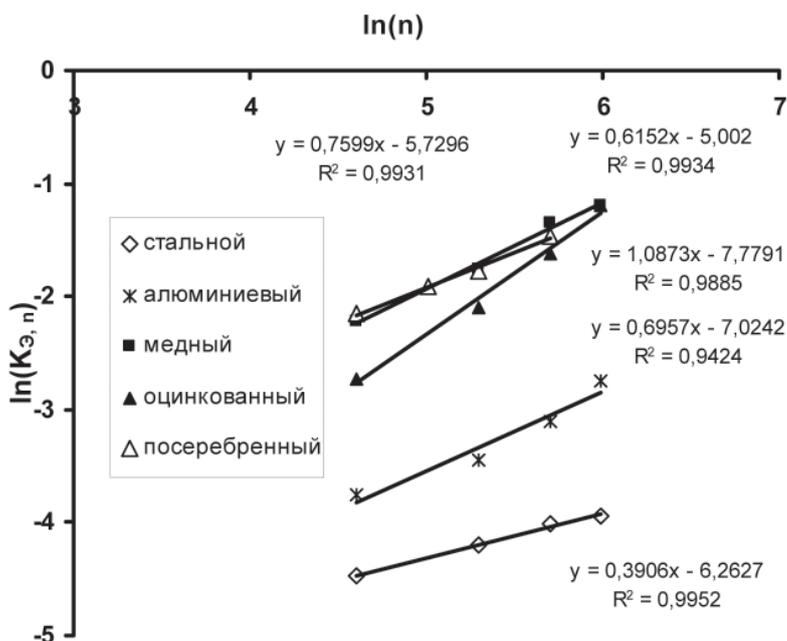


Рис. 6. Нахождение параметрической чувствительности p путем построения билогарифмических зависимостей $\ln K_{Э,п} = f(\ln n)$.

Эти же функции представлены в билогарифмических координатах (*рис. 6*), чтобы определить параметрическую чувствительность числа Re . Наклон прямых линий и есть величины параметрической чувствительности чисел Шервуда к изменению чисел Рейнольдса. Он указывает (на зависимости от абсолютных величин) на приближение к диффузионному или кинетическому режимам. Найденные значения параметрической чувствительности p составили величины от 0,62 до 0,76 для всех реакторов (кроме нержавеющей и оцинкованной), что указывает на осуществление процесса в диффузионном режиме.

В диффузионном режиме лимитирующей скоростью стадией является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод от нее продуктов реакции. Данные сведены в *табл. 3*.

Если рассматривать весь диапазон изменения величины n , медная стенка оказалась самой каталитически способной. Величина параметрической чувствительности (p) равна 0,76, а абсолютные значения величин $K_{Э,п}$ оказались наибольшими. Для реактора из нержавеющей стали величина p равна 0,39. В этом случае скорость процесса, наряду с диффузией, определяется адсорбционно-химическими стадиями. Минимальная величина константы скорости распада озона в реакторе из нержавеющей стали составляет всего $0,0005 \text{ мин}^{-1}$ и почти не зависит от скорости перемешивания.

Таблица 3

Зависимость экспериментальной константы скорости распада озона в зависимости от материала стенки реактора и частоты вращения мешалки

Реактор	$a=S/V$, см ⁻¹	n , мин ⁻¹	$K_{э, n}$, мин ⁻¹	p
Стеклоянная колба	0,843	0	0,0105*	–
Пластмассовая колба	0,726	0	0,0154*	–
Стальной стакан	0,635	0	0,0113	0,39 Переходный режим
		100	0,0115	
		200	0,0150	
		300	0,0181	
		400	0,0195	
Алюминиевый стакан	0,726	0	0,0113	0,70
		100	0,0235	
		200	0,0316	
		300	0,0445	
		400	0,0637	
Медный стакан	0,690	0	0,0155	0,76
		100	0,1091	
		200	0,1738	
		300	0,2587	
		400	0,3051	
Оцинкованный стакан	0,712	0	0,0207	1,09* Образование шероховатости поверхности
		100	0,0656	
		200	0,1226	
		300	0,1990	
		400	0,3026	
Посеребренный стеклянный стакан	0,754	0	0,0229	0,62
		100	0,1156	
		150	0,1469	
		200	0,1694	
		300	0,2293	

Заключение

Если преобладает диффузионный режим, то для увеличения скорости распада озона, помимо увеличения интенсивности перемешивания, следует увеличивать поверхность контакта жидкой и твердой фаз, например, путем увеличения пористости стенки реактора. Но наиболее очевидный путь интенсификации скорости процесса состоит в увеличении интенсивности вращения мешалки.

Если преобладает кинетический режим, то следует управлять скоростью, ориентируясь на главные факторы лимитирующей физико-химической стадии.

В переходном режиме следует использовать оба метода управления скоростью.

Найдено, что применение приема блокирования активных центров поверхности инертными веществами является перспективным путем снижения скорости распада озона на стенках.

Подобраны реакторы из разных материалов, проведено их испытание и исследована кинетика распада озона на стенках этих реакторов при наличии и отсутствии перемешивания.

Показано, что кинетика распада озона на стенках реакторов обычно подчиняется кинетическому закону первого порядка по озону, при этом можно определить константы скорости суммарного гомогенного и гетерогенного процессов распада озона.

Установлено, что процесс распада озона на стенке реактора, в основном, протекает в диффузионном режиме ($p=0,62-0,76$). Исключение составляет реактор из нержавеющей стали, распад озона на стенке которого осуществляется в переходном режиме по степенному закону Re^p ($p=0,39$).

Найден способ установления вкладов гомогенной и гетерогенной стадий разложения озона.



Литература

1. Орлов В.А. Озонирование воды. М. Стройиздат. 1984. 375 с.
2. Fernando J. Bertran. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Lewis Publishers. 2004. 351 p.
3. Родионов А.И. Технологические процессы экологической безопасности. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер. Калуга: (изд-во?), 2000, 800 с.
4. Тарасов В.В. Влияние качества воды на процесс распада в ней озона / В.В. Тарасов, Ю.И. Попов, Вьонг Тхи. Л. Ань // Хим. технология. 2006. № 10. С. 44-47.
5. Колотыркин Я.М.. Современное состояние теории пассивности металлов. // На основных направлениях научных исследований, 1977. № 7. С. 73-80,.
6. Muruganandham M. Granular α -FeOOH – A stable and efficient catalyst for the decomposition of dissolved ozone in water. / M. Muruganandham, J.J. Wu // Catalysis Communications 2007. № 8. P. 668–672,.
7. Fei Qi.. Influence of surface texture and acid–base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides / Fei Qi, Zhonglin Chen, Bingbing Xu, Jimin Shen , Jun Maa, Cynthia Joll, Anna Heitz.// Applied Catalysis B: Environmental. 2008. № 84. P. 684–690,.
8. Rosal R. Enhancement of gas–liquid mass transfer during the unsteady-state catalytic decomposition of ozone in water/ R. Rosal, A. Rodri'guez, M. Zerhouni. // Applied Catalysis A: General 2006 V. 305. P. 169–175.
9. ZhenZhen Xu/ Catalytic efficiency and stability of cobalt hydroxide for decomposition of ozone and p-chloronitrobenzene in water / ZhenZhen Xu, ZhongLin Chen, Cynthia Joll, Yue Ben, JiMin Shen, Hui Tao // Catalysis Communications 2009. № 10. P. 1221–1225.
10. Hector Valdes.. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand / Hector Valdes, Victor J. Farfan, Jorge A. Manoli, Claudia A. Zaror.. //Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 165.P. 915–922.
11. Тарасов В.В. Неорганическая химия. Итоги науки и техники. Кинетика экстракции неорганических веществ / В.В. Тарасов, Г.А. Ягодин, А.А. Пичугин. М.: ВИНТИ, 1984, Т. 11, 174 с.



V.V. Tarasov, Vyong Tkhy Lan An'

REACTOR INNER MATERIAL INFLUENCE ON OZONE DECOMPOSITION KINETICS

Reactors from different materials were used to study ozone decomposition kinetics in aqueous solution. The influence of the inner material of reactor on kinetics of ozone decomposition in water was established. Experiments at the presence and absence of stirring were carried out to obtain homogeneous rate constants and heterogeneous coefficients at different intensity of stirrer rotation. Decomposition kinetics

of ozone on reactor surface is the first order on ozone. Defined, that decomposition of ozone on reactor inner surface has been defined to proceed basically in diffusion regime. However in case of stainless steel 1X18H9T ozone decomposition occurs in transition regime. The method for establishing each of homogeneous and heterogeneous stages of ozone decomposition has been found. Practically in all cases heterogeneous

reaction plays a main role, and this role increases with increasing the rotation frequency of the reactor stirrer.

Key words: ozone, ozone decomposition kinetics, micro impurities, semilog curve, catalysis, inhibition, homogeneous and heterogeneous input

В работе приведены предварительные результаты исследования нано- и микрочастиц атмосферных взвесей, содержащихся в снеге, на примере г. Владивосток. Продемонстрировано применение лазерного анализатора частиц для изучения состава и содержания взвесей атмосферных осадков.

Введение

Природные взвеси в атмосфере и гидросфере изучаются специалистами разных отраслей знаний и в последнее время привлекают повышенное внимание экологов и врачей [1-3], поскольку установлена связь между показателями воздушной и водной среды и заболеваемостью населения [4]. Внимание специалистов биомедицинского профиля привлекают природные и антропогенные наночастицы [5-8]. Например, количество наночастиц в городах на высоте около 100 м от земли оценивается в 45000 шт/см³ [2].

Природные взвеси (естественные атмосферные аэрозоли), согласно классификации [9] делятся по происхождению на вулканическую пыль, микрометеоритные космические аэрозоли, пылевые почвенные аэрозоли, смог и пыль лесных пожаров и торфяников. Второй большой группой, согласно этой классификации, являются антропогенные аэрозоли, в том числе радиоактивные и техногенные (топливно-энергетические, промышленные, транспортные). Согласно имеющимся данным [2, 10] в океанической воздушной пыли преобладают галиты и сульфаты, в континентальной – кварц, частицы углерода, сульфаты, силикаты, алюмосиликаты, самородное железо, вюстит, сульфиды и многие другие. В атмосфере городов в подавляющем большинстве определяются частицы сажи, резины, асфальта, продуктов горения пластмасс и т.д. [6-8].

Имеющиеся методики исследования природных взвесей позволяют определять элемент-

К.С. Голохваст*,

кандидат биологических наук, заместитель директора, Институт нефти и газа Дальневосточного государственного технического университета, Дальневосточный государственный университет, НИИ медицинской климатологии и восстановительного лечения СО РАМН

Н.К. Христофорова,

доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой общей экологии, Дальневосточный государственный университет



ный и физико-химический состав. Забор воздушной взвеси проводится с помощью пробоотборников с оголовниками на PM10, PM4, PM2,5 и PM1, а водной взвеси с помощью пробоотборников или центрифуг с мембранными ультрафильтрами с диаметром пор до 40 мкм [1, 11].

Мы проводили исследования нано- и микрочастиц снега с помощью лазерного анализатора частиц Fritch, позволяющего устанавливать размеры, формфактор, площадь поверхности и другие физические характеристики нано- и микрочастиц, входящих в состав осадков.

Материалы и методы исследования

Пробы снега (N=5) собирались в 6 районах г. Владивосток: Первая речка, Вторая речка, Пушкинская, Эгершельд, Садгород и Емар (рис. 1).

Снег собирался в момент снегопада в марте 2010 г. в г. Владивосток, Приморский край. Районы для сбора снега были выбраны с учетом имеющихся предварительных данных экологического мониторинга. Снимали верх-

* Адрес для корреспонденции: droopy@mail.ru



← **Рис. 1.** Районы г. Владивосток, в которых проводились отборы проб.

1 – Эгершельд, 2 – ул. Пушкинская, 3 – Первая речка, 4 – Вторая речка, 5 – Бухта Емар, 6 – Садгород.

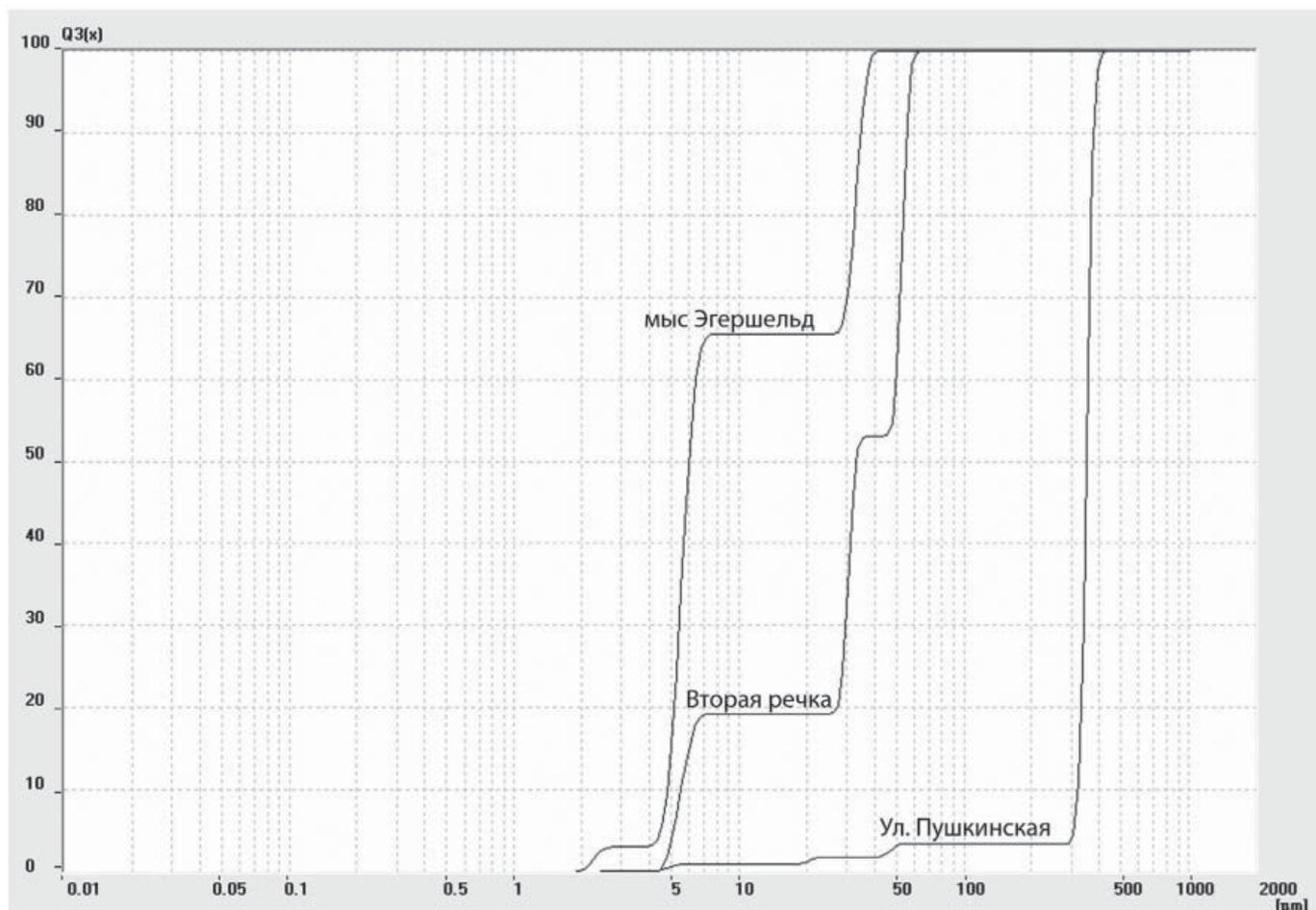
ний слой (5-10 см) только что выпавшего снега для исключения вторичного загрязнения антропогенными аэрозолями и помещали в стерильные контейнеры объемом 1 л. Затем из каждого образца растаявшего снега отбирали по 40 мл жидкости и анализировали на лазерном анализаторе частиц Fritch Analysette 22 Nano Tec (Fritch).

Результаты и их обсуждение

Данные о размерах и процентном соотношении фракций в пробах приведены на *рис. 2 и 3.*

Ниже приводится описание исследуемых фракций. Согласно классификации [12] авторы различают по размерам три класса аэрозольных частиц: мелкодисперсные

↓ **Рис. 2.** График размера и процентного соотношения фракций в районах Эгершельд, Вторая речка и Пушкинская.



($r \leq 0,1$ мкм), среднedisперсные ($0,1$ мкм $< r < 1$ мкм) и грубодисперсные ($r \geq 1$ мкм).

Мы предлагаем при анализе природных взвесей выделять классы частиц размером от 1) 0,1 до 1 мкм, 2) от 1 до 10, 3) от 10 до 50, 4) от 50 до 100 и 5) более 100 мкм. Необходимо отметить, что классификации частиц природных взвесей по размеру не учитывают состав и физико-химические характеристики компонентов. Результаты разделения по фракциям и физико-техническим характеристикам частиц взвесей, обнаруженных в снеге, приведены в *табл. 1*).

Заключение

Полученные данные носят предварительный характер, однако позволяют провести первичное районирование г. Владивосток по составу и содержанию нано- и микрочастиц в атмосферных взвешах.

Наиболее опасными с точки зрения имеющих в литературе данных [13] можно считать частицы размером от 50-100 нм до 1 мкм. Они были обнаружены в районе Первая речка, где повышен грузопоток транспорта и близко находится железнодорожная развязка. Мелкодисперсные фракции, вторые по потенциальной опасности, в значимых концентрациях (более 20 % от общего числа частиц) от 1 до 10 мкм обнаруживались в районах Вторая речка, Эгершельд. Эти районы характеризуются наличием большого грузопотока автотранспорта, морского порта и железнодорожной развязки (Эгершельд). Частицы нано- и микродиапозона по имеющимся литературным данным [13] относятся, скорее всего, к частицам сажи. Более крупные частицы (от 10 до 100 мкм) также имеют антропогенное происхождение и, возможно, являются сажой, фрагментами асфальта и автомобильной резины. В образцах из района Емар преобладают наименее опасные с точки зрения экологии и гигиены частицы размером более 100 мкм (вплоть до мм), которые визуальнo представляют собой песок и гравий. Районы Садгород и Емар в целом считаются относительно благополучными по экологической нагрузке.

Изучение нано- и микрочастиц атмосферных взвесей в осадках может быть использовано как в фундаментальных, так и прикладных отраслях экологии, геоэкологии и гигиены.

Литература

1. Антоненков Д.А. Особенности применения различных методов исследования размерного состава и концентрации взвешенно-

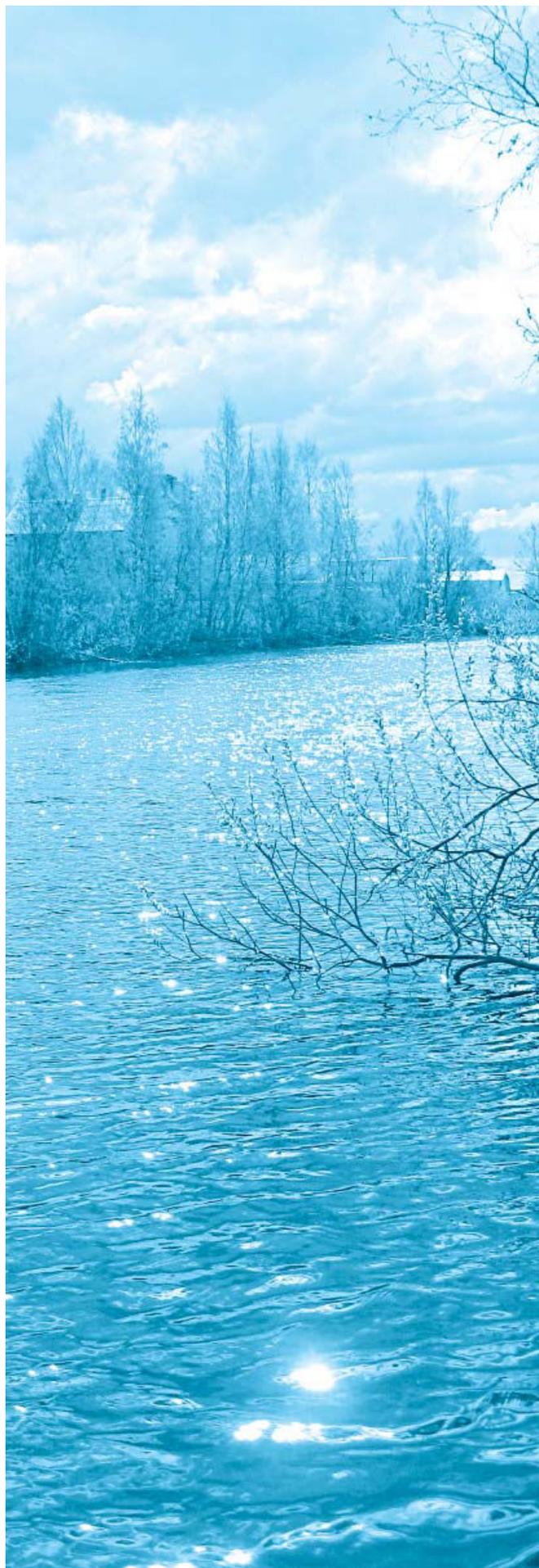
П.Ф. Кику,
доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией медицинской экологии, НИИ медицинской климатологии и восстановительного лечения СО РАМН

А.М. Паничев,
доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории экологии и охраны животных, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН

Е.Г. Автомонов,
стажер-исследователь, Институт нефти и газа Дальневосточного государственного технического, ЗАО ДВНИПИ нефтегаз

П.А. Никифоров,
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии металлов и металловедения, Институт механики, автоматизации и передовых технологий Дальневосточного государственного технического университета

А.Н. Гульков,
доктор технических наук, профессор, директор, Институт нефти и газа Дальневосточного государственного технического, ЗАО ДВНИПИ нефтегаз



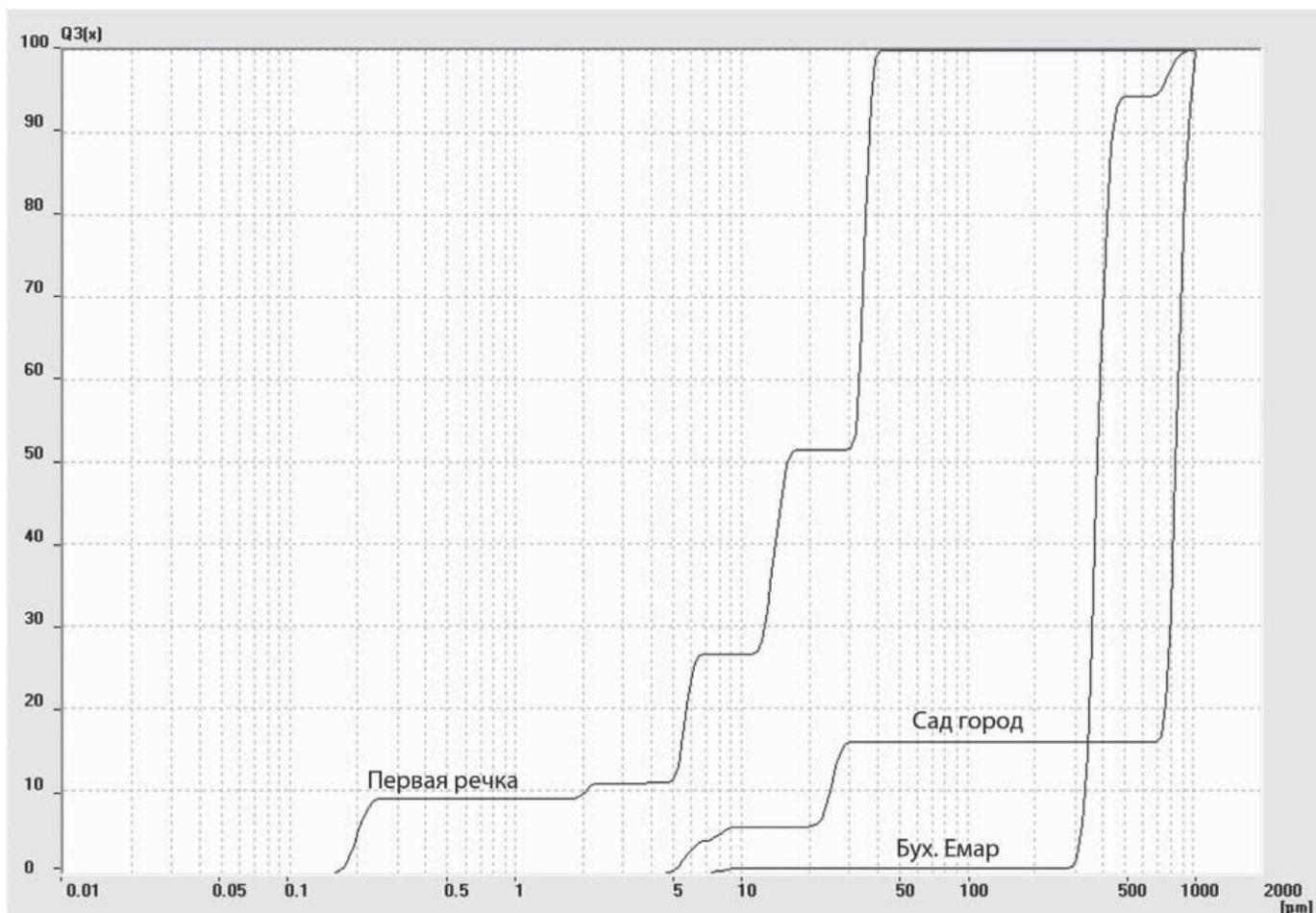


Рис. 3. График размера и процентного соотношения фракций в районах Первая речка, Садгород и Емар.

го в воде вещества // Вестник СевДТУ, 2009. Вып. 97: Механика, энергетика, экология. С. 181-187.

2. Богатиков О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник РАН, 2003. Т. 73, № 5. С. 426-428.

3. Кравчишина М.Д., Взаимосвязь взвеси и микроорганизмов в водах Белого моря / М.Д. Кравчишина, И.Н. Мицкевич, Е.Ф. Веслополова, В.П. Шевченко, А.П. Лисицын // Океанология, 2008. Т. 48. № 6. С. 900-917.

4. Хотимченко С.А. Проблема обеспечения безопасности наноразмерных объектов для здоровья человека / С.А. Хотимченко, И.В. Гмошинский, В.А. Тутельян // Гигиена и санитария, 2009. № 5. С. 7-11.

Таблица 1

Распределение частиц в снеге по фракциям

Фракция / район	Первая речка	Вторая речка	Мыс Эгершельд	Ул. Пушкинская	Садгород	Бухта Емар
1	150-300 нм/10 %					
2	2-3 мкм/2-3 %	4-8 мкм/20 %	2-3 мкм/5 %	2-5 мкм/2 %	5-10 мкм/5 %	6-10 мкм/2 %
	5-7 мкм/15-17 %		4-8 мкм/65 %			
3	12-20 мкм/20-25 %	30-40 мкм/35 %	30-45 мкм/30 %	15-20 мкм/2 %	25-35 мкм/10 %	
	40-50 мкм/50 %					
4		40-70 мкм/55 %		40-50 мкм/2 %		
5				200-450 мкм/94 %	400-1000 мкм/85 %	300-500 мкм/95 %
						600-1000 мкм/3 %

5. Куценогий К.П. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований / К.П. Куценогий, П.К. Куценогий // Сибирский экологический журнал, 2000. № 1. С. 11-20.
6. Medina, S. APHEIS Health Impact Assessment of Air Pollution and Communications Strategy. Third year report / Medina S. et al. – Institut de Veille Sanitaire, Saint-Maurice, 2005. 232 p.
7. Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide // Report on a WHO working group meeting, Bonn, Germany, 13–15 January, 2003. 98 p.
8. Peters, A. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles / Peters A. et al. // Am. J. Respir. Crit. Care Med., 1997. № 155. P. 1376-1383
9. Глушко А.А. Экстремальная экология (человека и природы) // Инженерная экология, 2010. № 1 (91). С. 4-24.
10. Юшкин Н.П. Минеральный мир и здоровье человека // Вестник отделения наук о

Ключевые слова:
снег,
взвеси,
наночастицы,
микрочастицы,
экологический фактор

Земле РАН, № 1(22)» 2004. – Тезисы доклада на общем собрании Отделения наук о Земле РАН 15.12.2003 г., г. Москва. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/scpub-1.pdf

11. Кравчишина М.Д. Взаимосвязь взвеси и микроорганизмов в водах Белого моря / М.Д. Кравчишина, И.Н. Мицкевич, Е.Ф. Веслополова, В.П. Шевченко, А.П. Лисицын // Океанология, 2008. Т. 48. № 6. С. 900-917.
12. Ивлев Л.С. Физика атмосферных аэрозольных систем / Л.С. Ивлев, Ю.А. Довгалюк. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. 194 с.
13. Хотимченко С.А. Проблема обеспечения безопасности наноразмерных объектов для здоровья человека / С.А. Хотимченко, И.В. Гмошинский, В.А. Тутельян // Гигиена и санитария, 2009. № 5. С. 7–11.



K.S. Golokhvast, N.P. Khristoforova, P.F. Kiku, A.M. Panichev, E.G. Avtomonov, P.A. Nikiforov, A.N. Gulkov

ANALYSIS OF NANO- AND MICRO PARTICLES IN THE SNOW OF VLADIVOSTOK

The paper presents the preliminary results of the study of nano- and micro air suspensions, contained in the snow of Vladivostok. Application of the

laser particle analyzer for qualitative and quantitative study of sediment precipitation composition has been shown.

Key words: snow, suspension, nanoparticles, microparticles, ecological factors

ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОЙ ВОДЫ

на динамику выведения красителя из обонятельной системы ЛИЧИНОК *Xenopus laevis*

Цель настоящего исследования - изучение влияния тяжелых изотопологов воды в составе природной воды на динамику выведения красителя метиленового синего из обонятельной системы шпорцевых лягушек двух стадий развития. Применены методы прижизненной регистрации изображений плотности окрашивания и последующей их обработки с помощью специально разработанного компьютерного сценария.

При использовании животных разного возраста (стадии 50-51 и 53-54) выяснено, что вне зависимости от стадии развития обонятельного органа легкая вода быстрее выводит растворенный в ней краситель по сравнению с контрольной водой. При этом более значительные отличия отмечались в группе второго возраста (стадии 53-54), что, вероятно, связано с развитием динамики процесса выведения по мере формирования дополнительной средней камеры обонятельной ямки. Обнаружено также, что легкая вода способна синхронизировать процесс выведения красителя, устраняя большую вариабельность в группе животных, инкубированных в контрольной воде. Впервые разработанный нами метод может быть применен для проверки свойств воды, используемой для клинических нужд.

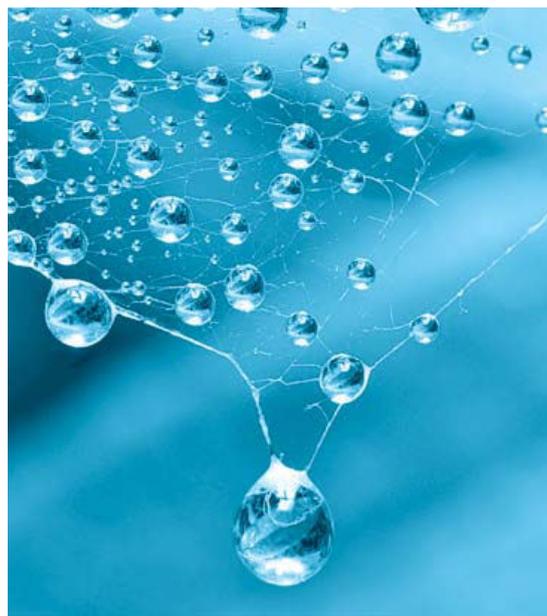
Введение

Природная вода является смесью изотопологов – молекул, различающихся по изотопному составу входящих элементов [1]. Изотополог воды $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, представляет классическую или легкую воду. В естественных условиях легкой воды в виде моноизотопной композиции не существует. Ее содержание в природных водах находится в пределах 99,73–99,76 мол. %. Весовая концентрация тяжелых изотопологов может достигать 2,97 г/кг, что является величиной,

Т.Н. Бурдейная,
доктор химических наук, профессор,
заместитель
директора по науке,
ЗАО «Легкая вода»

В.А. Поплинская,
кандидат биологических наук,
научный сотрудник,
Учреждение Российской академии наук
Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН (ИБР РАН)

А.С. Чернопятко,
заместитель
директора по науке,
компания «Тимантти АБ»



сопоставимой с содержанием минеральных солей.

Появление свидетельств действия легкой воды на биологические системы обусловило проведение в последние годы биологических и медицинских исследований [2-5]. Было показано, что тяжелые изотопологи в составе природной воды в природных концентрациях ингибируют реакции дыхательной цепи митохондрий [6]. Легкая вода более однородна, имеет меньшую структурированность, вязкость, плотность, что должно сказываться на ее транспортных свойствах. Для подтверждения этой гипотезы, которая может иметь большое практическое значение, необходимо иметь доказательства, полученные на живых системах и базирующиеся на твердых количественных характеристиках.

В работе впервые изучена динамика выведения красителя из обонятельных ямок личинок альбиносов *Xenopus laevis* двух стадий развития, инкубированных в легкой и контрольной воде. Эти животные являются прозрачными и по этой причине широко исполь-

зуются в прижизненных экспериментах для изучения процессов развития [7, 8], а также в токсикологических исследованиях [9]. Для большей доказательности эффекта легкой воды на выведение красителя исследование проведено на двух стадиях развития обонятельной системы у *Xenopus laevis*. На ранних стадиях (50-51) обонятельные ямки не содержат средней камеры, а на поздних (53-54) ее появление обеспечивает поглощение и выведение жидкости в больших объемах.

Материалы и методы исследования

Образцы воды. Для изучения влияния изотопного состава воды на ее транспортные свойства в экспериментах использовали легкую воду АкваСЛЭП, полученную ЗАО «Легкая вода» методом вакуумной ректификации, в которой содержание изотополога $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ составляло 99.76 мол. % (D/H=90 ppm, $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}=1844$ ppm). Исследованный образец легкой воды соответствовал по изотопному составу природной воде из Антарктики. Контролем служила деионизованная вода, приготовленная путем очистки пирогенной дистиллированной воды на системе Milli-Q (Millipore, Великобритания) с концентрацией $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ 99.74 мол. % (D/H=140 ppm, $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}=1965$ ppm). Изотопный состав образцов определялся методом лазерной абсорбционной спектроскопии [10].

Животные, насыщение красителем. Личинки шпорцевой лягушки *Xenopus laevis* (Daudin) были получены в аквариальной ИБР РАН. Стадии развития определяли в соответствии с установленными критериями [11], использовали животных на стадиях 50-51 и 53-54. Содержание животных и их обработка проводились в соответствии с правилами РАН для работы на низших позвоночных животных.

Конечная концентрация красителя метиленового синего (Feinchemie, Германия) составляла 1:50000. Выбор обонятельной ямки как системы для изучения динамики выведения красителя определялся тем, что в ней отсутствует активная циркуляция и не происходит спонтанного выталкивания жидкости. Наконец, обонятельная ямка имеет резкие, не размытые очертания и границы – условия, необходимые для получения четких изображений с помощью цифровой фототехники.

Изучение выведения красителя. Эксперимент проводили при температуре 19-20 °С. Раствор метиленового синего готовили на конт-

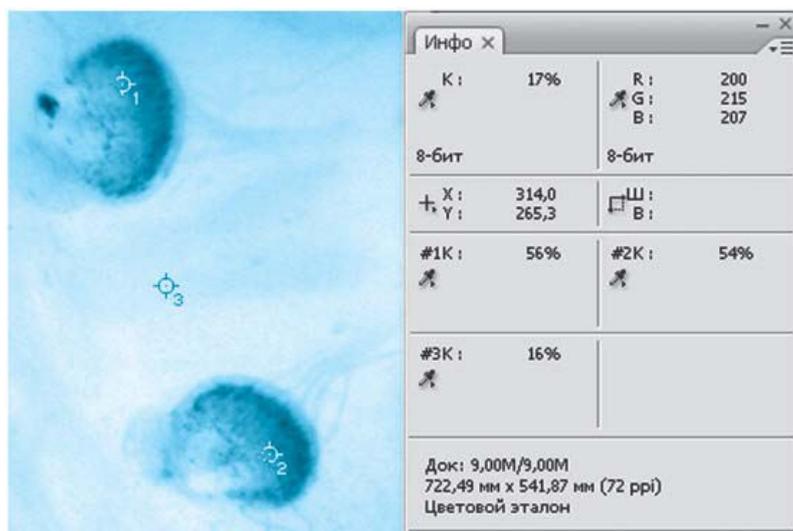
Э.Н. Григорян*,
доктор биологических
наук, ведущий
научный сотрудник,
заведующая
лабораторией,
Учреждение
Российской академии
наук Институт
биологии развития
им. Н.К. Кольцова
РАН (ИБР РАН)



рольной воде непосредственно перед каждым тестом. Фотографирование исходного состояния обонятельных ямок до инкубации животных в красителе проводили под бинокулярной лупой с увеличением 20x с помощью камеры Webbers (MYscope 300M). Затем головастики помещали на 30 мин в раствор метиленового синего и после отмытия (2-3 мин) вновь фотографировали. После этого животных размещали в чашках Петри (диаметр 105 мм), куда наливали либо контрольную воду, либо опытный образец легкой воды АкваСЛЭП. Дальнейшее фотографирование проводили каждые 30 мин в течение 210 мин для ранней возрастной группы и 480 мин для личинок более позднего возраста. Фотографии были сделаны по результатам 4-х тестов – по 2 на 50–51 и 53-54 стадии развития. В каждом из тестов, как в контроле, так и в опыте, использовали по 4 головастика.

Весь снятый материал далее подвергался компьютерной и математической обработке. Для этого использовали графический редактор Adobe Photoshop CS3 Extended (version 10.0) и выработанную последовательность команд (*Actions*) с применением инструментов редактора. Основными зонами анализа были выбраны обонятельные ямки, третьей зоной – область между ямками. Ее включение в подсчеты было необходимо для коррекции снимков с различной интенсивностью. Не изменяя цветового режима RGB color, работали инструментами в Grayscale, что приводило все цветовые шумы и отклонения к единому знаменателю (рис. 1).

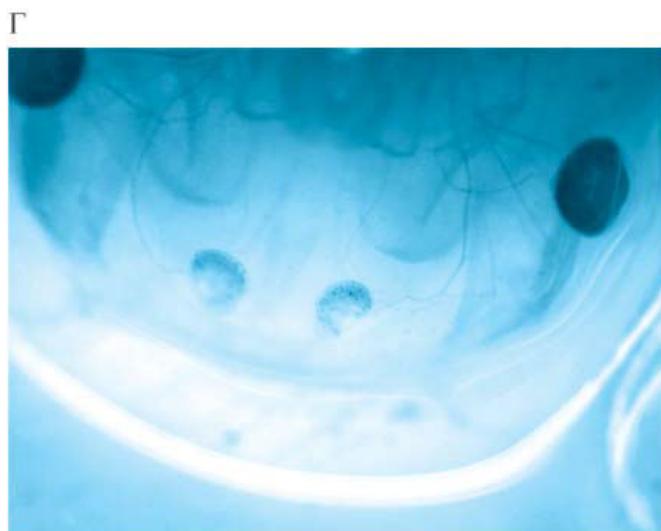
* Адрес для корреспонденции: leonore@mail.ru



Цветовой эталон (*Color Sampler*), являющийся вариантом инструмента *Eyedropper*, служил для размещения в изображении от одной до четырех реперных точек, чьи цветовые параметры постоянно отображались в палитре *Info*. Это давало возможность непрерывно следить за изменением оттенков серого в основной и средней камерах обонятельных ямок животных. С помощью инструментов находящегося в контекстной панели списка *Sample Size* получали усредненную интенсивность насыщенности цвета по 50 пикселям вокруг точки. Выбирался размер инструмента, соответствующий площадям исследуемых областей объектов. Единая палитра и фиксированный размер инструмента обеспечивали точность оценки плотности цвета в каждом из случаев и соответствие данных в группе животных. Насыщение измерялось в процентах градации серого (*Grayscale %*). Из среднего значения плотности окрашивания левой и правой ямки вычиталось значение области между ямками. Статистическая обработка данных и построение графиков проводили с помощью Microsoft Office Excel 2007.

↑ **Рис. 1.** Окно графического редактора с выбранными зонами количественной оценки и палитрой Info.

↓ **Рис. 2.** Изображения неокрашенных (а) и окрашенных метиленовым синим (б, в, г) обонятельных ямок личинок *X. laevis* 50-51 стадии развития. «б» – 5 мин после окрашивания, «в» – в середине наблюдений и «г» – в конце исследования.



Результаты и их обсуждение

Улягушек *X. laevis* обонятельная система адаптирована для восприятия запахов из водной среды, а у личинок обонятельный эпителий основной камеры полностью открыт для воды [12, 13]. Развитие обонятельной системы шпорцевой лягушки берет начало от обонятельных плакод, которые до начала формирования обонятельных ямок остаются незамкнутыми [11]. На стадиях 37-38 обонятельные ямки дифференцируются в основную камеру и вомероназальный орган [11, 14] и только на стадии 52 происходит формирование дополнительной средней камеры [14, 15]. На стадии 50-51 средняя камера еще не сформирована (рис. 2 а).

Метиленовый синий после присутствия животных в растворе красителя был распределен по пространству основной камеры, и окрашивание в малой степени затрагивало вомероназальный орган. Через 5 мин после окрашивания у всех животных наблюдали максимально интенсивное включение метиленового синего (рис. 2 б). Спустя 5 мин после инкубации в разных водах среднее значение интенсивности окрашивания обонятельных ямок имело незначительные отличия, а уровень поглощения красителя составлял 26-27 %. В последующем на протяжении 210 мин инкубации животных, как в контрольной, так и легкой воде интенсивность окрашивания постепенно снижалась (рис. 2 в, г). Динамика снижения по усредненным значениям для животных каждой из групп представлена на рис. 3.

При этом в течение 210 мин понижение плотности окрашивания составляло примерно 10 % в обеих сериях (контрольная вода, вода АкваСЛЭП). Это свидетельствует о низкой скорости как насыщения красителем, так и его вымывания, что с наибольшей вероятностью обусловлено отсутствием в этот период дополнительной средней камеры. При сравнении кривой контрольной воды с таковой для легкой воды отмечается большая скорость выведения красителя в легкой воде, как минимум в основном интервале времени (от 30 до 150 мин).

Вымывание красителя, растворенного в контрольной и легкой воде из обонятельных ямок головастиков позднего возраста. На стадиях 53-54 в обонятельных ямках головастика *X. laevis* средняя камера сформирована de novo. Ее эпителий является сенсорным, покрыт ресничками и микровиллями, напоминает обонятельный эпителий рыб и отвечает, наряду с основной камерой, за обоняние в водной среде [15]. Было выдвинуто предположение, что формирование средней

Ключевые слова:

Xenopus laevis,
орган обоняния,
развитие,
легкая вода,
выведение,
компьютерный анализ

камеры должно привести к усилению как поглощения, так и вымывания красителя по сравнению с тем, что наблюдалось на стадиях 50-51. Кроме этого на данном этапе работы было увеличено общее время наблюдения, чтобы попытаться зарегистрировать полное вымывание красителя из обонятельных ямок животных.

Как и ожидалось, в этой группе процесс поглощения и выведения красителя оказался более активным. Плотность окрашивания обонятельных ямок после инкубации в растворе метиленового синего была намного выше, чем в группе раннего возраста и спустя 5 мин при отмывании после окрашивания составляла от 45 до 60 %, что примерно в два раза выше, чем у животных на стадиях 50-51. Уже в это время была отмечена разница между легкой и контрольной водой, свидетельствующая о преимуществах последней в отношении скорости вымывания красителя. В период исследования вымывание красителя в обеих группах было постепенным, как и у животных раннего возраста, но плотность окрашивания за 480 мин по усредненным значениям снижалась примерно в два раза.

При инкубации животных позднего возраста в легкой воде наблюдалась также синхронизация процесса выведения красителя – индивидуальные отличия животных хотя и проявлялись, но были менее значительны, чем в контроле. В период времени до 240 мин кривые понижения плотности красителя в обонятельных ямках были близки, позже несколько расходились, но в существенно меньшей степени, чем в контроле.

Для ксенопусов раннего возраста (стадии 50-51) отмечена та же закономерность синхронизации процесса выведения метиленового синего.



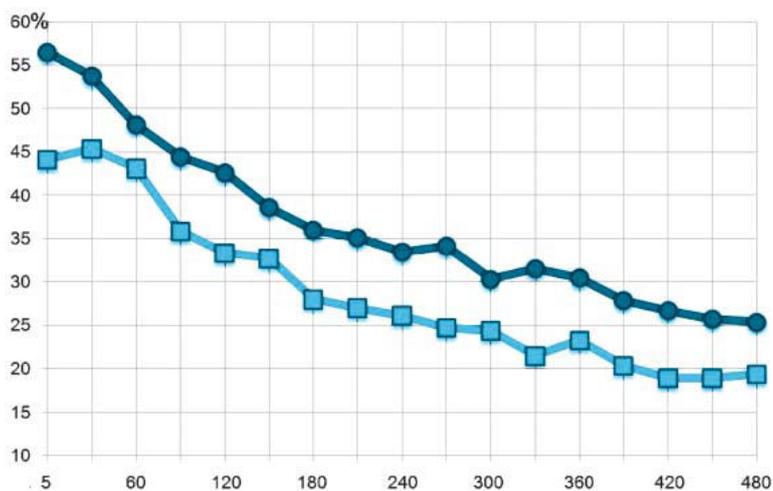


Рис. 3. Динамика выведения красителя метиленового синего из обонятельных ямок личинок *X. laevis* на 53-54 стадиях развития. Данные приведены по средним значениям для двух тестов с использованием в каждом 4-х животных. Красный цвет – контроль, голубой цвет – вода АкваСЛЭП. По оси ординат – насыщение цвета, соответствующее плотности окрашивания обонятельных ямок метиленовым синим, (%); по оси абсцисс – минуты.

Несмотря на колебания значений на протяжении всего срока наблюдения, при анализе объединенных результатов можно сделать еще одно заключение. При сравнении кривой контрольной воды с кривой воды АкваСЛЭП отмечается большая скорость выведения красителя в легкой воде по сравнению с контролем на протяжении основного времени (330 мин). Такая же тенденция наблюдалась и на стадиях 50-51, когда еще не была сформирована средняя камера обонятельной ямки. Это свидетельствует о независимости феномена быстрого выведения красителя в присутствии легкой воды от степени развития и функционирования органа. Другими словами, можно уверенно говорить о свойствах воды, облегчающих выведение, и независимости этих свойств от индивидуальных физиологических отличий у животных, а также от влияний со стороны других систем развивающегося организма лягушек *X. laevis*. Таким образом, снижение содержания тяжелых изотопологов в воде до уровня, соответствующего нижней границе природных концентраций, сказывается на транспортных свойствах воды – достоверно ускоряется процесс выведения растворенных в ней веществ. Предварительным объяснением обнаруженных в данном эксперименте свойств легкой воды может быть ее большая физиологичность: с одной стороны, она является приближенной к воде обитания животных, с другой – более легкой и чистой, обеспечивающей оптимально быстрое выведение растворенных в ней веществ.

минуты	контроль	вода Вивиди
1	2	3
5	56,53	44,13
30	53,78	45,38
60	48,16	43,13
90	44,44	35,88
120	42,66	33,38
150	38,66	32,75
130	36,03	28,00
210	35,16	27,00
240	33,50	26,13
270	34,19	24,75
300	30,34	24,38
330	31,53	21,50
360	30,47	23,25
390	27,88	20,38
420	26,69	18,88
450	25,75	18,88
480	25,41	19,38

Заключение

На оригинальной животной модели, позволяющей прижизненные наблюдения, и с помощью разработанного компьютерного сценария обработки результатов показано, что легкая вода способна быстрее выводить растворенный в ней краситель. При сравнении с контрольной водой выяснено также, что легкая вода существенно синхронизирует процесс выведения красителя из организма. Предложенный нами метод может применяться для проверки свойств воды, используемой для клинических нужд.

Авторы выражают благодарность Вишескому А.Н. за помощь в разработке компьютерного сценария для обработки результатов.

Литература.

1. Doina P.M. Variation of the deuterium concentration in rats» blood after deuterium depleted water administration and intoxication with cadmium / P.M. Doina, L. Olariu, S. Cun et al. // Bulletin UASVM. Veterinary Medicine // 2008. V.65. N 1. P. 418-423.
2. Помыткин И.А. Влияние естественной генерации тяжелых изотопологов воды на скорость генерации H₂O₂ митохондриями / И.А. Помыткин, О.Е. Колесова // Бюлл. экпер. биол. медицины. 2006. Т. 142. № 11. С. 514-516.

3. Ферронский В.И. Изотопия гидросферы / В.И. Ферронский., В.А. Поляков. М.: Наука, 1983. 277 с.
4. Taniguchi K. Phylogenic aspects of the amphibian dual olfactory system / K.Taniguchi, S. Saito, T. Oikawa, K.Taniguchi // J. Vet. Med. Sci. 2008. V.70. P. 1-9.
5. Cong F.-S. Deuterium-depleted water inhibits human lung carcinoma cell growth by apoptosis / F.-S. Cong, Y.-R. Zhang, H.-C. Sheng et al. // Exp. Ther. Med. 2010. V.1. N 2. P. 277-283.
6. Burd G.D. Development of the olfactory system in the african clawed frog, *Xenopus laevis* // "The Biology of Early Influences" / Ed. R.L. Hyson, J.F. Kluwer. New-York. Academic Plenum Publishers. 1999. P.153-170.
7. Nieuwkoop P. D. Normal table of *Xenopus laevis* / P.D. Nieuwkoop, J.F. Faber. New York-London. Garland Publishing. 1994. 58 p.
8. Kataoka K. Visualization of the *Xenopus* primordial germ cells using a green fluorescent protein controlled by cis elements of the 3' untranslated region of the DEADSouth gene / K. Kataoka, T. Yamaguchi, H. Orii, A. Tazaki, K. Watanabe, M. Mochii // Mech. Dev. 2006. V. 123. N10. P. 746-760.
9. Elepfandt A. Sensory perception and the lateral line system in the clawed frog, *Xenopus* // The Biology of *Xenopus* // Eds. R.C. Tinsley, H.R. Kobel. Oxford. Clarendon Press. 1996. P. 97-120.
10. Bild W. In vivo and in vitro research on the biological effects of deuterium-depleted water: 1. Influence of deuterium-depleted water on cultured cell growth / W. Bild, V. Năstasă, I. Haulică // Rom. J. Physiol. 2004. Vol. 41. N 1-2. P. 53-67.
11. Krempels K. A retrospective evaluation of the effects of deuterium depleted water consumption on 4 patients with brain metastases from lung cancer / K. Krempels, I. Somlyai, G. Somlyai // Integr. Cancer Ther. 2008. V.7. N.3. P. 172-181.
12. Lis G. High-Precision Laser Spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Measurements of Microliter Natural Water Samples / G. Lis, L.I. Wassenaar, M.J. Hendry // Anal. Chem. 2008. V.80. N 1. P. 287-293.
13. Fort D.J. Effect of methoxychlor on various life stages of *Xenopus laevis* / D.J. Fort, P.D. Guiney, J.A. Weeks, J.H. Thomas, R.L. Rogers, A.M. Noll, C.D. Spaulding // Toxicol. Sci. 2004. V.81. N.2. P. 454-466.
14. Venus B.V. Functional anatomy of the olfactory system of *Xenopus laevis* / B.V. Venus, J.R. Wolff, G.D. Burd // Soc. Neurosci. Abstr. 1998. V.24. P. 909.
15. Park E.C. Identification and expression of XRTN1-A and XRTN1-C in *Xenopus laevis* / E.C. Park, S. Shim, J.K. Han // Dev. Dyn. 2007. V. 236. N12. P. 3545-3553.



T.N. Burdeynaya, V.A. Poplinskaya, A.C. Chernopyatko, E.N. Grigoryan

DYNAMIC OF DYE REMOVAL FROM OLFACTORY SYSTEM OF *XENOPUS LAEVIS* TADPOLES BY LIGHT WATER

The heavy water isotopologs effect on dynamic of dye "methylene blue" removal from olfactory system of *Xenopus laevis* tadpoles of two developmental stages has been analyzed. Method of supravital registration of staining density on made photo-images and following treatment of them by means of specially developed computer scripts has been used. Using of animals of different age

(stages 50-51 and 53-54) it was found that independently of olfactory organ developmental stage the light water could much faster remove the dye solved in it as compared with the control water. It was observed in the animal group at the stage 53-54, what is possibly linked with a dynamic of dye removal processes facilitating by a formation of the additional middle cavity of tadpole olfactory system. It was found that the light

water is capable to synchronize the process of dye removal, getting out of high variability in the animal group incubated in the control water. The method we developed for the first time could be used for approval of water properties for clinical needs.

Key words: *Xenopus laevis*, olfactory organ, development, light water, removal, computer analysis

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ экологической и техногенной БЕЗОПАСНОСТИ систем водоснабжения с помощью **ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Использование воды из разных источников (речная, озёрная, подземная и т.д.) приводит к отложениям на стенках магистральных и распределительных трубопроводов водопроводной сети солей, илистых и биологических образований, что ведёт к обрастанию стенок труб, ухудшению качества воды и увеличению затрат на очистку. В последнее время получили распространение полимерные поршни, которые могут быть использованы для удаления мусора, дезинфекции системы водоснабжения, отмывки и удаления ржавчины, что не только улучшает качество воды и ее транспортировку, но и ведёт к снижению энергетических затрат.

Введение

С развитием цивилизации осталось мало мест без централизованной системы водоснабжения, почти все функционирующие здания и промышленные сооружения имеют системы трубопроводов с горячей и холодной водой для обеспечения жизнедеятельности населения. В системах магистральных и распределительных трубопроводов водопроводной сети транспортируется вода из различных источников (речная, озёрная, подземная и т.д.). В результате протекающих в перекачиваемой воде химико-биологических процессов на стенках трубопроводов образуются отложения солей кальция, магния, железа, илистые и биологические образования, что приводит к обрастанию стенок труб, ухудшению органолептических показателей воды, увеличению энергетических затрат на транспорт воды. Отложенные частицы песка, ила или солей на стенках трубопроводов водопроводной сети являются средой для развития бактерий, не погибших при обработке на водозаборах и очистных сооружениях. При резких перепадах давления в трубопроводах, осо-

Л.М. Труфакина*,
кандидат химических
наук, старший
научный сотрудник,
Институт химии нефти
СО РАН
(ИХН СО РАН)

бенно при отключениях и последующих включениях воды иногда возникает процесс кавитации, из-за которого прилипшие сгустки загрязнений и микроорганизмов вместе с питьевой водой устремляются в системы водоснабжения, попадая в пищу человеку. Микробное и вирусное загрязнение питьевой воды как централизованного, так и местного водоснабжения создает риск возникновения заболеваний населения кишечными инфекциями и вирусным гепатитом А [1], кроме того, в воде появляется привкус ржавчины.

Переход к рыночной экономике, реформирование жилищно-коммунального комплекса в условиях значительного износа и старения инженерных систем жизнеобеспечения городов и населенных пунктов России, отсутствие достаточных материальных и финансовых ресурсов на их реновацию значительно обострили проблемы надежности и экологической безопасности водохозяйственного комплекса страны, а также обеспечения населения питьевой водой [2]. Степень износа объектов коммунального хозяйства по отдельным муниципальным образованиям достигает 70-80 %. Причем темпы нарастания износа составляют 1-2 % в год [3]. Другой причиной усугубления этих проблем является то, что в течение длительного времени финансирование и реконструкция развития жилищно-коммунального хозяйства вообще, и водопроводно-канализационного хозяйства в частности, осуществлялось по остаточному принципу. В таких условиях, при сохранении существующего порядка и плановом износе основных фондов 2-3 % в год, уже через 15 лет 71,5 % всего населения, пользующегося централизованным водоснабжением, будет пить воду, не отвечающую санитарным нормам (а это 48 % всего населения страны) [2].

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

В настоящее время плано-предупредительный ремонт сетей и оборудования систем водоснабжения полностью уступил место аварийно-восстановительным работам, единичные затраты на проведение которых в 3 раза выше, чем затраты на плановый ремонт таких же объектов. Количество аварий выросло за 10 лет примерно в 5 раз и составило в 2007 г. 100 аварий на 100 км сетей водоснабжения. Это означает, что системы находятся в состоянии полного износа и их состояние в ближайшие 2-3 года будет только ухудшаться [4]. Таким образом, сложившаяся ситуация приведет к лавинообразному накоплению объемов ремонта и, как следствие, объемов работ, связанных с проведением профилактической дезинфекции водоводов.

Трубопроводы хозяйственно-питьевого водоснабжения перед приемкой в эксплуатацию подлежат промывке (очистке) и дезинфекции в соответствии с СНиП 3.05.04-85 «Наружные сети и сооружения водоснабжения и канализации». Дезинфекцию осуществляют хлорированием с последующей промывкой до получения удовлетворительных контрольных физико-химических и бактериологических анализов воды, отвечающих требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 и «Инструкции по контролю за обеззараживанием хозяйственно-питьевой воды и за дезинфекцией водопроводных сооружений хлором при централизованном и местном водоснабжении». Длину участка трубопровода для проведения хлорирования назначают, как правило, не более 1-2 км.

Полость трубопровода системы питьевого водоснабжения перед дезинфекцией должна быть очищена и промыта с целью удаления случайных предметов и оставшихся загрязнений. В зависимости от типа загрязнения используются различные методы очистки и их комбинации. Не все они являются эффективными и имеют ряд недостатков, поэтому усовершенствование и создание технических средств очистки полости для гидравлических испытаний всегда актуально.

В последнее время в мировой практике получило распространение использование полимерных поршней, которые могут быть использованы для следующих операций: разделение поверхности раздела жидкостей, удаление мусора, эксплуатация водоводов, контроль водоводов.

В качестве полимерных поршней могут быть использованы высоковязкие или вязкоупругие жидкости, характеризующиеся неньютоновским течением [5]. Так, в Институте химии нефти СО РАН были разработаны полимерные композиции с поршневым

Ключевые слова:

вода,
очистка,
полимерные поршни

эффектом движения, позволяющие эффективно удалять механические примеси, газовые скопления; проводить обработку внутренней поверхности трубопроводов различными растворами, наносить антикоррозионные и другие покрытия на внутреннюю поверхность трубы и проводить гидравлические испытания водоводов.

Предлагаемые полимерные поршни обладают преимуществами и новыми техническими возможностями:

- ◆ могут проходить по трубам разного диаметра,
- ◆ не повреждаются при проходе через ограничения,
- ◆ обеспечивают хорошее гидравлическое уплотнение,
- ◆ повышают эффективность химической обработки,
- ◆ выносят механические примеси из труб,
- ◆ можно вводить в водовод без стандартных камер пуска и приема скребка.

Полимерные поршни отличаются весьма высокой адгезионной способностью по отношению к загрязняющим веществам, которые захватываются и переносятся в центральную часть полимерного поршня, движение полимерного поршня напоминает перемещение гусениц трактора. Таким образом, загрязняющий материал не накапливается перед полимерным поршнем, опасность закупоривания трубопровода минимальна.

Удаление механических примесей и других загрязнений не только улучшает качество воды, но и снижает гидравлическое сопротивление водоводов, что улучшает транспортировку продукта и ведет к снижению энергетических затрат.

Применение полимерных поршней позволяет снизить затраты на дезинфицирующую





$$P = P_1 - P_2$$

Рис. 1. Перепад давления, в результате которого происходит движение очистного полимерного поршня.

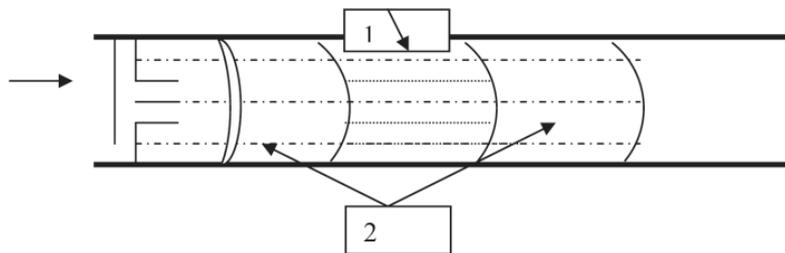


Рис. 2. Схема нанесения химических покрытий и обработки растворами.

1 – дезинфицирующий раствор, 2 – полимерные поршни.

жидкость и другие растворы, заполняя водопровод на 10-15 м между полимерными поршнями.

На рис. 1 показано движение полимерного поршня в трубопроводе, которое осуществляется за счет перепада давления.

Перепад давления рассчитывается по формуле Дарси-Вейсбаха [6].

$$\Delta p = 4 \tau_0 L / D \quad (1),$$

где L – длина полимерного поршня, м; D – диаметр трубопровода, м; τ_0 – начальное касательное напряжение, 10^{-1} Па; определяется по формуле $\tau = z \alpha$, где z – постоянная цилиндра (10^{-1} Па/дел шкалы), α – относительное значение шкалы на индикаторном приборе реовискозиметра «Реотест -2»

При $\Delta p > P_2$ полимерный поршень будет перемещаться.

Актуально проведение антибактериальных обработок внутренней поверхности трубопроводов введением соответствующих антимикробных веществ в тело полимерного композита или в виде пеллеты, помещая антибактериальный раствор между полимерными поршнями.

В промышленных системах водоснабжения присутствует различное количество коррозионно-активных вод, которые вызывают все виды коррозионных реакций. Коррозии подвергаются, в основном, нижняя часть и застойные зоны трубопровода, где накапливается активная коррозионная среда, что можно объяснить нестабильностью режима перекачки, а также увеличением гидробразивного износа. Встречающиеся типы коррозионного разрушения имеют преимущест-

венно локальный характер (питтинговая, язвенная коррозия), а при наличии воздействия механических разрушений, наблюдается стресс-коррозия, коррозионно-усталостное разрушение [7].

Одним из наиболее перспективных направлений в области повышения срока службы труб является использование антикоррозионных покрытий и покрытий от абразивного износа, для нанесения которых на внутреннюю поверхность трубы также могут использоваться полимерные поршни.

Схема нанесения химических покрытий и обработки различными растворами приведена на рис. 2, где вслед за очищающим и осушающим поршнем помещается соответствующий раствор и проталкивается следующим полимерным поршнем. Антикоррозионное покрытие подбирается в каждом конкретном случае, поскольку имеется зависимость от состава коррозионной среды (минерализация воды и другие виды агрессивий).

Антикоррозионное покрытие может быть эффективным инструментом профилактики обслуживания водопроводов, обеспечивающим экологическую безопасность систем водоснабжения и значительные экономические выгоды, так позволяет избежать замены труб.

Использование полимерных поршней наиболее эффективно в местах, где имеются трубы разного диаметра, врезки различных приборов, крутые повороты и т.д., поскольку трубы на этих участках подвергаются наибольшей коррозии и износу.

Результаты и их обсуждение

Для применения полимерных поршней в технических целях требуется, чтобы они обладали высокой прочностью, упругостью и ударной вязкостью. Состав полимерной композиции (ПК) обладает необходимыми свойствами для движения по трубопроводу и проведению соответствующих операций. Для того чтобы улучшить их трибологические и другие свойства, в состав полимерной композиции вводили различные наполнители: В качестве жесткого зернистого наполнителя, как абразив, использовали кварцевый песок со средним диаметром частиц 0,1 мм и полимерные волокна полиэтилентерефталата и полипропилена с диаметром волокон 0,05...0,1 мм, длиной 100 мм. Кроме того, использовали продукты растительного происхождения: мох – многолетнее споровое растение, лишнее корней, целлюлозу – опилки древесины сосны и растительный торф.

Основным достоинством волокнистых материалов в качестве наполнителей является их прочность и жесткость. Кроме того, они снижают газо- и паропроницаемость [8]. Жесткие зернистые наполнители при наличии прочной адгезионной связи увеличивают модуль упругости композиций, при этом резко снижается относительное удлинение при разрыве.

Использование на практике ПК требует знания их свойств при различных температурах, особенно отрицательных (условия хранения, влияние на технологические свойства) [9, 10], т. к. это актуально для территории Сибири и России в целом.

Полимерные композиции получали на основе водных растворов полимеров при перемешивании. Использовались концентрации полимеров, близкие к критическим. Полимерные композиции с наполнителем готовили, добавляя наполнитель в раствор полимера при перемешивании, затем вносили другие компоненты. Проводили измерения необходимых параметров в течение времени. Для исследования свойств ПК при отрицательных температурах полученные ПК делили на две части, одну из которых охлаждали в течение суток при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем размораживали и измеряли все исследуемые параметры; вторая половина образцов для сравнения, хранилась при комнатной температуре, измерения проводились в течение 25 сут.

Для оценки влияния наполнителей и отрицательных температур на ПК проводились измерения динамической вязкости на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1» с рабочим узлом конус-пластина. Измеряемый материал помещали в клинообразный зазор, образуемый между неподвижной пластиной и конусом, который вращается с постоянной скоростью, снимали показания α на индикаторном приборе, а затем рассчитывали динамическую вязкость по формуле:

$$\eta = (\tau_r / D_r) \cdot 100 \quad (2),$$

где η – динамическая вязкость (Па·с); τ_r – сдвигающее напряжение (10^{-1} Па); D_r – скорость сдвига по таблице ступеней (c^{-1}).

На рис. 3 показаны зависимости динамической вязкости от времени структурообразования для полимерной матрицы без наполнителей и с наполнителями: полиэтилентерефталат, мох и кварцевый песок. При добавлении данных наполнителей динамическая вязкость ПК увеличивается по сравнению с не наполненным композитом.

На рис. 4 а приведены зависимости изменения динамической вязкости от времени

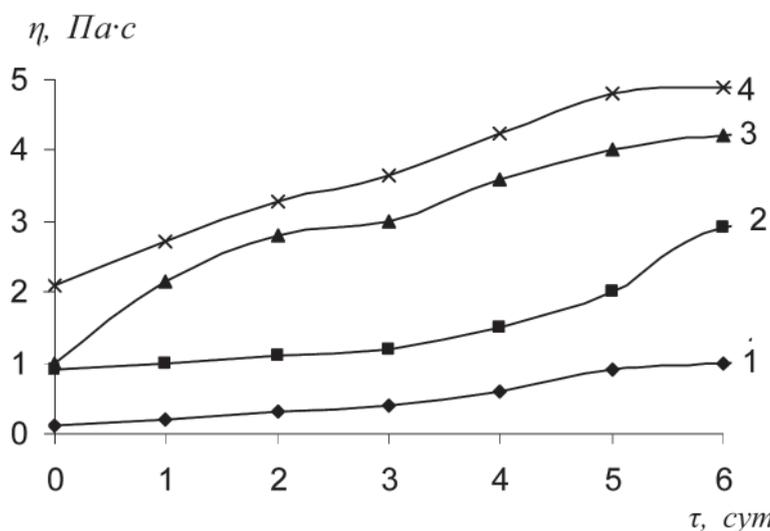


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (Па·с) полимерных композитов от времени t структурообразования (сут) при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

1 – полимерная матрица, с наполнителями: 2 – полиэтилентерефталат, 3 – мох, 4 – кварцевый песок.

структурообразования для наполненных ПК в зависимости от температуры.

Из рис. 4 а следует, что структурообразование ПК протекает с увеличением динамической вязкости всех образцов с течением времени. У образцов с наполнителем и подверженных замораживанию динамическая вязкость больше, чем у остальных образцов, т.к. введение данных наполнителей усиливает структурирование ПК. При воздействии низких температур увеличивается количество водородных связей, которые сохраняются и увеличиваются при размораживании, структура ПК становится более сшитой, т.е. происходит увеличение динамической вязкости.

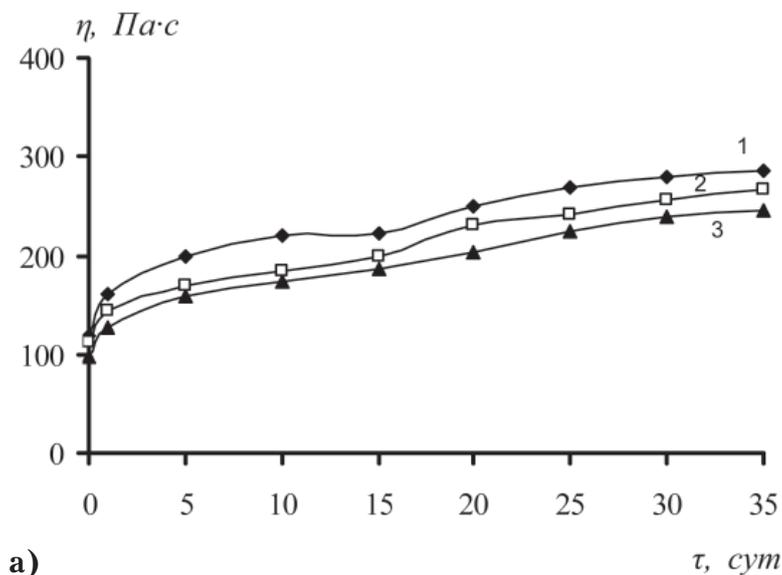
Модуль упругости определяли методом пенетрации шарообразного индентора, т.е. измерение глубины его внедрения под нагрузкой в упругие тела фактически дает значение модуля [11-13].

Модуль упругости (G) является мерой устойчивости материала к деформированию под воздействием внешней нагрузки. Радиус индентора $R=7$ мм. Образцы имели форму цилиндра с диаметром $D=30$ мм и высотой $H=25$ мм. Расчет модуля упругости проводили по формуле:

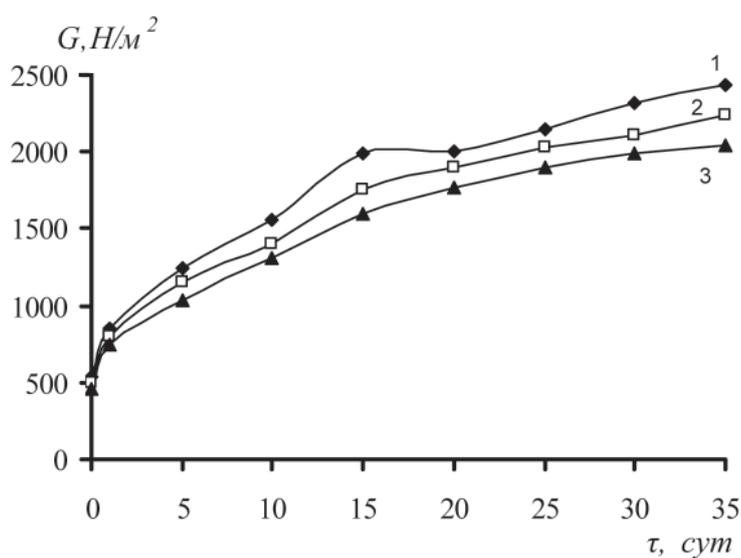
$$G=3F / 16 h^{3/2}R^{1/2}, \quad (3)$$

Где F – сила, действующая на индентор (Н); h – глубина внедрения шарообразного индентора радиуса R в плоскую поверхность образца (м).

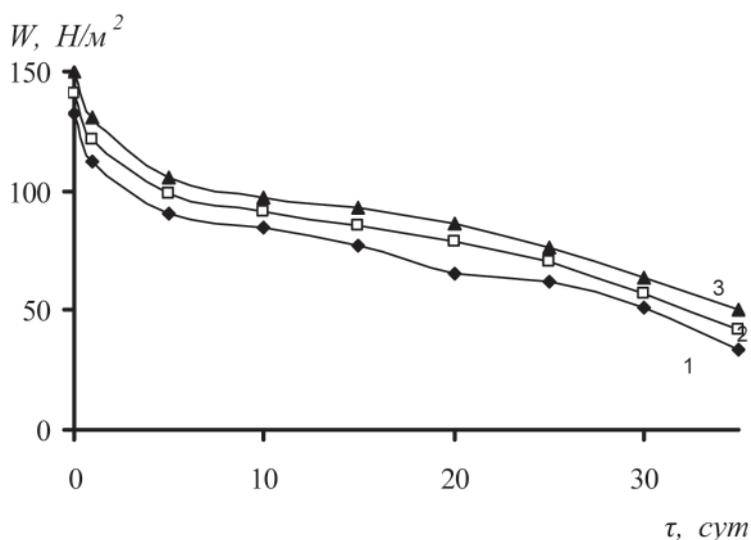
На рис. 4 б показано изменение модуля упругости во времени для ПК.



а)



б)



в)

Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (а), модуля упругости (б) и работы адгезии (в) от времени и температуры для ПК с наполнителем – кварцевым песком при: 1) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из рис. 4 б следует, что модуль упругости увеличивается с течением времени для всех образцов, но для подверженных замораживанию это увеличение более значительное вследствие увеличения взаимодействия полимер – полимер.

Оценку адгезионной прочности проводили по величине работы отрыва металлической пластинки от поверхности полимерного комплекса под воздействием внешней силы при нормальной силе отрыва, когда угол $\alpha = 90^{\circ}$ [14, 15]:

$$W_{\text{отр}} = F_{\text{отр}}/S, \quad (4)$$

Где S – площадь контакта адгезива с субстратом (м^2);

$F_{\text{отр}}$ – адгезия отрыва ($\text{H}/\text{м}^{-1}$).

На рис. 4 в представлена зависимость изменения работы сил адгезии ПК.

Из рис. 4 в следует, что происходит уменьшение работы адгезии у всех ПК с течением времени, а у образцов, подверженных замораживанию за счет образования дополнительных водородных связей при низких температурах процесс структурирования происходит быстрее, на поверхности образуются полимерные глобулы большего размера, чем внутри полимерного тела и, таким образом, требуется меньше силы для отрыва полимерного тела от металлической пластины.

Заключение

Изучение полимерных композиций на основе водорастворимых полимеров, наполненных жестким зернистым наполнителем абразивного действия – кварцевым песком, полимерными волокнами и волокнами растительного происхождения, показало, что они обладают большей динамической вязкостью, модулем упругости и меньшей работой адгезии по сравнению с не наполненными композициями. Воздействие отрицательных температур на ПК значительно способствует улучшению их реологических и поверхностных свойств.

С экологических позиций приемлемость использования полимерных поршней довольно высока, т.к. ПК воздействуют на твердые отложения в водоводах и дают возможность проводить безопасную послейную очистку их внутренних полостей. После использования поршней полимерную матрицу можно легко утилизировать.

Предлагаемая технология с применением полимерных композитов позволяет улучшить санитарно-гигиеническое состояние

систем магистральных и распределительных трубопроводов водопроводной сети,

- способствует экономии материальных и энергетических средств,
- позволяет повысить экологическую и технологическую безопасность населения при использовании воды в хозяйственных и питьевых нуждах.

Работа выполнена при финансовой поддержке администрации Томской области (грант 217/5). Проведены полупромышленные испытания по очистке трубопроводов в «ООО Политэн». Подготовлена инструкция по проведению дезинфекции и очистки от коррозии водопроводных сетей.

Литература

1. http://www.rpn.tomsk.ru/Postanovlen/13_3_gepatitA.html
2. <http://www.idreforma.ru/articles/70101.html>
3. http://www.gosstroy.gov.ru/docum_25.html
4. <http://www.invur.ru/print.php?page=proj&cat.html>
5. А.С.1636429 (СССР) Способ получения гелеобразного разделителя для испытания трубопровода / Юдина Н.В., Белоусов Ю.П., Гареев М.М., Сулева М.В. //, Заявлено 23.03.1991. МКИ С084 33/26.
6. Рабинович Е.З. Гидравлика / Е.З. Рабинович, А.Е. Евгеньев. М.: Недра. 1987. 287 с.
7. <http://www.promivka.ru/index.php?page=uslug&pid=100005>
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия. 1978. С. 1078 с.
9. Лозинский В.И. Характерные особенности замерзания концентрированных водных растворов поливинилового спирта. Взаимосвязь со свойствами гидрогелей, получающихся после оттаивания / В.И. Лозинский, Е.С. Вайнерман, Л.В. Домотенко, А.Л. Блюменфельд и др. // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 3. С. 372-380.
10. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта / В.И. Лозинский, Е.С. Вайнерман, Л.В. Домотенко, А.Л. Блюменфельд и др. // Успехи химии. 1998. Т.64 №7. С. 641-655.
11. Труфакина Л.М. Вязкоупругие и поверхностные свойства смесей водных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы. // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79 № 12. С. 2037- 2039.
12. Медведева В.В. Диаграмма состояний системы оксиэтилцеллюлоза – ионы трехвалентного хрома / В.В. Медведева, Л.И. Мясникова, Ю.Д. Семчиков, Л.З. Роговина // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1998. Т. 40 №3. С. 492-497.
13. Лопатин В.В. Влияние условий получения на релаксационные свойства полиакриламидных гелей / В.В. Лопатин, А.А. Аскадский, В.Г. Васильев, Е.А. Курская // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2004. Т. 40 № 7. С. 1217-1224.
14. Зимон А.Д. Адгезия плёнок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.
15. Берлин А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. М.: Химия, 1974. 391 с.



L.M. Trufakina

POLYMER COMPOSITES AS A WAY TO IMPROVE ENVIRONMENTAL AND TECHNOLOGICAL SAFETY OF WATER FACILITIES

The use of water from different sources (river, lake, underground, etc.) leads to deposits on the walls of the pipe network. As a result fouling of pipe walls, deterioration of water quality and increase of water cleaning

costs take place. In recent years polymer pigs have become very wide spread, they could be used for disinfection, solid waste removal, washing and rust removal. This not only improves the water quality and

its transportation, but also leads to lower energy costs.

Key words: water, cleaning, polymer pigs

ВЛИЯНИЕ КОЛОНИЙ

гидрофильных птиц на зоопланктон литорали озер РАЗНОЙ ПЛОЩАДИ

Относительно фоновых водоемов показаны отличительные черты зоопланктона литоральной зоны озер, испытывающих влияние продуктов жизнедеятельности колоний гидрофильных птиц. Выявлено, что наиболее глубокие изменения зоопланктона наблюдаются в озере, характеризующемся более высокой плотностью птиц. В период после покидания птицами гнездовых участков изменения наблюдаются лишь в водоеме, ранее испытывающем наибольшее влияние и характеризующемся высокой степенью зарастания.

Введение

Одним из важных факторов, определяющих количественное развитие и структуру сообществ гидробионтов, могут выступать продукты жизнедеятельности гидрофильных птиц, использующих мелководья или побережья для гнездования [1-3]. Однако подробное изучение влияния этого фактора находится практически в начальной стадии, идет накопление количественных данных и остается множество вопросов. В частности, насколько различаются показатели зоопланктона озер, в акватории которых гнездятся птицы, по сравнению с близкими по морфометрическим данным водоемами без гнездовых участков? Какие особенности развития зоопланктона наблюдаются в период гнездования и после него?

Цель работы – исследование зоопланктона озер, различающихся по площади, степени зарастания и численности гнездящихся птиц, а также двух сходных по морфометрическим характеристикам водоемов, лишенных гнездовых участков.

Материалы и методы исследования

Исследования 4-х озер бассейна р. Ока (Рязанская обл., Спасский район) проводили в мае – сентябре 2010 г. Водоемы были выбраны так, чтобы в паре наи-

Д.В. Кулаков*,

аспирант
лаборатории
экологии водных
беспозвоночных,
Учреждение
Российской академии
наук Институт
биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
РАН

В.П. Иванчев,

кандидат
биологических наук,
заместитель
директора,
ФГУ Окский
государственный
природный
биосферный
заповедник



более сходных по морфометрии озер в прибрежной зоне одного из них располагалась колония гидрофильных птиц. Характеристика озер и колоний птиц представлена в *табл. 1*.

Зоопланктон в период гнездования собирали 2-4 раза в месяц, после покидания птицами озер – 1 раз в месяц. Интегральные сборы проводили в зарастающей литорали озер, отбирая субпробы на участках открытой воды между зарослями макрофитов и непосредственно в зарослях. С помощью ведра через газ с размером ячеек 64 мкм процеживали 25–50 л воды, пробы фиксировали 4%-ным формалином, камеральную обработку проводили по стандартной методике [4]. Для того, чтобы учесть стартовые различия количественных показателей зоопланктона в каждом водоеме, а также оценить направление изменений, анализ показателей развития сообществ проводили не по абсолютным значениям в каждую дату наблюдений, а учитывали разницу от величин, зарегистрированных в первую дату.

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

Результаты и их обсуждение

Вьяснение причин различий зоопланктона двух и более даже близко расположенных водоемов весьма затруднено, так как сложно оценить все многообразие факторов, формирующих сообщества в каждой отдельной экосистеме. Однако наличие мощного средообразующего элемента делает такую работу в большей степени оправданной. В данном случае при схожести морфометрических характеристик двух пар водоемов в роли отличительного фактора выступает жизнедеятельность птиц.

Основными видами птиц в колониях, отмеченных в акватории озер Пригорочное и Лакашинское, были крачки – речная, черная и белокрылая. Помимо крачек на озерах отмечали несколько видов уток – крякву, чирка-трескунка, чирка-свистунка, широконоску, красноголовую и хохлатую чернетей, а также серую цаплю и куликов – мородунку, поручейника, бекаса и чибиса. Максимальная плотность птиц была вблизи оз. Пригорочное (табл. 1).

Наибольшим видовым богатством отличался зоопланктон оз. Лакашинское, где обнаружено 30 видов беспозвоночных, среди которых 14 Rotifera, 1 – Sorepoda и 15 – Cladocera. В составе зоопланктона сходного по морфометрическим характеристикам оз. Тынус отмечено всего 17 видов (Rotifera – 9, Sorepoda – 1, Cladocera – 7). Среди меньших по площади водоемов максимальное число видов зоопланктона зарегистрировано в фоновом оз. Пыронтово – 25 (Rotifera – 11, Sorepoda – 1, Cladocera – 13), а в используемом птицами оз. Пригорочное обнаружено 19 видов (Rotifera – 7, Sorepoda – 1, Cladocera – 11).

По величине коэффициента трофности [5] оз. Пыронтово характеризовалось как гипе-

А.В. Крылов,
доктор биологических наук, заведующий лабораторией экологии водных беспозвоночных, Учреждение Российской академии наук Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН

рэвтрофный водоем ($E=4.7$), оз. Пригорочное – эвтрофный ($E=2.3$), озера Тынус и Лакашинское – гиперэвтрофные ($E=10.1$ и 7.9 , соответственно). То есть водоемы, акватория которых использовалась птицами для гнездования, отличались меньшими величинами коэффициента, что определялось низкой представленностью коловраток. Так, в фоновом оз. Пыронтово их доля в общем числе видов составляла 44 %, а в аналогичном по площади, но заселенном птицами оз. Пригорочное – 36.8 %, в озерах Тынус и Лакашинское – 52.9 и 46.7 %, соответственно. В период гнездования во всех озерах наблюдалось снижение количества видов зоопланктона, зарегистрированных за одну съемку, причем в заселенных птицами водоемах – в большей степени (табл. 2). В оз. Пригорочное наблюдалось сокращение числа видов коловраток и увеличение числа видов веслоногих ракообразных, в то время как в фоновом оз. Пыронтово – обратные процессы. В больших по площади водоемах сокращалось число видов коловраток, а увеличение числа видов Sorepoda было зарегистрировано в фоновом оз. Тынус.

Численность зоопланктона в заселенном птицами оз. Пригорочное в период гнездования возрастала, а в аналогичном по площади фоновом оз. Пыронтово – снижалась (табл. 2). Доля коловраток в общей численности сообщества контрольного водоема возрастала, в то время как в условиях влияния птиц – сокращалась; обратная картина наблюдалась в изменениях доли веслоногих ракообразных. В озерах Пыронтово и Пригорочное по численности доминировали науплиальные и копеподитные стадии *Cyclopoida*, *Ceriodaphnia pulchella* Sars, *Simocephalus vetulus* (O.F. Müller), *Asplanchna priodonta* Gosse, *Daphnia longispina* O.F. Müller, только в конт-

Таблица 1

Характеристика озер и колоний птиц

Показатель	Озера			
	Пыронтово	Пригорочное	Тынус	Лакашинское
Координаты	54° 33' с.ш., 40° 53' в.д.	54° 35' с.ш., 40° 53' в.д.	54° 29' с.ш., 40° 51' в.д.	54° 39' с.ш., 40° 53' в.д.
Площадь, км ²	0,044	0,038	0,510	1,000
Степень зарастания, %	70	80	12	15
Численность птиц/плотность птиц на 1 м ²				
18.05.2010 г.	–	140/0,0037	–	40/0,000040
04.06.2010 г.	–	250/0,0066	–	126/0,000126
26.06.2010 г.	–	501/0,0130	–	252/0,000252
19.07.2010 г.	–	–	–	–
15.08.2010 г.	–	–	–	–
22.09.2010 г.	–	–	–	–

Таблица 2

Изменение показателей зоопланктона от начальной величины в исследованных водоемах

Озеро	Число видов				Численность				Биомасса			
					Доля в общей, %			тыс. экз/м ³	Доля в общей, %			г/м ³
	Rotifera	Copepoda	Cladocera	Общее	Rotifera	Copepoda	Cladocera		Rotifera	Copepoda	Cladocera	
В период гнездования												
Пыронотово	1,0	-0,5	-2,8	-2,3	16,2	-59,4	25,6	-53,7	1,9	-46,2	35,5	1,8
Пригорочное	-2,3	0,3	-4,0	-6,0	-3,3	10,3	24,7	393,2	0,3	4,5	8,6	23,4
Тынус	-2,8	0,5	1,5	-0,8	-13,3	8,9	4,5	318,6	-8,2	-12,7	20,9	3,7
Лакашинское	-3,5	0	1,3	-2,3	-39,9	22,3	17,7	57,7	-15	-12,2	27,2	2,9
В период после гнездования												
Пригорочное	-1,9	0,7	-2,7	-3,8	-1	-47,15	48,2	635,1	-0,7	-1,1	61,3	22,9
Лакашинское	-4,4	0	1	-3,3	-56,4	1,65	44,7	-103,8	-15,2	-9,8	35,5	4,1

рольном водоеме обнаружены – *Mytilina ventralis* (Ehrenb.) и *Cyclops vicinus* Uljanin

В больших по площади водоемах численность зоопланктона в период гнездования птиц увеличивалась, хотя в водоеме, где располагались гнездовые участки – в меньшей степени (табл. 2). При этом в обоих озерах сокращалась доля коловраток, возрастала доля веслоногих и ветвистоусых ракообразных, однако в условиях влияния птиц эти изменения были выражены в большей степени. По численности доминировали ювенильные Cyclopoida, *Ceriodaphnia pulchella*, *Brachionus calyciflorus spinosus* Wierz., лишь в контрольном водоеме среди доминантов обнаружены *Bosmina longirostris* (O.F. Müller), *Filinia longiseta* (Ehrenb.) и *Diaphanosoma brachyurum* (Lievin), а в используемом птицами водоеме – *Asplanchna priodonta*, *Polyarthra dolichoptera* Idelson, *Trichocerca pusilla* (Lauterb.) и *Chydorus sphaericus* (O.F. Müller).

Биомасса зоопланктона озер Пыронотово и Пригорочное в течение времени наблюдений возрастала, однако в условиях влияния птиц это было выражено значительно сильнее (табл. 2).

В фоновом водоеме наблюдалось увеличение доли Rotifera в общей биомассе, сокращение доли Copepoda, а при воздействии продуктов жизнедеятельности птиц доля Rotifera не изменялась, доля Copepoda возрастала, а доля Cladocera увеличивалась в меньшей степени. По биомассе доминантами в обоих водоемах являлись *Simocephalus vetulus*, копепоиды и науплиусы *Cyclopoida*, *Ceriodaphnia pulchella*, *Daphnia longispina*, *Cyclops vicinus* и *Chydorus sphaericus*, только в контрольном – *Brachionus calyciflorus spinosus* и *Asplanchna priodonta*.

В озерах Тынус и Лакашинское средние значения увеличения биомассы в период гнездования были сходными, наблюдалось однонаправленное изменение доли таксономических групп зоопланктеров, хотя в условиях влияния птиц отмечено несколько большее сокращение доли коловраток и меньшее – веслоногих ракообразных (табл. 2). Основу биомассы зоопланктона обоих озер составляли *Ceriodaphnia pulchella*, *Asplanchna priodonta* и ювенильные *Cyclopoida*, лишь в фоновом озере среди доминантов обнаружены *Brachionus calyciflorus spinosus* и *Diaphanosoma brachyurum*, в заселенном птицами – *Chydorus sphaericus*, *Acroporus harpae* Baird, *Simocephalus vetulus*, *Cyclops vicinus* и *Sida crystallina* (O.F. Müller). В целом, различия в изменениях показателей зоопланктона в фоновых и подверженных влиянию птиц озерах были аналогичны отмеченным на контрольных и заселенных птицами участках литорали в пределах акватории одного водоема [1-3]. В частности, в озерах, заселенных птицами, были меньше коэффициенты трофности, наблюдалось увеличение численности и биомассы зоопланктона, меньшая доля и большая доля Copepoda в общей численности и биомассе сообщества. Кроме того, среди доминантов в контрольных водоемах обнаруживались индикаторы загрязненных и высокотрофных вод – *Filinia longiseta*, *Brachionus calyciflorus spinosus*, в то же время не достигавшие столь массового развития в условиях влияния птиц. Наиболее ярко все эти изменения проявлялись в акватории оз. Пригорочное, отличающегося меньшей площадью и большей плотностью населения птиц, чем оз. Лакашинское.

В период после покидания птицами гнездовых участков изменение числа видов зоопланктеров было аналогичным таковому в период гнездования (табл. 2). Численность зоопланктона в оз. Пригорочное, как и в период гнездования птиц, возрастала, а в оз. Лакашинское стала снижаться. В водоемах, ранее заселенных птицами, биомасса зоопланктона также продолжала увеличиваться, что наиболее ярко проявлялось в меньшем по площади оз. Пригорочное (табл. 2). В оз. Лакашинское тенденции изменений доли таксономических групп в общей численности и биомассе были сходными с периодом гнездования птиц, а в оз. Пригорочное снижалась доля веслоногих ракообразных, и возрастала доля ветвистоусых.

Заключение

Таким образом, зоопланктон литоральной зоны озер, испытывающих влияние продуктов жизнедеятельности колоний гидрофильных птиц, относительно фоновых водоемов характеризуются меньшими коэффициентами трофности, увеличением общей численности и биомассы, сокращением доли коловраток и увеличением доли веслоногих ракообразных в общей численности и биомассе сообщества, отсутствием среди доминантов индикаторов загрязненных и высокотрофных вод. Наиболее глубокие изменения зоопланктона наблюдались в озере, характеризующемся более высокой плотностью птиц. В период после покидания птицами гнездовых участков в водоеме, ранее испытывающем наиболее сильное влияние продуктов их жизнедеятельности, регистрировалось сокращение доли веслоногих ракообразных и увеличение доли ветвистоусых. В озере, которое характеризовалось большей площадью и меньшей плотностью

Ключевые слова:

озеро,
зоопланктон,
водные птицы

птиц, каких-либо изменений показателей зоопланктона, за исключением численности, не наблюдалось. Следовательно, зоопланктон водоема, испытывающего наиболее мощную нагрузку со стороны птиц и характеризующегося высокой степенью зарастания, лишившись избыточного поступления продуктов их жизнедеятельности, богатых азотом, который интенсивно используется макрофитами, быстро перестраивается и преимущество получают ветвистоусые ракообразные.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (09-04-00080-а)

Литература

1. Крылов А.В. Влияние колониальных поселений речной крачки на зоопланктон мелководий Рыбинского водохранилища / А.В. Крылов, Н.А. Касьянов // Биол. внутр. вод. 2008. № 2. С. 40–48.
2. Крылов А.В. Зоопланктон защищенного зарастающего мелководья Рыбинского водохранилища в условиях влияния колониального поселения птиц / А.В. Крылов, Д.В. Кулаков, Н.А. Касьянов, О.Л. Цельмович, В.Г. Папченков // Биол. внутр. вод. 2009. № 2. С. 56–61.
3. Кулаков Д.В. Планктон высокотрофного озера в условиях влияния продуктов жизнедеятельности колонии серой цапли (*Ardea cinerea* L.) / Д.В. Кулаков, Д.Б. Косолапов, А.В. Крылов, Л.Г. Корнева, М.И. Малин, Д.Д. Павлов // Поволжский экол. журнал. 2010. № 3. С. 274–282.
4. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.
5. Мязметс А.Х. Изменения зоопланктона // Антропогенное воздействие на малые озера. Л.: Наука, 1980. С. 54–64.

D.V. Kulakov, V.P. Ivanchev, A.V. Krylov

EFFECT OF BIRDS HYDROPHILIC COLONIES ON LAKES LITTORAL ZOOPLANKTON

Distinctive features of zooplankton in the lakes littoral zone experiencing the influence of metabolic products of birds hydrophilic colonies have been outlined. The most sharp

changes of zooplankton occur in the lake which is characterized by higher population of birds. After the birds leaving their nesting places changes were observed only in the water which

had experienced the greatest impact and had been overgrowth.

Key words: lake, zooplankton, aquatic birds