


Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	1	
Название статьи		Страницы	Цит.			
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОЧВЕННЫМ ПОКРОВОМ ПОДЗОНЫ ЮЖНОЙ ТАЙГИ ЕВРОПЕЙСКОЙ ТЕРРИТОРИИ РОССИИ Гусев Е.М., Кочарян А.Г.				3-10	0
	ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ХАКАСИИ Русских И.В., Стрельникова Е.Б., Гулая Е.В., Кадычагов П.Б.				11-16	2
	РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЕ Г. ВЛАДИВОСТОК Юрченко С.Г.				17-23	1
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ						
	ГЕОХИМИЯ И САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ПИТЬЕВЫХ ЦЕЛЯХ В ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ И ХАНТЫ-МАНСКОМ АВТОНОМНОМ ОКРУГЕ Кончакова Н.В.				24-31	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	ВАРИАНТЫ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА Беренгартен М.Г., Гуляева Е.С.				32-38	2
	АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД АВТОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА ГЛИНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ Ануров С.А., Анурова Т.В., Бангура С., Суаре М.А.				39-44	0
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ						
	МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ СТОКОВ ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ (II) Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.				45-50	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК ЛЕСОСТЕПНОГО ЗАВОЛЖЬЯ ПО ЗООПЛАНКТОНУ Подшивалина В.Н., Яковлев В.А.				56-60	1
	ФИТО-ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНАЯ СИСТЕМА: ПОТЕНЦИАЛ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ВОДНОЙ СРЕДЫ Остроумов С.А., Жбанов А.Е.				61-64	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПЕНОПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА И АКРИЛОНИТРИЛ-БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ПЛАСТИКА Кахраманлы Ю.Н.				65-70	2
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД С УЧЕТОМ «ЭФФЕКТА СУММАЦИИ» Авербух А.И., Розенталь О.М.				71-78	0
ОБЗОР НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ						
	УПРАВЛЕНЧЕСКИЙ АСПЕКТ РЕСУРСНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ Салова Л.В.				79-85	0
SHORT COMMUNICATIONS						

 	ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕРБИЦИДА 2,4-Д В СИСТЕМЕ ПОЧВА-ВОДА- ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ <i>Галиулин Р.В., Галиулина Р.А.</i>	86-89	3
 	ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТКАНЯХ И ОРГАНАХ РЫБ РОДА АВРАМИС КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА <i>Ваганов А.С.</i>	90-93	0

ОСОБЕННОСТИ трансформации химического СОСТАВА атмосферных **ОСАДКОВ** при их взаимодействии с почвенным покровом подзоны южной тайги Европейской территории России

Статья посвящена исследованиям процессов трансформации химического состава атмосферных осадков, находящихся под воздействием Конаковской ГРЭС, при их взаимодействии с почвами разных биогеоценозов водосбора Иваньковского водохранилища - основного источника питьевого водоснабжения г. Москва. Доминирующими в поступающем на водосбор аэральном потоке веществ являются аэрозоли. В жидкой фазе аэрального потока тяжелые металлы находятся в катионной форме. При взаимодействии с почвенными элементами образуются отрицательно заряженные комплексные соединения металлов с различными фракциями органического вещества, что существенно меняет характер их миграционной способности по почвенному профилю.

Введение

Взаимосвязь между атмосферными осадками, почвой и подземными водами чаще всего предполагается или утверждается априори. Однако полевых и экспериментальных данных о конкретных показателях качественной и количественной связи между ними очень мало. В тоже время, для понимания закономерностей формирования химического состава вод в пределах водосбора с учетом техногенного воздействия на него необходимо изучение закономерностей трансформации гидрохимического потока в системе атмосфера – почвенный покров – зона аэрации – грунтовые воды. Гидрохимические миграционные потоки в этой системе трансформируются на ряде гидрохимических барьеров, механизмы функционирования которых не могут быть поняты без изучения трансформации форм существования

элементов, которые определяют миграционные возможности элементов и направленность их взаимодействия в почвенном профиле.

Взаимодействие почв с химическим составом атмосферных вод определяет и механизмы удержания отдельными почвенными компонентами элементов, поступающих с осадками, что может в принципе уменьшить барьерную функцию почвенного покрова.

Совместное рассмотрение химических свойств атмосферных осадков, почвенных и грунтовых вод определенного ландшафта может дать информацию о соотношении процессов, обуславливающих структуру и функционирование различных уровней организации водной системы этого ландшафта.

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение особенностей трансформации гидрохимического миграционного потока в системе атмосфера – почвенный покров – грунтовые воды различных геоценозов на примере водосборной территории Иваньковского водохранилища, находящейся под воздействием аэротехногенного загрязнения от Конаковской ГРЭС.

В работе решались следующие задачи:

- ♦ оценить влияние Конаковской ГРЭС на уровень загрязнения снегового покрова и почв территории;
- ♦ изучить формы существования тяжелых металлов (ТМ) в снеговом покрове территории, подверженной влиянию ГРЭС, и на участках фона;
- ♦ определить формы миграции ТМ по почвенному профилю типичных подзолистых почв территории;

Е.М. Гусев*,
доктор биологических наук, заведующий лабораторией физики почвенных вод, Институт водных проблем РАН

А.Г. Кочарян,
кандидат геолого-минералогических наук, доцент, руководитель группы гидрогеохимических и медико-экологических исследований, Институт водных проблем РАН

* Адрес для корреспонденции: sowaso@yandex.ru

♦ выявить особенности формирования химического состава почвенных и грунтовых вод в различных биогеоценозах (БГЦ) водосбора.

Материалы и методы исследования

Полевыми исследования проводились на водосборной территории Иваньковского водохранилища – основного источника водоснабжения г. Москва, на трех разных БГЦ, типичных для южно-таежного Верхневолжья. Объектами исследований послужили снеговой покров, почвы, почвенные и грунтовые воды.

Отбор проб снегового и почвенного покровов проводился по 5 отдельным направлениям от Конаковской ГРЭС. Отборы образцов для определения химического состава почвенных вод лесного, лугового и агроценоза проводились в гравитационных лизиметрах Шиловой [1].

Химические анализы выполнялись в Институте водных проблем РАН, на кафедре химии почв почвенного факультета МГУ им. Ломоносова и в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН).

В снеговых образцах в процессе фильтрации через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм проводилось разделение на взвеси и растворенные формы ТМ. В почвах и взвесьях определение валовых содержаний ТМ проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Perkin-Elmer 460».

Гравитационные лизиметры устанавливались на двух уровнях - ниже гумусового (глубина 28–30 см) и в горизонте С (глубина 55 см). Отбор воды из лизиметров проводился весной, летом, осенью, отбор грунтовых вод – 2-4 раза в месяц. В водах определялись главные ионы, цветность, рН, органические вещества, ТМ.



Выделение из воды различных форм нахождения ТМ основано на использовании ионитов (анионно- и катионнообменной природы): диэтиламинэтилцеллюлозы (ДЭАЭ-целлюлоза) и карбоксиметилцеллюлозы (КМ-целлюлоза). Их использование позволяет разделить формы нахождения ТМ по знаку заряда. ДЭАЭ-целлюлоза извлекает из раствора элементы, связанные с фракцией гуминовых и фульвокислот, низкомолекулярными органическими кислотами. КМ-целлюлоза извлекает из раствора ионные формы и комплексы с аминокислотами, белками, полипептидами. В растворе остаются формы ТМ, связанные с нейтральными коллоидами, полисахаридами, свободными редуцирующими сахарами. Для оценки обменных форм ТМ в почвах и взвесьях использовалась водная вытяжка и вытяжка 1 н ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4,8.

Фракционирование растворенных органических веществ почвенных вод по величинам молекулярных масс в пределах от 180 до 3000 D проводилось в ГЕОХИ РАН на колонках с сефадексом G-25.

При использовании колонок диаметром 1,4 см и высотой слоя геля 40-42 см выходят органические соединения с молекулярной массой более 3000 D, в первой фракции идентифицируются соединения с молекулярной массой 3000 D, во второй - 1500 D, третьей - 600 D, четвертой - 300 D, пятой - 200 D, шестой - 180 D. Если первые четыре фракции содержат высокомолекулярные органические соединения, то пятая и шестая содержат аминокислоты, карбоновые и оксикарбоновые кислоты, фенолы, эфиры и др. Во фракциях определялось содержание ТМ методами плазменной спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

Металлы в талых водах

Фазовое распределение металлов в талых водах приведено в *табл. 1*. Из данных таблицы следует, что на фоновых участках ТМ находятся, в основном, в растворенных формах и их концентрации очень невелики.

В районе Конаковской ГРЭС положение меняется - твердая фаза ТМ начинает существенно доминировать в общем балансе элементов, находящихся в снеговых водах. В связи с этим возникает вопрос о влиянии твердой фазы на формирование локальной геохимической аномалии в почвенном покрове на территории, находящейся под негативным влиянием Конаковской ГРЭС. В *табл. 2* показано отношение содержания ТМ в твердой фазе талых вод к их содержанию в верхней части гумусового горизонта почв.

Таблица 1

Фазовое распределение ТМ в талых водах водосбора Иваньковского водохранилища, мкг/л (съемка – март 2007 г.) (числитель – содержание в твердой фазе, знаменатель – в жидкой фазе)

Место отбора	Содержание элементов, мкг/л						
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Территория Конаковской ГРЭС	<u>17,1</u> 12,6	<u>6,4</u> 2,1	<u>42,2</u> 31,2	<u>29,1</u> 21,6	<u>99,3</u> 75,0	<u>2,0</u> 0,99	<u>16,1</u> 13,0
Мошковичевский залив, 2 км на восток от ГРЭС	<u>13,7</u> 11,2	<u>8,9</u> 9,6	<u>27,4</u> 18,6	<u>24,4</u> 22,0	<u>94,1</u> 102,0	<u>1,6</u> 0,83	<u>19,4</u> 16,6
д. Речицы, 4 км на юго-восток от ГРЭС	<u>14,9</u> 14,7	<u>7,7</u> 2,11	<u>29,5</u> 26,2	<u>29,1</u> 26,9	<u>90,0</u> 76,8	<u>1,5</u> 0,93	<u>19,0</u> 16,6
д. Юрьево, 12,5 км на юго-восток от ГРЭС	<u>8,3</u> 11,6	<u>6,0</u> 6,1	<u>7,2</u> 12,8	<u>4,8</u> 16,5	<u>60,0</u> 73,2	<u>1,1</u> 1,2	<u>7,1</u> 7,2
д. Плоски, 11 км на юго-запад от ГРЭС	<u>9,7</u> 9,1	<u>7,7</u> 9,14	<u>8,8</u> 13,2	<u>8,9</u> 15,7	<u>55,4</u> 69,3	<u>0,9</u> 1,0	<u>6,9</u> 8,7
д. Свердлово, 13 км на юго-запад от ГРЭС	<u>11,4</u> 12,6	<u>11,7</u> 26,6	<u>8,0</u> 15,4	<u>9,4</u> 20,3	<u>49,7</u> 63,0	<u>0,2</u> 1,8	<u>5,5</u> 7,63
1-ая паромная переправа, канал им. Москвы, 22 км на восток от ГРЭС	<u>7,4</u> 11,5	<u>0,9</u> 1,4	<u>7,1</u> 14,0	<u>3,4</u> 18,2	<u>31,1</u> 94,5	<u>0,1</u> 1,1	<u>12,1</u> 23,0
д. Городня, 33 км на запад от ГРЭС	<u>1,4</u> 1,0	<u>0,0</u> 0,2	<u>1,2</u> 2,0	<u>0,1</u> 1,0	<u>3,0</u> 7,0	<u>0,0</u> 0,4	<u>2,0</u> 4,0

Таблица 2

Отношение содержания ТМ в твердой фазе талых вод к их содержанию в верхней части гумусового горизонта почв

Место отбора	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Территория Конаковской ГРЭС	0,40	1,93	1,37	0,46	0,23	1,44
Мошковичевский залив, 2 км на восток от ГРЭС	0,36	0,85	0,79	0,52	0,17	1,50
д. Речицы, 4 км на юго-восток от ГРЭС	0,17	0,20	0,16	0,52	0,11	1,06
д. Юрьево, 12,5 км на юго-восток от ГРЭС	0,32	0,15	0,29	0,40	0,17	1,32
д. Плоски, 11 км на юго-запад от ГРЭС	0,22	0,09	0,18	0,16	0,11	0,86
д. Свердлово, 13 км на юго-запад от ГРЭС	0,56	0,40	0,59	0,51	0,66	19,3
1-ая паромная переправа, канал им. Москвы, 22 км на восток от ГРЭС	0,48	0,33	0,58	1,25	0,36	2,82
д. Городня, 33 км на запад от ГРЭС	0,20	0,15	0,23	0,15	0,14	0,8

Таблица 3

Формы нахождения металлов в талых водах водосбора Иваньковского водохранилища, % (съемка – март 2007 г.)

Элементы	Конаковская ГРЭС			1-я паромная переправа канала им. Москвы			д. Городня		
	катионная	анионная	нейтральная	катионная	анионная	нейтральная	катионная	анионная	нейтральная
Cr	84	6	10	78	4	18	80	5	15
Co	60	10	30	58	4		59	7	34
Ni	79	11	10	71	3	38	77	6	17
Cu	77	14	9	87	3	10	81	1	18
Zn	70	3	27	63	4	33	61	2	37
Cd	78	4	18	70	3	27	73	5	22
Pb	93	0	7	79	4	17	82	2	16

Данные свидетельствуют о том, что содержание ТМ в твердой фазе значительно ниже их содержания в почве. Это говорит о том, что механизм образования локальной геохимической аномалии в почвенном покрове зависит не только от аэрального потока ТМ. Исключение составляет Рb, отношение содержания которого в твердой фазе талых вод к их содержанию в верхней части гумусового горизонта больше единицы (табл. 2). Материалы по изучению форм существования ТМ в талых водах представлены в табл. 3. Анализ материалов табл. 3 показал, что большая часть металлов находится в растворе в виде катионных форм с положительным зарядом. Это свидетельствует о высоком уровне реакционной способности талых вод при их взаимодействии с растительным опадом, подстилкой и гумусовым горизонтом почв. При этом на фоновых участках при неизменно высоком содержании катионных форм возрастает роль нейтральных комплексов по сравнению с районом, непосредственно примыкающим к Конаковской ГРЭС. Очень важно оценить состояние ТМ в почвах, подверженных воздействию аэрозольных выбросов ГРЭС. На фоновых участках большая часть металлов прочно связана с почвенной матрицей. Обогащение верхних горизонтов почв, подверженных антропогенному воздействию, подвижными формами металлов особенно ярко проявляется в агроландшафтах (табл. 4). Сдвиг в сторону увеличения доли непрочно связанных соединений металлов в почвах, подверженных аэральному загрязнению, свидетельствует о потенциальной опасности этих почв для поверхностных водных объектов в половодье и паводочный периоды. Этот процесс может быть активизирован при наличии горизонта подстилки (табл. 4).



Таблица 4

Пределные содержания водорастворимых и подвижных форм тяжелых металлов от их валовых концентраций в гумусовом горизонте дерново-подзолистых почв водосбора Иваньковского водохранилища, подверженного аэральному загрязнению выбросов Конаковской ГРЭС

Формы нахождения	Элементы, %								
	Pb	Mo	Cr	Ni	Cu	Zn	Co	Fe	Mn
Водорастворимая	12	22	21	17	23	-	11	9	3
Обменная	29	32	26	41	40	40	29	19	25

Металлы в почвенных водах

Вступая в контакт с опадом и подстилкой, атмосферные осадки весьма существенно меняют свой химический состав и формы миграции элементов. Несмотря на незначительную мощность, подстилка играет огромную роль в фиксации и накоплении элементов, которое происходит за счет аэрального поступления и минерализации опада. Основу подстилки составляют органические вещества растительных остатков, состоящие из лигнина, клетчатки, гемицеллюлозы и ряда других высокомолекулярных органических соединений, в том числе продуктов жизнедеятельности живых организмов. Изучение поглощения Zn подстилкой показало, что ее поглотительная способность составляет 20–40 ммоль (+)/100 г, что в 5–6 раз превышает таковую для гумусового горизонта (5,1 ммоль (+)/100 г) [2]. Но десорбция поглощения Zn слабо солевым раствором показывает низкую прочность удержания металла – около 20 % десорбируется однократной вытяжкой 0,01 н CaCl₂ и от 70 до 100 % экстракцией аммонийно-уксусной вытяжкой с рН 4,8. Это объясняется тем, что растительный опад служит главным источником весьма мобильных органических веществ с ярко выраженными комплексообразующими свойствами. И в самых верхних горизонтах почв (A₀, A₁, A₂) эти органические соединения переводят в раствор многие химические элементы, которые мигрируют в виде абиотических потоков по почвенному профилю до грунтовых вод. Приходная статья для химических элементов почвенных вод складывается из поступления их с атмосферными осадками, пополнения за счет освобождения из первичных и вторичных минералов – продуктов выветривания и почвообразования, разлагающихся органических остатков и продуктов их трансформации. Расходная статья обеспечивается миграцией веществ с нисходящим потоком воды, усвоением растениями, фиксацией

сацией почвенными компонентами, испарением с поверхности.

Самые варьирующие показатели исследуемых почвенных вод: объем собираемой пробы, цветность, концентрация ионов K^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , то есть те компоненты, которые напрямую зависят от биологической активности почв. Величина коэффициентов вариации ($V\%$) для них колеблется от 50 до 150%. Относительно стабильнее уровни pH ($V = 4 - 10\%$), электропроводность ($V = 15 - 30\%$), концентрация Ca^{2+} , Mg^{2+} ($V = 25 - 50\%$).

Выявление влияния сезона на состав вод затруднялось тем, что отбор их проводился 3 раза в год и в каждой пробе суммировался 3–4 месячный объем влаги.

Высокие уровни варьирования концентраций химических показателей осложняют сопоставление состава почвенных и грунтовых вод, поэтому сопоставлялись интервалы значений этих показателей. Данные, приведенные в *табл. 5*, свидетельствуют, что почвенные воды по сравнению с атмосферными осадками обогащаются такими показателями, как общая минерализация, содержание Ca, Mg, Cl, K, $P_{мин}$, Na, Mn, Fe, Zn, Cu, цветность, окисляемость. И только концентрации таких показателей, как SO_4^{2-} и NO_3^-

Ключевые слова:

биогеоценоз,
формы миграции
элементов,
тяжелые металлы,
фульвокислоты,
гуминовые кислоты,
лизиметры

в почвенных водах ниже, чем в атмосферных осадках вследствие сорбции их частицами почвы. Содержание ионов Cl^- практически не меняется [3].

Связь почвенных вод с грунтовыми водами кратковременна и отмечается только в весенний период. Все остальное время трансформация химического состава грунтовых вод протекает под влиянием факторов, не связанных с процессами почвообразования, и зависит от процессов взаимодействия вод с вмещающими породами. Влияние этих процессов весьма существенно и приводит к увеличению таких показателей, как общая минерализация, концентрация Ca, Mg, HCO_3 , SO_4 , Na, Cu, Zn, Mn. При повышенных содержаниях органического вещества в почвенных водах лишь незначительная их часть достигает грунтовых вод; та же картина наблюдается для $P_{мин}$, K, Fe, которые хорошо сорбируются на почвенных частицах (*табл. 5*).

Наряду с общими закономерностями трансформации гидрохимического потока в системе атмосфера – почва – грунтовые воды обнаружены и индивидуальные особенности формирования химического состава почв разных биогеоценозов. Почвенные воды лесного биогеоценоза образовались в профиле

Таблица 5

Показатели состава атмосферных осадков, почвенных и грунтовых вод различных биогеоценозов

Показатель	Атмосферные осадки	Лесной БГЦ	Агроценоз	Луговой БГЦ	Грунтовые воды
Электропроводность, мСм/м	1–9	35–85	5–13	6–15	44–59
Цветность, град	0,0	15–150	10–100	95–550	16–171
Окисляемость, мг O/л	0–1,1	5-14	2–20	20-50	4,0–11,0
ммоль-экв/л					
Ca^{2+}	0,1-0,7	3–14	0,2–2,0	0,3–1,1	4,0–11,0
Mg^{2+}	0,01–0,1	0,6–2,5	0,06–0,33	0,1–0,38	1,4–1,5
Na^+	0,02–0,7	0,2–0,65	0,03–0,18	0,08–0,22	0,17–0,22
K^+	0,03–0,2	0,0–0,04	0,01–0,07	0,1–1,0	0,03–0,4
HCO_3^-	0,2–0,4	3,0–7,8	0,25–0,6	0,5–0,6	4,8–7,0
NO_3^-	0,0–0,3	0,05–0,5	0,003–0,3	0,03–0,1	0,01–0,15
SO_4^{2-}	0,01–0,3	0,2–1,0	0,01–0,1	0,02–0,1	0,1–0,8
PO_4^{3-}	0,0–0,001	0,00 –0,009	0,005–0,05	0,06–0,24	0,009–0,02
Cl^-	0,03–0,25	0,2-0,5	0,03–0,14	0,05–0,3	0,1–0,2
мг/л					
Fe	0,02–0,08	следы–0,1	следы–0,5	следы–0,4	0,04–0,24
Mn	0,01–0,02	следы–0,06	следы–0,08	следы–0,06	0,1–0,13
Al	0,0–0,002	следы–0,1	следы–0,2	следы–0,15	–
ммоль-экв/л					
Sr	0,0–0,02	0,08–0,36	0,03–0,15	0,04–0,13	–
Zn	0,0–0,05	следы–0,15	следы–0,15	следы–0,11	0,1–0,3
Cu	0,0–0,003	следы–0,05	следы–0,05	следы–0,03	0,01–0,1
Pb	0,0–0,002	0,002–0,007	следы–,007	0,002	–

дерново-подзолистых супесчаных почв, развитых на флювиогляциальных песчаных отложениях. Концентрация в них катионов Са, Mg, К, Na на порядок превышает концентрацию в почвенных водах других биогеоценозов. Та же картина и по концентрации таких анионов, как Cl, SO₄²⁻, что в итоге обеспечило значительно более высокую общую минерализацию этих вод (табл. 5). В лесном БГЦ наблюдается существенное увеличение степени окисляемости и резкое падение вклада растворенных высокомолекулярных органических веществ в почвенных водах, отобранных под иллювиальным почвенным горизонтом. В этих водах произошло существенное увеличение роли низкомолекулярных соединений (табл. 6). Аналогичная закономерность наблюдается и в почвенных водах лугового БГЦ, но столь сильной трансформации и дифференциации органических соединений различного молекулярного веса, как в лесном БГЦ, здесь не отмечается (табл. 6). Воды этого биогеоценоза формируются в дерново-подзолистых супесчаных почвах, развитых на флювиогляциальных отложениях. В них меньше растворенных органических соединений, ниже концентрации главных ионов, что объясняется значительно меньшим объемом биомассы луговых ценозов, чем в лесных БГЦ (табл. 6).

Почвенные воды агроценозов отличает более высокий уровень содержания нитрат- и фосфат-ионов по сравнению с водами почв, непосредственно соседствующих с почвами агроландшафтов, но занятых луговой растительностью. Нитраты и фосфаты – основные биогенные элементы, вынос которых с урожаем компенсируется внесением соответствующих удобрений. Превышения в содержа-

нии калия, который тоже обычно вносят в пахотные почвы с удобрениями, в почвенных водах не обнаружено, возможно, из-за его способности прочно удерживаться почвенными частицами.

В агроценозах также с глубиной возрастает окисляемость почвенных вод, но в отличие от природных биогеоценозов вклад высокомолекулярных органических соединений по почвенному профилю остается практически неизменным. Данные табл. 6 свидетельствуют о том, что в лесном БГЦ миграционная способность низкомолекулярных фульвокислот существенно выше, чем в луговом БГЦ и агроландшафте.

Влияние биогенных, литогенных и антропогенных факторов привело к формированию почвенных вод со специфическими для каждого биогеоценоза химическими свойствами. Концентрация микроэлементов в почвенных водах выше, чем в атмосферных осадках, но остаётся невысокой из-за нейтральной или слабощелочной реакции почвенных вод. Учитывая широкий спектр разнообразных органических соединений гумусовой природы в почвенных водах, обладающих способностью к комплексообразованию с ТМ, были проведены исследования их миграционных форм. Данные табл. 7 показывают, что в почвенных водах после их просачивания через гумусовые горизонты ничтожно мало свободных катионов ТМ и доминируют органо-минеральные формы их существования, несущие отрицательный заряд. Это ведет к снижению поглощательной способности почв в отношении ТМ и повышает миграционную способность последних, так как почва представляет собой отрицательно заряженный катионит и задерживать отрицательно заряженные формы ТМ не может.

Таблица 6

Изменение соотношения молекулярных масс растворенных органических веществ в почвенных водах различных биогеоценозов, отобранных под гумусовым и иллювиальными горизонтами почв, в % от перманганатной окисляемости (ПО)

Глубина отбора, см, Перманганатная окисляемость (ПО)	Лесной БГЦ		Луговой БГЦ		Агроценоз	
	27 см, ПО=10 мг О/л	55 см, ПО =29,7 мг О/л	28 см, ПО =9,7 мг О/л	55 см, ПО =29,7 мг О/л	25 см, ПО =3,6 мг О/л	55 см, ПО =9,8 мг О/л
Молекулярная масса, D						
3000	100,0	4,35	61,0	30,0	17,0	36,0
1500	0	14,0	11,0	26,7	33,0	16,8
600	0	5,8	5,3	6,7	22,0	5,6
300	0	5,8	0,0	6,7	0	13,6
< 180	0	70,05	22,7	29,9	28	28



Таблица 7

Формы существования ТМ в почвенных водах лесного БГЦ в % от их валовых содержаний

Элементы	Валовые содержания в водах	Формы существования ТМ, %		
		Анионы	Нейтрально заряженные	Катионы
Zn	0,58	82	15	3
Cu	0,22	82	14	4
Mn	0,26	93	4	3
Fe	0,9	78	4	18

Таблица 8

Формы миграции элементов с ассоциатами фульвокислот различной молекулярной массы в почвенных водах лесного биогеоценоза (%)

Элементы	% содержания элементов в ассоциатах				
	>3000 D	3000 D	1500 D	600 D	300 D
Zn	–	–	38	42	20
Cu	39	44	13	3	1
Pb	46	41	13	–	–
Fe	37	40	21	2	–
Mn	–	–	18	49	33

Существующие представления об осаждении ТМ в виде гидроксидов и основных солей при фильтрации снеговых вод в почвенные горизонты не имеют обоснования, так как для их перехода в твердую фазу начальная концентрация должна быть не ниже 5 мг/л.

И если учесть, что движение воды в почве – далеко не простой процесс постепенной послойной фильтрации и в ней всегда существуют быстрые, «сквозные» потоки по микропорам и трещинам, становится ясно, что по этим путям могут переноситься, практически не сорбируясь, самые различные миграционные формы загрязняющих веществ, например, ионы калия.

Все это свидетельствует о том, что почвенный покров далеко не всегда защищает грунтовые воды от ТМ, поступающих на водосборы с атмосферными осадками (табл. 7).

Различные элементы мигрируют преимущественно с определенными ассоциатами фульвокислот различной молекулярной массы (табл. 8).

Данные табл. 8 позволяют предположить, что в определенных биогеоценозах создаются различные условия миграции ТМ по почвенному профилю. Там, где органическое вещество мигрирует в виде низкомолекулярных соединений, создаются предпосылки для активной миграции Zn и Mn, а там, где мигрируют преимущественно высокомолекулярные органические соединения, лучше мигрирует Fe, Cu и Pb.

Заключение

Атмосферные осадки являются заметным источником загрязнения ТМ снегового и почвенного покрова водоохранной зоны Ивановского водохранилища.

Уровень содержания ТМ в жидкой и твердых фазах снегового покрова на близко расположенной к Конаковской ТЭЦ территории на порядок выше его фонового содержания. Роль аэрозольного потока является определяющей в общем балансе аэрального поступления элементов.

Большая часть ТМ, содержащихся в жидкой фазе снега, находится в виде положительно заряженных катионных форм, что свидетельствует о высокой реакционной способности талых вод при их взаимодействии с подстилочным и гумусовым горизонтом почв.

Все показатели химического состава атмосферных, почвенных и грунтовых вод отличаются высоким уровнем варьирования. Определение статистических параметров в этих условиях неэффективно, более информативны интервальные и медианные значения каждого показателя.

Процессы взаимодействия атмосферных осадков с почвами региона ведут к повышению в почвенных водах содержания главных ионов, растворимых в воде органических соединений, биогенных элементов. Концентрации микроэлементов в этих водах несколько выше, чем в атмосферных осадках, но остаются низкими из-за нейтральной реакции среды. Почвенные воды различных биогеоценозов имеют свои индивидуальные черты, связанные с различным сочетанием биогенных, литогенных и антропогенных факторов, формирующих химический состав этих вод.



Концентрации главных ионов, Mn и Zn, в грунтовых водах выше, чем их содержание в почвенных водах. С учетом кратковременности связи почвенных вод с грунтовыми можно констатировать, что формирование химического состава грунтовых вод протекает, в основном, при взаимодействии с вмещающими породами и влияние состава почвенных вод не является определяющим в этом процессе.

Характерной чертой почвенных вод является их обогащенность водорастворимыми органическими веществами, которые могут способствовать миграции металлов. В разных биогеоценозах по-разному происходит дифференциация высоко- и низкомолекулярных фракций растворенных органических веществ по почвенному профилю.

Формы существования элементов в процессе их миграции в системе атмосферные осадки – почвенные горизонты – зона аэрации меняют свой знак с положительного на отрицательный. Учитывая особенности почвенного профиля как системы с отрицательным зарядом, можно говорить о создании в почвенном профиле благоприятных условий

для миграции элементов в комплексах с фульвокислотой в анионной форме.

При этом Mn и Zn образуют комплексные соединения преимущественно с низкомолекулярными органическими веществами, а Cu, Pb и Fe – с высокомолекулярными. Поэтому в различных биогеоценозах создаются различные условия миграции ТМ в почвенных и грунтовых водах.

Литература

1. Барсова Н.Ю. Поглощение и миграция цинка в подзолистой и дерновой почвах Тверской области. Автореф. дис. ... канд-та биол. наук. М., 2009. 25 с.
2. Шилова Е.И. Метод получения почвенного раствора в природных условиях // Почвоведение, 1955. № 9. С. 24-36.
3. Мотузова Г.В. Состав лизиметрических вод почв верхневолжских ландшафтов / Г.В. Мотузова, Н.Ю. Барсова, Е.А. Карпова, А.Г. Кочарян // Почвоведение, 2009. № 2. С. 226-234.



E.M. Gusev, A.G. Kocharian

CHEMICAL COMPOSITION TRANSFORMATION OF PRECIPITATIONS UNDER CONTACT WITH SOUTHERN TAIGA SOIL (EUROPEAN PART OF RUSSIA)

Transformation of atmospheric precipitations under the influence of Konakovskaya power plant with their soil contact of different drainage geobiocoenosis is overviewed. Aerosols have been proved to be the dominant agent in the incoming flow at the

catchment area. In the liquid phase of aerial flow heavy metals are in cationic form. When interacting with the soil elements negatively charged complexes of metals with different fractions of organic matter are formed, which

significantly changes the nature of their migration capacity.

Key words: geobiocoenosis, migration forms of elements, heavy metals, fulvic and humic acids, lysimeters

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ХАКАСИИ

Представлены результаты анализа компонентного состава органических соединений в донных отложениях озер Республики Хакасия. Отмечено, что основными компонентами озерных осадков являются алканы, полициклоароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения. Молекулярно-массовое распределение и содержание органических соединений в донных отложениях свидетельствуют как о природных, так и антропогенных источниках их происхождения.

Введение

Одной из важных социально-экономических проблем в мире является сохранение природных экосистем. Особое внимание при этом направлено на объекты окружающей среды, представляющие большую ценность для человека. Одним из примеров таких объектов являются многочисленные солёные озера Республики Хакасия, обладающие лечебными свойствами. Минеральная вода оз. Ши́ра используется в медицинской практике для лечения многих хронических заболеваний. На берегу озера располагается курортный комплекс, имеющий более чем столетнюю историю. За последние 2 десятилетия отмечается ухудшение естественного режима всех компонентов озера под воздействием антропогенных факторов. Ежегодно до 1 млн. м³ хозяйственно-бытовых стоков курорта, содержащих микрофлору человека и животных, оказываются в озерах и реках, что приводит к изменению химического состава воды и ухудшению санитарно-бактериологических показателей. В составе озерной воды среди техногенных органических примесей обнаружены фталаты, нефтепродукты (парафины, нафтены и ароматические углеводороды) [1]. На территории Ширинского района учтено 167 озер площадью более 1 га. Многие из этих водоемов минерализованы, часть из них обладает высоким рекреационным и бальнеологичес-

И.В. Русских*,

кандидат химических наук, научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН

Е.Б. Стрельникова,

кандидат химических наук, младший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук институт химии нефти СО РАН

Е.В. Гулая,

кандидат химических наук, младший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН



ким потенциалом. В настоящее время в Республике Хакасия широкой известностью пользуются 12 минеральных озер, пять из которых расположено на территории Ширинского района: Ши́ра, Утичье-III, Белё, Тус, Шунет. По химическому составу озерная вода относится к сульфатно-хлоридно-натриево-магниевой с высокой минерализацией (от 9 – оз. Белё до 155 г/л – оз. Тус) [2]. Кроме того, значительную оздоровительную роль играет «жемчужина Хакасии» – пресноводное оз. Иткуль.

Цель работы – оценка уровня загрязненности донных отложений озер Республики Хакасия по результатам определения компонентного состава и содержания в них органических соединений. Пробы донных отложений озер Республики Хакасия были отобраны в 2010 г. Карта-схема точек отбора проб приведена на *рис. 1*.

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

Материалы и методы исследования

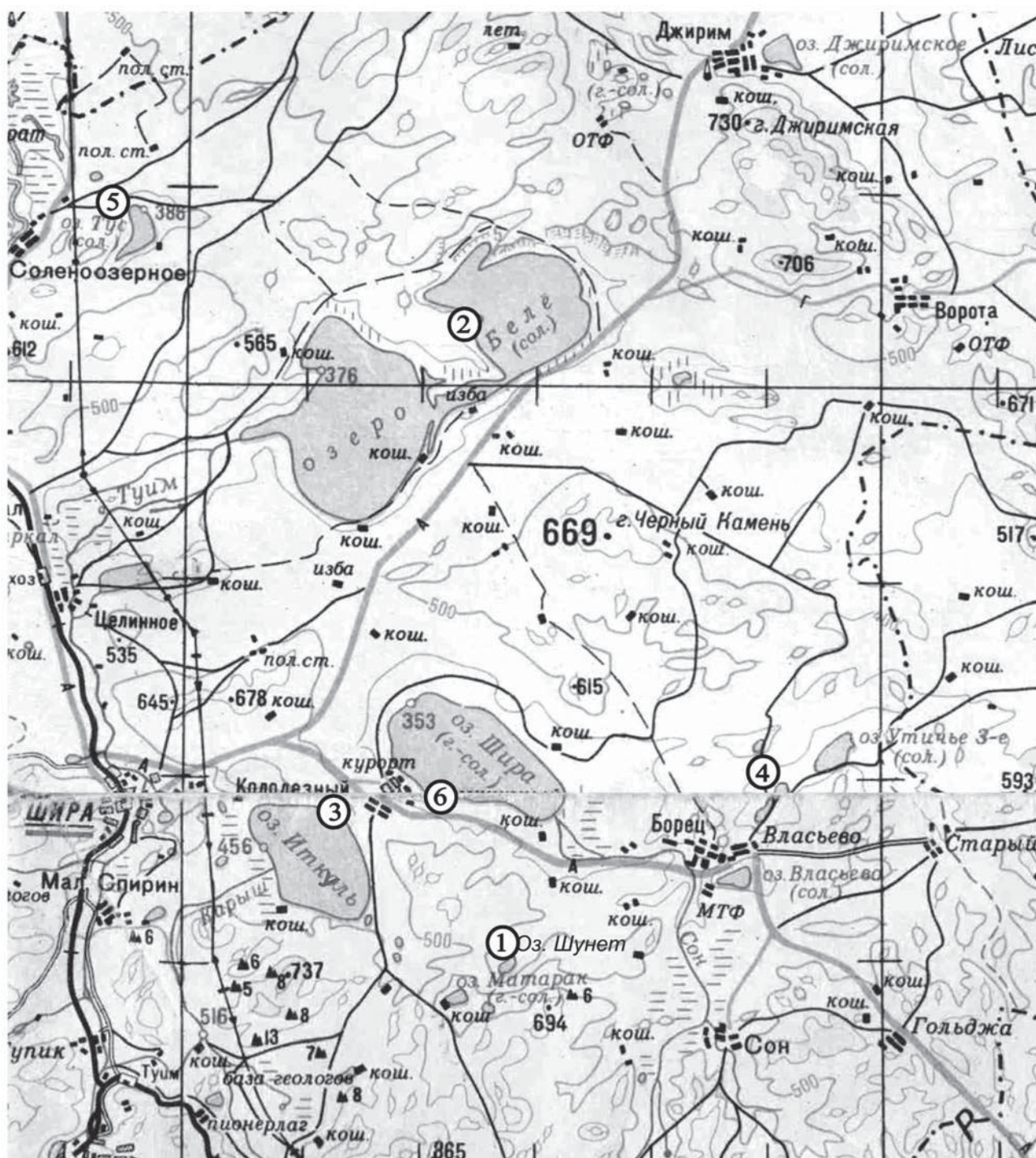
Суммарное содержание углеводов в пробах донных отложений озер Республики Хакасия определяли методом ИК-спектрометрии [3]. Работу проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (разрешение 4 см^{-1} , число сканов пробы 64) в диапазоне $3100\text{-}2700 \text{ см}^{-1}$, в кюветках из NaCl с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Экстракцию углеводов из донных осадков

П.Б. Кадычагов,
кандидат
химических наук,
научный сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Институт химии
нефти СО РАН

осуществляли четыреххлористым углеродом непосредственно сразу после отбора проб по методике [3]. Концентрацию углеводов для каждой пробы определяли по двум параллельным измерениям.

Компонентный анализ органических соединений в пробах донных осадков проводили методом хроматомасс-спектрометрии [4]. Работа выполнена с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия) с кварцевой

Рис. 1. Карта-схема точек отбора проб донных отложений озер Республики Хакасия.



капиллярной хроматографической колонкой фирмы “Thermo Scientific” внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0,25 мкм. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температуры испарителя и интерфейса – 250 °С; программа нагрева термостата $t_{\text{нач}} = 80$ °С, изотерма – в течение 2 мин, нагрев со скоростью 4 град/мин до $t_{\text{макс}} = 300$ °С. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250 °С; диапазон регистрируемых масс – 50-500 Да; длительность развертки спектра – 1 с.

Результаты и их обсуждение

Процессы сорбции и десорбции, перенос твердых частиц течением, поступление органических веществ со стоками и из атмосферы, а также диссипация под действием речной биоты, солнечной радиации и т.д., которые происходят в озерах, отражаются в большей степени на составе донных отложений, чем на составе воды. Поскольку водная среда является очень динамичной системой, то состав органических компонентов в ней может меняться в широких пределах, как качественно, так и количественно, причем довольно быстро. Озерные отложения по сравнению с водной средой и речными осадками находятся в относительном покое; в этом случае процессы аккумуляции того, что попадает в воду с промышленными и бытовыми стоками, а также воздушным переносом, преобладают над процессами вымывания и самоочищения. Донные осадки способны накапливать различные примеси как антропогенного, так и биогенного характера, более реально отражая их состав.

Таблица 1

Концентрация углеводородов в донных отложениях озер Хакасии

Номер пробы	Озеро	Концентрация, г/кг
1	Шунет	0,061 ± 0,015
2	Белё	0,033 ± 0,008
3	Иткуль	0,024 ± 0,006
4	Утичье	0,094 ± 0,023
5	Тус	0,124 ± 0,031
6	Шира	0,024 ± 0,006

Общепринятым методом определения содержания нефтяных углеводородов в водных объектах является ИК-спектрометрический. С помощью этого метода можно рассчитать только суммарное количество углеводородов, включая соединения как антропогенного происхождения, так и продуцируемые живыми организмами. В анализируемых пробах донных отложений массовое содержание углеводородов озер Республики Хакасия составляет от 0,024 до 0,124 г/кг. Результаты определения приведены в *табл. 1*.

По классификации [5] донные отложения, содержащие нефтяные углеводороды, относятся к категориям: «слабозагрязненные» (от 0,005 до 0,025 г/кг), «умеренно загрязненные» (от 0,025 до 0,055 г/кг), «загрязненные» (от 0,055 до 0,205 г/кг), «грязные» (0,205–0,500 г/кг), выше 0,500 г/кг – «очень грязные». В соответствии с этой классификацией «слабозагрязненные» озера – Иткуль и Шира; «умеренно загрязненные» – оз. Белё. К «загрязненным» можно отнести оз. Шунет, Утичье и самое соленое оз. Тус. Низкий уровень загрязнения донных отложений оз. Иткуль объясняется как ограничениями по его использованию, так и характером и дисперсностью донной подложки этого озера – каменистой, обладающей слабой способнос-

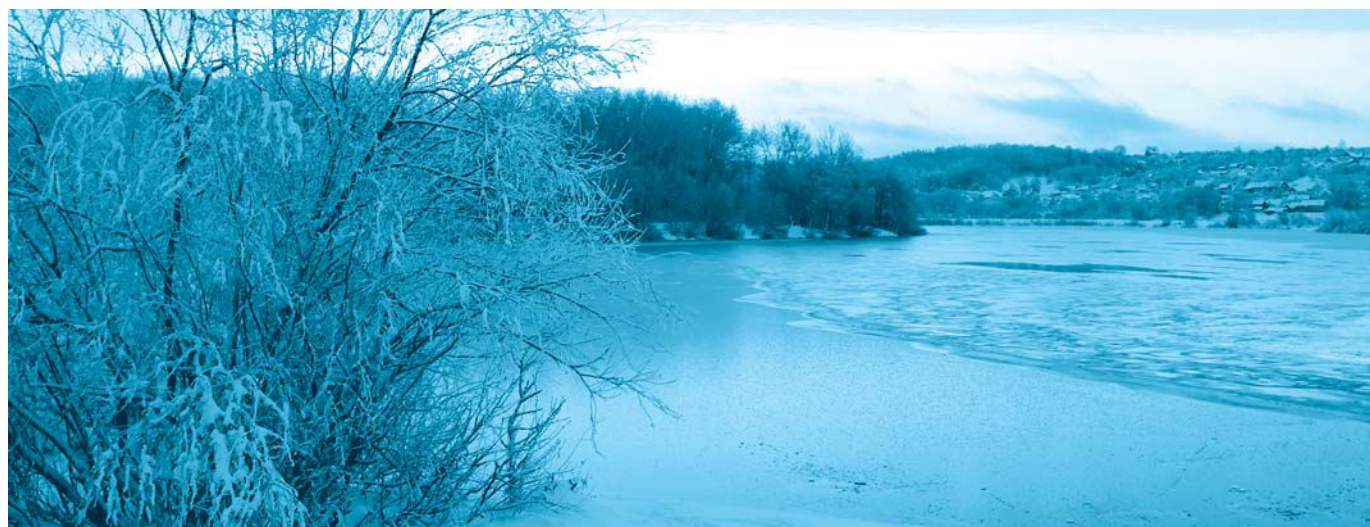


Таблица 2

Групповой состав органических соединений в пробах донных отложений озер Хакасии, мг/кг

Соединения	Шунет	Белё	Иткуль	Утичье	Тус	Шира
Ал	2,362	2,926	4,346	2,118	3,693	1,235
ЦГ	0,259	1,203	0,194	0,214	0,036	0,010
Н	0,107	0,317	0,008	0,060	0,312	0,021
Фе	0,026	0,201	0,031	0,056	0,027	0,022
ПАУ	0,013	0,022	0,013	0,009	0,013	0,004
Г	0,053	0,046	0,162	0,118	0,078	0,024
БФ	0,031	0,221	0,004	0,031	0,058	0,015
МБ	0,041	0,024	0,029	0,042	0,051	0,024
<i>n</i> -АБ	0,007	0,030	0,007	0,013	0,010	0,007
КК	0,756	0,508	0,279	1,552	2,216	0,468
МЭ	0,054	0,069	0,101	0,147	0,176	0,048
ИпЭ	0,029	0,038	0,024	0,043	0,054	0,026
Ке	0,178	0,036	0,029	0,196	0,305	0,066
Фо	0,019	0,024	0,025	0,018	0,038	0,01

Ал – алканы; ЦГ – циклогексаны; Н – нафталины; Фе – фенантроны; ПАУ – полициклические ароматические углеводороды; Г – гопаны; БФ – бифенилы; МБ – метилбензолы; *n*-АБ – *n*-алкилбензолы; КК – карбоновые кислоты; МЭ – метиловые эфиры; ИпЭ – изопропиловые эфиры; Ке – кетоны; Фо – фосфаты.

тью к сорбции органических компонентов. Каменистое и песчаное дно характерно также для озер Белё и Шира, уровень загрязнения в которых тоже невысокий. Кроме того, все эти три озера являются достаточно большими по площади и глубокими, что также способствует сносу и рассредоточению загрязнений. Оз. Белё – самое крупное озеро в республике, площадь водного зеркала составляет 75 км², максимальная глубина достигает 48,2 м. Максимальная глубина оз. Шира составляет 21 м, площадь зеркальной поверхности – 35,9 км². Оз. Иткуль расположено в 4,3 км юго-восточнее оз. Шира, площадь водного зеркала 23,25 км², максимальная глубина 17,0 м. Остальные исследуемые озера – небольшие по площади, глубина их не превышает 2-3 м, что способствует прогреву толщи воды в летний период, а это, в свою очередь, ведет к увеличению биомассы. Глинистое дно озер, характеризующееся высокой адсорбционной способностью, также благоприятствует накоплению в донных осадках органических компонентов. Этим объясняется повышенное количество углеводородов в озерах Шунет, Утичье и Тус. В табл. 2 представлены результаты исследования группового состава органических соединений донных осадков озер Хакасии. Среди идентифицированных органических соединений наиболее значительной является доля парафиновых углеводородов. Проба,

отобранная на оз. Иткуль, содержала максимальное количество *n*-алканов (4,347 мг/кг) и минимальное – ароматических углеводородов и кислородных соединений (рис. 2).

Это можно объяснить тем, что в пресном глубоком озере с каменистой подложкой, лишенной растительности, возможно, затруднены процессы биодegradации. Характер молекулярно-массового распределения *n*-алканов, где доминируют соединения с молекулярной массой C₁₇-C₃₄ и отсутствуют низкомолекулярные гомологи, позволяет предположить, что это застаревшее нефтяное загрязнение. Отличительной особенностью соленого оз. Тус наряду с высоким содержанием алканов является высокая концентрация кислородсодержащих соединений. Так, содержание кислот в нем близко к количеству алканов (рис. 3). Это может объясняться тем, что в неглубоком соленом озере с глинистым илистым дном интенсивно происходят процессы биодegradации.

Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и жирных кислот во всех пробах носит унимодальный характер с основным максимумом, приходящимся на C₁₆ для жирных кислот и C₁₇ для *n*-алканов (рис. 2, 3). Это свидетельствует о том, что фитопланктон и бентосные водоросли с доминированием аэробных гетеротрофных организмов являются основным биопродуктом органических веществ на данной территории.

Максимальная концентрация циклогексанов зафиксирована в донных отложениях оз. Белё (1,23 мг/кг), наличие которых характерно для свежего нефтяного загрязнения. Известно, что циклогексаны входят в состав бензинов и топлив, источником которых в этом озере является автомобильный и водный транспорт.

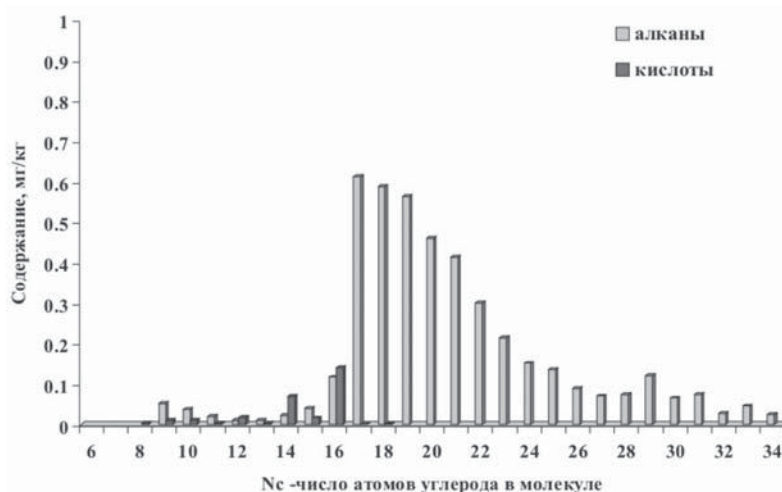


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и жирных кислот в донных отложениях оз. Иткуль.

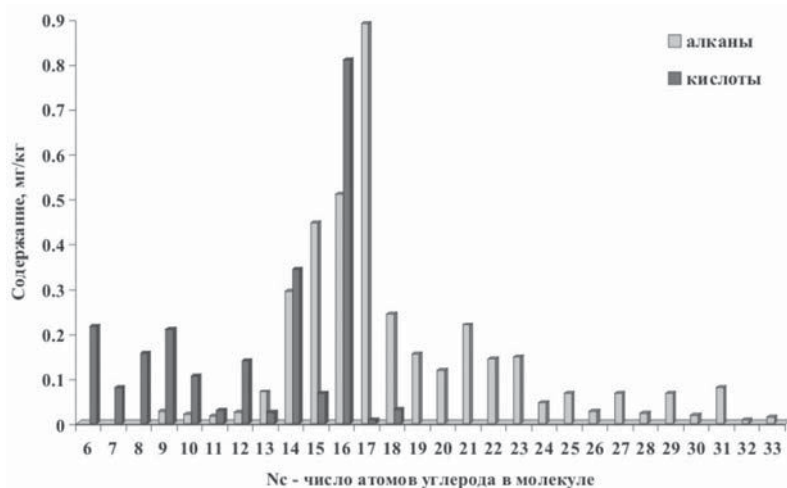


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение n-алканов и жирных кислот в донных отложениях оз. Тус.

Среди ароматических углеводородов в донных отложениях озер Хакасии были идентифицированы моноарены, изоалкилбензолы, биарены (нафталины), триарены (фенантрены) и тетрациклические (флуорантены, пирены и хризены) (табл. 2). Основную долю в сумме идентифицированных ароматических углеводородов составляют нафталины и фенантрены. Повышенной концентрацией ароматических углеводородов характеризуются озера Тус и Белё, в них в равном с нафталинами количестве присутствуют фенантрены и ПАУ. Минимальное содержание ПАУ было обнаружено в донных отложениях оз. Утичьё, где основными представителями ароматических углеводородов являются фенантрены. В анализируемых пробах отсутствуют перилен и бензперилен, которые в значительных количествах входят в состав промышленных выбросов и являются основными загрязнителями канцерогенного действия, что свидетельствует о слабой техногенной нагрузке на исследуемый регион. Невысокие концентрации ретена, флуорантена и пирена имеют близкие значения (0,001–0,009 мг/кг), что также свидетельствует о незначительном техногенном загрязнении водоемов [6].

Количественный и качественный составы кислородорганических соединений в пробах донных отложений озер Хакасии сравнимы с содержанием и разнообразием углеводородов. Среди кислородных соединений доминируют жирные кислоты, их содержание уступает лишь n-алканам и составляет 0,3–2,2 мг/кг. Наибольшее количество жирных кислот обнаружено в пробе самого соленого оз. Тус, наименьшее – в пресном оз. Иткуль. Ряд жирных кислот представлен соединениями C₆–C₂₀, причем их распределение бимо-

дально (рис. 3). Наличие первого ряда C₆–C₁₀ с максимумом, приходящимся на C₈–C₉, объясняется биodeградацией парафинов. Происхождение второго ряда C₁₂–C₂₀ с ярко выраженным преобладанием четных гомологов и максимумом, приходящимся на пальмитиновую кислоту (C₁₆), можно объяснить гидролизом животных жиров и растительных масел. В донных отложениях озер Хакасии количества кислот первого и второго ряда сопоставимы между собой, лишь в пробе оз. Иткуль доминируют соединения второго ряда (рис. 2).

Следующими по распространенности среди кислородорганических соединений в донных отложениях являются метиловые эфиры и метилкетоны, однако количество этих соединений почти на порядок меньше, чем кислот. Распределение отдельных соединений сдвинуто по сравнению с кислотами в высокомолекулярную область (рис. 4). Так, метиловые эфиры представлены соединениями ряда C₁₃–C₂₉ с ярко выраженным преобладанием нечетных гомологов во всем ряду. Во всех образцах доминируют метиловые эфиры миристиновой (C₁₅), стеариновой (C₁₉) и особенно пальмитиновой (C₁₇) кислот.

Ряд метилкетонов представлен соединениями C₁₅–C₂₉, среди которых также доминируют нечетные гомологи – C₁₅ и C₁₇ и в некоторых образцах C₁₉. Второй максимум приходится на соединения C₂₃, C₂₅, C₂₇. В большинстве изученных проб среди метилкетонов преобладают соединения ряда C₁₅–C₂₀, однако в пробе отложений оз. Тус доля гомологов C₂₁–C₂₉ также значительна (рис. 4).

На третьем месте по распространенности среди кислородорганических соединений находятся трифенилфосфаты, представленным самим трифенилфосфатом, его метил- и диметилпроизводными, а также изопропило-

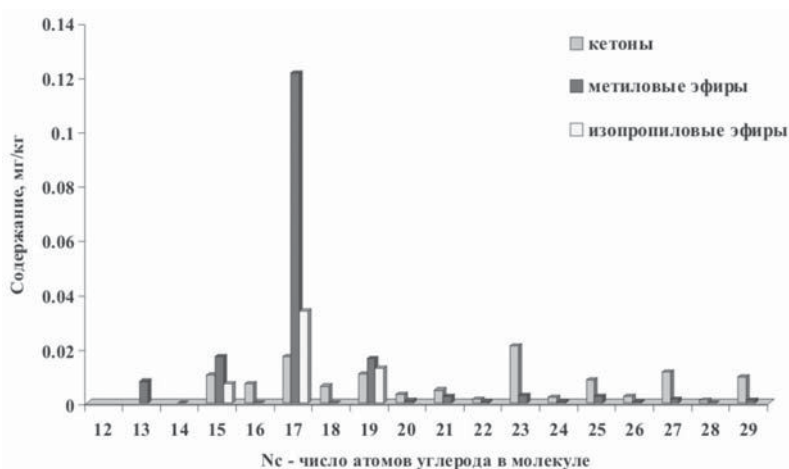


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение кетонов и эфиров жирных кислот в донных отложениях оз. Тус.

вые эфиры лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот. Максимальное количество этих соединений также обнаружено в пробе донных отложений оз. Тус.

Заключение

Методами ИК- и хроматомасс-спектрометрии изучено содержание органических соединений в донных отложениях озер Республики Хакасия. В составе органических соединений идентифицированы алканы, полициклоароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения, молекулярно-массовое распределение и содержание которых свидетельствуют как о природных, так и антропогенных источниках их происхождения. В целом, по содержанию углеводородов уровень загрязнения донных отложений озер Республики Хакасия является невысоким. Повышенное количество углеводородов в озерах Шунет, Утичье и Тус объясняется наличием в донных осадках органических компонентов лечебных грязей, которыми богаты соленые озера Хакасии.

Литература

1. Парначев В.П. О целевой программе по оздоровлению экологической обстановки природного комплекса «Озеро Шира» / В.П. Парначев, И.И. Вишневецкий // Медико-биологические и экологические проблемы курортного комплекса «Озеро Шира». Мате-

Ключевые слова:

органические соединения, донные отложения, ИК-спектрометрия, хроматомасс-спектрометрия, нефтяные углеводороды, n-алканы, полициклические ароматические углеводороды

риалы научно-практической конференции, посвященной 100-летию организации курорта «Озеро Шира». Томск: ЦНТИ, 1997. С. 114 – 124.

2. Водные ресурсы Ширинского района Республики Хакасия / Под ред. Парначева В. П. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1999. 171 с.

3. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. М: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1998. 16 с.

4. Методика идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетического и природного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232-2009, 2009. 3 с.

5. Уварова В.И. Современное состояние уровня загрязненности вод и грунтов Обь-Иртышского бассейна // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ, 1989. Вып. 305. С. 23-33.

6. Геннадиев А.Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / А.Н. Геннадиев, Ю.И. Пиковский, В.Н. Флоровская, Е.А. Алексеева, И.С. Козин, А.И. Оглоблина, М.Е. Раменская, Т.А. Теплицкая, Е.И. Шурубор. Москва: Изд-во МГУ, 1996. 192 с.



I.V. Russkikh, E.B. Strel'nikova, E.V. Gulaya, P.B. Kadychagov

WATER BODIES OF ALTAI REPUBLIC: ORGANIC COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS

Analysis of the component composition of organic compounds in the sediments of lakes of the Republic of Khakassia has been carried out. It is noted that the main components of lake sediments are alkanes, polycycloaromatic

hydrocarbons, and oxygenated compounds. Molecular weight distribution and content of organic compounds in the sediments show both natural and anthropogenic source of origin.

Key words: organic compounds, bottom sediments, IR spectrometry, gas chromatography mass spectrometry, oil hydrocarbons, alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ нахождения **ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА** в водопроводной воде г. Владивосток

Представлены результаты исследования водопроводной воды г. Владивосток. Установлено, что ионный состав воды централизованной системы водоснабжения в целом удовлетворяет гигиеническим требованиям, однако общая минерализация и жесткость находятся ниже норм физиологической полноценности для питьевых вод. Раздельное определение растворенных и взвешенных форм позволило определить преобладающие формы миграции для железа и марганца.

Введение

Оценка административных районов Приморского края по состоянию поверхностных вод на основе пофакторного анализа натуральных показателей [1] позволяет отнести территорию г. Владивосток, по совокупности факторов к неблагоприятной. На территории водохозяйственного комплекса, в состав которого входят города Владивосток, Артем, часть Шкотовского и часть Надеждинского районов, проживает около 800 тыс. человек, что составляет 40 % населения края. Однако формирующиеся здесь водные ресурсы составляют не более 2 % суммарного значения для всего края в целом. Основными источниками водоснабжения для данной территории остаются три искусственных водоема озерного типа - Артемовское, Пионерское и Богатинское водохранилища, водой которых обеспечивается 98 % населения г. Владивосток.

Основные проблемы городского водоснабжения сегодня - это высокий уровень утечек в результате плохого технического состояния разводящих сетей, высокая аварийность и несвоевременное устранение порывов, приводящих к вторичному загрязнению подаваемой питьевой воды.

Цель исследования - характеристика качества питьевой воды г. Владивосток по нескольким показателям, а также изучение особенностей распределения и форм нахождения железа и марганца в водопроводной воде.

С.Г. Юрченко*,
кандидат
географических наук,
научный сотрудник
лаборатории
геохимии,
Учреждение
Российской академии
наук Тихоокеанский
институт географии
ДВО РАН



Материалы и методы исследования

Объектом исследования является питьевая вода города из централизованных источников водоснабжения (магистральный водопровод). Исследования проводили с марта 2009 по февраль 2011 г., охватывая основные гидрологические фазы. Пробы воды отбирали в две чистые полиэтиленовые бутылки по 2 л, затем фильтровали через мембранный фильтр (0,45 мкм). Определение ионного состава вод проводили по стандартным методикам [2]. Основные катионы определяли методом атомной абсорбции на приборе «Shimadzu-6800». Содержание Fe и Mn также определяли методом ААС на приборе «Shimadzu-6800»: в растворенной форме – после предварительного концентрирования, во взвешенной форме – после кислотного разложения ($\text{HClO}_4 + \text{HF}$) твердого осадка на фильтрах. Всего было отобрано и проанализировано 15 проб исходной воды, 19 проб воды, попадающей в систему водоснабжения после водоподготовки и 58 проб питьевой воды (рис. 1).

* Адрес для корреспонденции: yurchenko@tig.dvo.ru

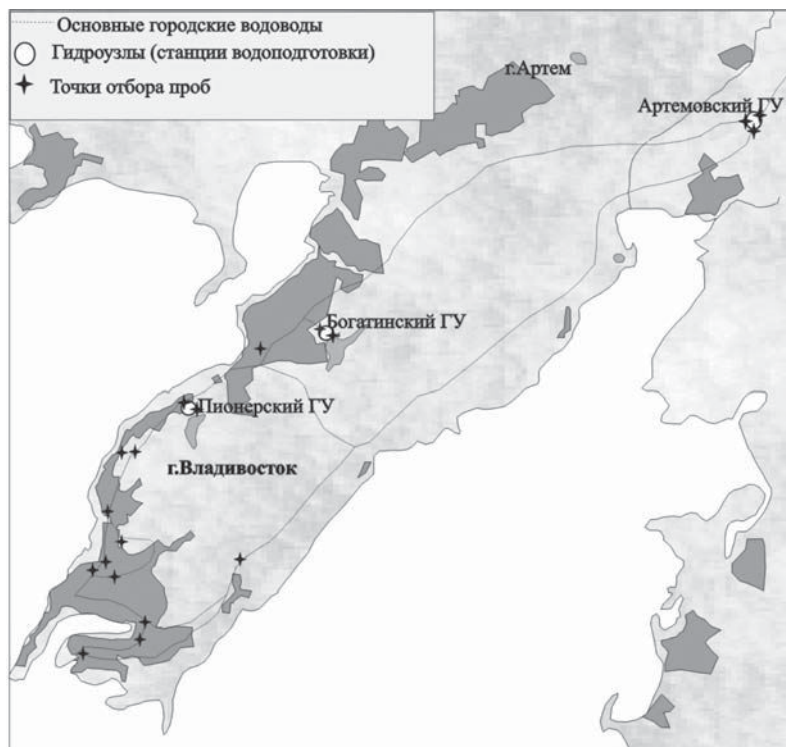


Рис.1. Схема отбора проб воды централизованной системы питьевого водоснабжения г. Владивосток.

Результаты и их обсуждение

Качество исходной воды оценивали в ходе анализа проб, отобранных на гидроузлах до начала водоподготовки. Как показывают проведенные нами исследования, исходная вода относится к водам с низкой минерализацией, гидрокарбонатного класса группы кальция [3]. Вода характеризуется низким, по сравнению с поверхностными источниками ряда других районов России [4-6], содержанием кальция, сульфатов, хлоридов и общей жесткости и соответствует уровню ультрапресного оз. Имандра [7], которое является источником водоснабжения для г. Апатиты.

Таблица 1

Основные показатели макросостава воды в процессе водоподготовки и нормы физиологической полноценности

Показатель	Вода до водоподготовки на станции	Вода после водоподготовки на станции	Вода из магистрального водопровода	Нормативы физиологической полноценности питьевой воды, в пределах [10]
Жесткость, мг-экв/дм ³	0,2-0,48	0,21-0,48	0,38-0,48	1,5-7,0
Мутность, мг/дм ³	0,28-8,68	0,12-5,60	0,22-7,89	<1,5
Ca ²⁺ , мг/дм ³	2,62-6,95	2,86-7,15	4,11-6,95	25-130
Mg ²⁺ , мг/дм ³	1,01-2,19	1,04-2,22	1,59-2,73	5-65
Σ _и , мг/дм ³	36,96-56,70	35,55-57,62	46,52-56,53	100-1000

На каждом источнике водоснабжения осуществляется система водоподготовки, после которой вода попадает в магистральный водопровод.

Наиболее полно содержание основных макроэлементов в воде централизованной системы питьевого водоснабжения представлены в [8, 9], поэтому в данной работе основное внимание уделено некоторым особенностям макросостава. По значению рН (6,5–7,3) исследуемая водопроводная вода относится к группе практически нейтральных вод и удовлетворяет гигиеническим требованиям, согласно которым рН питьевой воды не должен выходить за пределы интервала 6,5–8,5 [11]. Другие выделенные нами показатели состава воды представлены в *табл. 1*.

Как показывают результаты, вода магистрального водопровода относится к очень слабуминерализованным водам, общая минерализация не превышает 57 мг/дм³ и составляет в среднем 52 мг/дм³, что в 5-15 раз ниже минерализации питьевых вод в Архангельской и Северо-Казахстанской областях [12, 13], источниками водоснабжения которых также являются поверхностные воды. Как правило, водопроводная вода относится к классу гидрокарбонатных кальциевых вод. Среднегодовое содержание в воде кальция и магния менее 6 и 2 мг/дм³, соответственно; жесткость в течение года практически не изменяется и находится в очень узком диапазоне. Варьирование ионного состава в пределах системы магистрального водопровода незначительное. Содержание основных макроэлементов в питьевой воде определяет ее физиологическую полноценность.

Установлено, что на протяжении всего исследуемого года водопроводная вода характеризуется малой мутностью (менее 0,7 мг/дм³), за исключением паводковых периодов, когда концентрация взвеси в воде

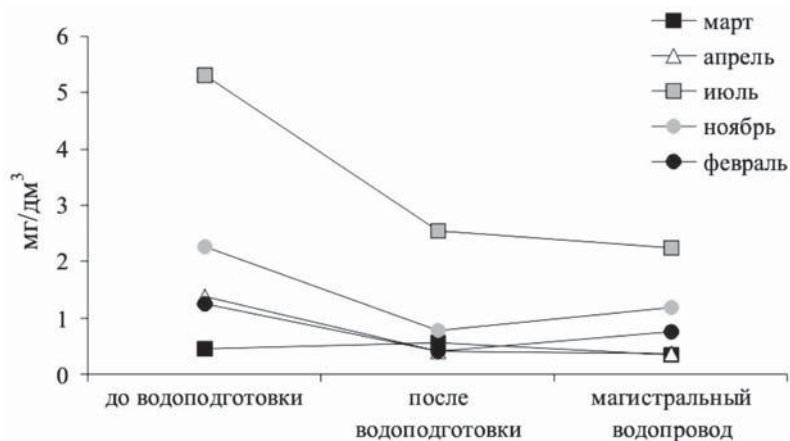


Рис.2. Сезонная динамика мутности питьевой воды в процессе водоподготовки.

магистрального водопровода увеличивалась в 2-3 раза. Такое повышение мутности объясняется тем, что в июле и ноябре 2009 г. в систему водоснабжения попали недоочищенные по количеству твердых частиц воды, что сразу отразилось на количестве взвеси в питьевой воде (рис. 2).

Железо и марганец, входящие в перечень гигиенических требований к питьевой воде и имеющих важное региональное значение, присутствуют в воде не только в виде растворенной, но и в виде взвешенной фракции. Как правило, изучение водопроводной воды сводится к анализу общего содержания этих элементов. В данной работе мы провели раздельное определение растворенных и взвешенных форм, что позволило определить преобладающие формы миграции для металлов (табл. 2).

Очистка воды от железа – непростая, хотя и наиболее распространённая, проблема во многих населенных пунктах Приморского края. Особенно это относится к центральным районам, где в качестве источников цен-

трализованного водоснабжения используют подземные воды, которые характеризуются повышенным содержанием двухвалентного железа [14]. Помимо природных условий формирования водоисточников, в питьевой воде железо может присутствовать также вследствие использования на муниципальных станциях очистки воды железосодержащих коагулянтов, которые применяют для осветления поступающей воды либо из-за коррозии водопроводных труб.

После прохождения системы водоподготовки в воде было обнаружено неоднозначное изменение содержания растворенного железа в течение года в отдельных местах сбора. Несмотря на этот факт, вода, попадающая в водораспределительную магистраль, соответствует ПДК по железу для питьевых вод [11].

При сравнительной оценке полученных результатов установлено, что в трех мониторинговых точках из двенадцати (рис. 3, т.т. 2, 6, 11) концентрация растворенного железа выше, чем в остальных. Максимальное содержание растворенного железа (1,7-1,9 ПДК) было обнаружено в колонке по улице

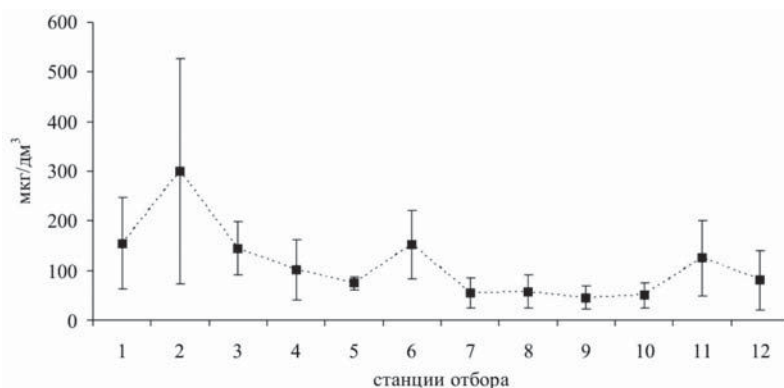


Рис.3. Изменение содержания растворенной формы железа в водопроводной воде.

Таблица 2

Изменение содержания железа и марганца в воде г. Владивосток в процессе водоподготовки

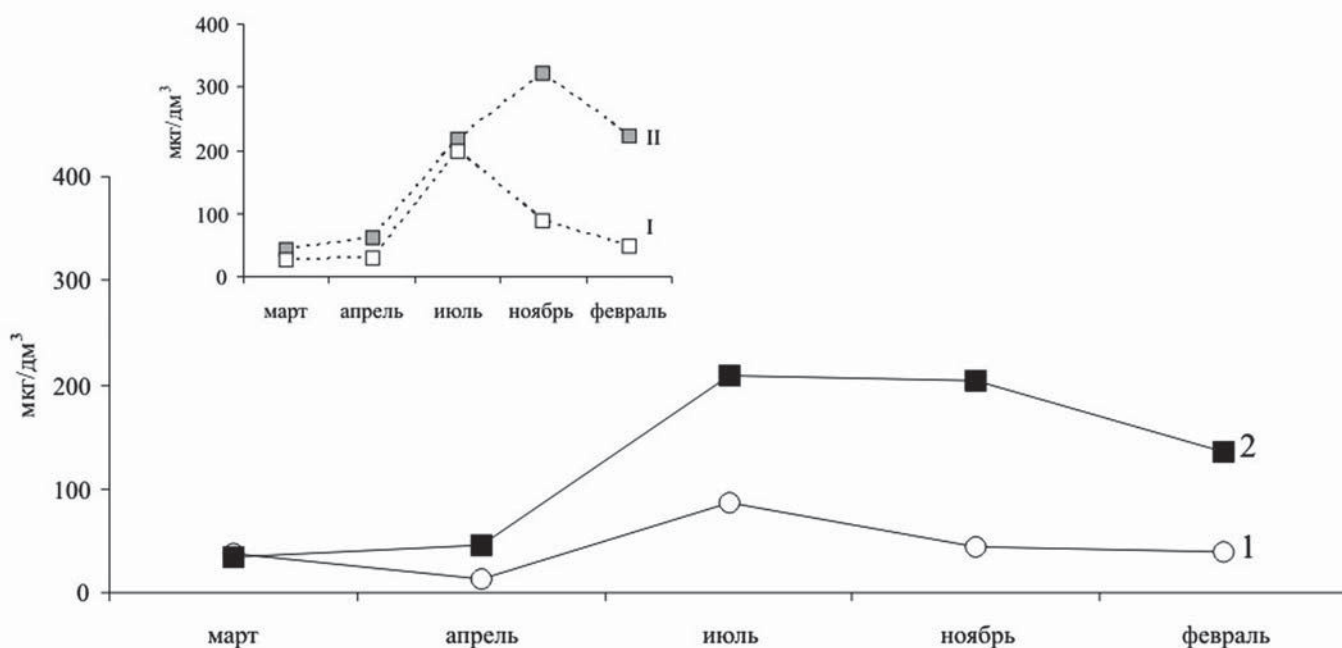
Форма элемента	Вода до водоподготовки на станции	Вода после водоподготовки на станции	Вода из магистрального водопровода
Fe			
Растворенная, мкг/дм ³	9,9-141,7	1,5-71,9	12,7-573
Взвешенная, мкг/дм ³	17,7-536,6	4,8-171,2	19,3-915,8
Количество во взвеси, %	2,7-11,3	2,5-11,8	1,1-31,1
Mn			
Растворенная, мкг/дм ³	1,06-76,25	1,94-75,61	5,99-43,36
Взвешенная, мкг/дм ³	3,23-72,4	0,21-14,24	0,29-9,99
Количество во взвеси, %	0,41-2,41	0,03-1,60	0,01-0,83

прапорщика Комарова (рис. 3, т. 2). Существенных различий по содержанию растворенного Fe в квартирных кранах не отмечается, в отличие от магистральных колонок (рис. 3, т.т. 1-6). Среднее содержание растворенного железа в питьевой воде г. Владивосток составляет 113 мкг/дм³, что в 4 раза ниже, чем его содержание в водопроводной воде г. Апатиты [7] и в 5 раз выше, чем в воде г. Хива (Узбекистан) [15].

Несмотря на достаточно низкое содержание железа во взвешенной форме в воде, попадающей в магистральный водопровод, его концентрация в водопроводной воде после прохождения по трубопроводам увеличивается в 4-5 раз (рис. 4). Полученные результаты позволяют разделить магистральный водопровод на две группы: 1 – распределительные уличные колонки, 2 – квартирные краны (рис. 4 Б). Концентрация взвешенного железа в воде квартирных кранов, в основном, не превышает 100 мкг/дм³, повышаясь в июле после продолжительных дождей до 150-250 мкг/дм³. Содержание взвешенного железа в распределительных колонках в 2-2,5 раза выше – 28-916 мкг/дм³.

При анализе полученных данных установлено, что основная доля содержания железа в питьевой воде г. Владивосток приходится на его растворенную форму – 41-86 %, в то время как в исходной воде доля содержания растворенного железа не превышает 30-40 %. В июле и ноябре доля содержания железа во взвешенной форме увеличивается до 48-92 %.

Рис. 4. Сезонная динамика содержания взвешенной формы железа в питьевой воде в процессе водоподготовки (1 – после водоподготовки, 2 – магистральный водопровод; на рис. 4 б I – квартирные краны, II – уличные колонки).



В результате длительного контакта с водопроводными трубами, подверженными в процессе эксплуатации коррозии и процессам биообращения, в питьевой воде отмечается рост содержания как растворенной, так и взвешенной формы Fe, что характерно и для других регионов России, в частности для ЕАО, Мурманской и Тверской областей [7, 16-18].

Как следует из данных табл. 2, вода магистрального водопровода характеризуется более высокими концентрациями железа во взвешенном веществе, чем вода после цикла водоподготовки.

Важная экологическая и физиологическая роль марганца, который в природных водах обычно сопутствует железу, вызывает необходимость его изучения и распределения в природных водах. В нашей стране допустимое содержание марганца в водопроводной питьевой воде – 0,1 мг/дм³ [10]. Это больше, чем в Европе, но в пять раз меньше, чем в Америке.

Как показывают проведенные нами исследования, концентрация растворенного марганца в поверхностных источниках подвержена сезонным колебаниям с минимумом летом и осенью и повышенным содержанием зимой и весной. Несмотря на то, что химический состав водоисточников формируется в одних условиях, концентрация растворенного марганца в Артемовском водохранилище, который является крупнейшим водоисточником Приморского края, в 12 раз ниже, чем в Богатинском и Пионерском водохранилищах и соответствует его содержанию в оз. Имандра [7]. Содержание растворенного Mn в воде после прохождения цикла водоподготовки изменяется незначительно по сравне-

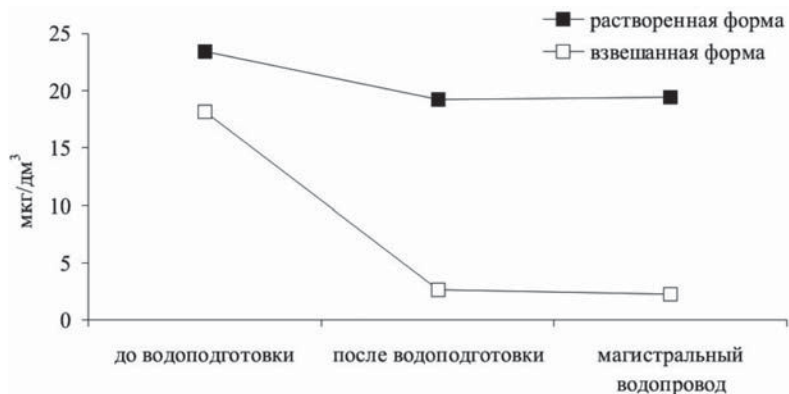


Рис. 5. Динамика содержания растворенной и взвешенной форм марганца в процессе водоподготовки.

нию с исходной водой. Если учитывать, что в городской водопровод попадает смешанная вода с трех станций водоподготовки, то в процессе транспортировки воды к потребителю средняя концентрация растворенного марганца не увеличивается (рис. 5).

После системы водоподготовки содержание взвешенного марганца в воде снижается практически в 7 раз. Концентрация этой формы Mn в питьевой воде сохраняется на уровне его присутствия в воде, поступающей в коммунальный водопровод. Существенных различий между пробами, отобранными в городском водопроводе, не отмечено - в основном, содержание взвешенного марганца не превышает 4 мкг/дм³ и лишь в 5 % отобранных проб за исследуемый период его концентрация повышалась до 7-10 мкг/дм³.

Как для растворенного, так и для взвешенного марганца сезонная изменчивость в водах Артемовского водохранилища практически отсутствует. Основным фактором, определяющим изменения концентрации Mn в поверх-

хностных водоемах, является соотношение между поверхностным и подземным стоком. Для Артемовского водохранилища влияние роли грунтовых вод в период ледостава относительно мало за счет большого размера, сглаживающего сезонные вариации.

Согласно [19] главная форма миграции соединений марганца в природных водах на территории г. Владивосток - взвешенная. Однако только в водах Артемовского водохранилища во всех отобранных пробах взвешенная форма переноса марганца является основной (50-95 % от общего содержания). В водах Богатинского и Пионерского водохранилищ преобладание доли марганца во взвеси в течение года выражено не так явно (от 5 до 87 %). В питьевой воде, поступающей к жителям города, основная доля марганца приходится на растворенную форму.

Пространственное распределение концентрации Mn во взвеси характеризуется уменьшением содержания по мере продвижения воды по магистральным трубам (табл. 2).

При сопоставлении концентрации железа и марганца во взвешенном веществе с мутностью для всех изученных вод наблюдается четкая обратно пропорциональная зависимость: с уменьшением мутности повышается удельное содержание металлов во взвешенном веществе.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что питьевая вода г. Владивосток характеризуется низким содержанием ионов Ca и Mg уже на входе в систему магистрального водопровода, что не соответ-



ствуется нормативам физиологической полноценности питьевых вод.

Особенности изменения содержания форм железа характеризуются тенденцией увеличения их концентраций в процессе продвижения воды по трубам к потребителю, что указывает на дополнительное поступление этого металла в питьевую воду, прежде всего в результате коррозии трубопроводов и жизнедеятельности железистых бактерий. Вариабельность содержания железа в пробах воды, отобранных непосредственно в водопроводных сооружениях (уличных колонках и квартирных кранах), объясняется их различным техническим состоянием.

В отличие от распределения железа по водопроводу, среднее содержание в питьевой воде растворенной и взвешенной форм марганца сохраняется на уровне его присутствия в воде после водоподготовки и значительно ниже гигиенических нормативов для питьевой воды.

Представленные сведения о формах миграции изученных металлов позволяют говорить, что для марганца в водопроводной воде характерно преобладание растворенной формы, в то время как роль растворенной формы в миграции железа является преобладающей только в период низкой мутности.

Литература

1. Москаленко С.А. Санитарное состояние водных объектов и систем водоснабжения Приморского края / С.А. Москаленко, С.А. Лозовская // Водные ресурсы. 2002. Т. 29, № 2. С. 226-234.
2. Алекин О.А. Руководство по химическому анализу вод суши / О.А. Алекин, А.Д. Семе-

Ключевые слова:

водоснабжение,
питьевая вода,
железо,
марганец

нов, Б.А. Скопинцев // Л.: Гидрометеиздат, 1973. 161 с.

3. Юрченко С.Г. Особенности химического состава водоемов питьевого назначения юга Приморья // Научные основы экологического мониторинга водохранилищ: Мат. Всерос. научно-практ. конф., Хабаровск, 2010. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2010. С. 187-191.
4. Китаев А.Б. Качество воды в источниках водоснабжения города Перми / А.Б. Китаев, Т.В. Зуева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2009. № 6. С. 49-51.
5. Нохрин Д.Ю. Химический состав и качество воды Шершнёвского водохранилища в 2001–2009 годах / Д.Ю. Нохрин, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Давыдова, Н.Ю. Арсентьева // Вестник Челябинского гос. университета. Сер. Экология. Природопользование. 2010. Вып. 4, № 8 (189). С. 67–71.
6. Кляцкая И.О. Сезонные изменения качества поверхностных вод устьевого участка Северной Двины / И.О. Кляцкая, А.Б. Гудкова, И.И. Бобун // Экология человека. 2008. № 5. С. 9-16.
7. Кудрявцева Л.П. Оценка качества питьевой воды в г. Апатиты // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, № 6. С. 735-742.
8. Юрченко С.Г. Особенности химического состава питьевых вод г. Владивостока / С.Г. Юрченко, В.М. Шулькин // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 107-112.
9. Трунова И.Е. Гигиеническая оценка качества питьевой воды во Владивостоке / И.Е. Трунова, С.В. Зарецкая // Тихоокеанский медицинский журнал. 2006. № 3. С. 64-66.
10. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде



водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. М.: Минздрав России, 2003.

11. СанПиН 2.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству питьевой воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002.

12. Унгурияну Т.Н. Качество питьевой воды в г. Новодвинске Архангельской области по данным многолетнего мониторинга / Т.Н. Унгурияну, А.В. Лыжина, В.С. Дементьевский // Экология человека. 2008. № 4. С. 6-10.

13. Белецкая Н.П. Некоторые особенности химического состава питьевых вод Северо-Казахстанской области / Н.П. Белецкая, А.В. Пузанов, И.Н. Лиходумова, С.В. Бабошкина, И.В. Горбачева, Д.Н. Балыкин // Мир науки, культуры, образования. 2009. № 2 (14). С. 13-17.

14. Ковальчук В.К. Гигиенические проблемы химического состава питьевой воды систем водоснабжения Приморского края / В.К. Ковальчук, Д.В. Маслов // Тихоокеанский медицинский журнал. 2006. № 3. С. 60-63.

15. Ниязметов М. Гигиеническая оценка качества воды в городе Хива // Гигиена и санитария. 2001. № 2. С. 30-31.

16. Бондарева Д.Г. Распределение железа в поверхностных и питьевых водах Еврейской автономной области и его отражение на здоровье населения. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2010. 23 с.



17. Моисеенко Т.И. Влияние загрязнения вод на здоровье населения индустриального региона Севера / Т.И. Моисеенко, В.В. Мегорский, Н.А. Гашкина, Л.П. Кудрявцева // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 2. С. 199-208.

18. Тулакин А.В. Региональные проблемы обеспечения гигиенической надежности питьевого водопользования / А.В. Тулакин, М.М. Сайфутдинов, Е.Ф. Горшкова, А.П. Росоловский // Гигиена и санитария. 2007. № 3. С. 27-30.

19. Юрченко С.Г. Миграция химических элементов в водных объектах с различной антропогенной нагрузкой (юг Дальнего Востока России). Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Владивосток, 2004. 22 с.



S.G. Yurchenko

IRON AND MANGANESE IN TAP WATER OF VLADIVOSTOK

A detailed study of tap water in Vladivostok region has been made. Despite the fact that the ionic composition of the water meets hygiene

requirements, the total salinity and hardness are below the standards. Separate determination of dissolved and suspended forms made possible to

determine the predominant form for iron and manganese migration.

Key words: water supply, drinking water, iron, manganese

Геохимия и санитарно-гигиеническая ТИПИЗАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, используемых В ПИТЬЕВЫХ ЦЕЛЯХ в Томской области и Ханты-Мансийском автономном округе

В результате проведенных исследований получены новые данные по химическому составу подземных вод зоны свободного водообмена на предмет их соответствия санитарно-гигиеническим требованиям. Впервые выявлены геохимические закономерности распространения в пресных подземных водах Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа набора нормируемых компонентов с учетом форм их миграции. Показано, что эти компоненты препятствуют безопасному питьевому водоснабжению населения региона. На основании полученных данных типизированы питьевые воды и показано территориальное развитие выделенных типов вод.

Введение

В последние годы бурное развитие Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа (АО) связано с разработкой и добычей полезных ископаемых, что обеспечивает приток населения, а также негативно влияет на состояние окружающей среды. Особенно остро стоит проблема обеспечения постоянно увеличивающегося населения качественной питьевой водой.

Качество поверхностных водоисточников Западной Сибири вследствие антропогенной нагрузки очень низкое, что явилось одной из главных причин широкого использования пресных подземных вод в регионе.

Однако естественные геохимические процессы изменения химического состава пресных подземных вод за длительный геологический период привели к формированию на изучаемой территории, как и на других территориях России и зарубежных стран, региональных гидрогеохимических провинций [1] с повышенным содержанием ряда нормируе-

мых элементов санитарно-гигиеническими нормами СанПиН 2.1.4.1074-01 «Вода питьевая» [2].

На территории нашей страны, согласно оценке С.Р. Крайнова, Б.Н. Рыженко и В.М. Швеца [1] широкое развитие получили гидрогеохимические провинции железо- и марганецсодержащих подземных вод, которые занимают более 70 % территории. Благодаря близким химическим свойствам железа и марганца эти провинции территориально накладываются друг на друга, формируя провинцию с одновременно повышенными относительно норм концентрациями в водах этих элементов.

Для разработки мероприятий, направленных на использование таких вод в питьевых целях, важное значение имеет не столько концентрация этих элементов, сколько их формы миграции - в виде минеральной растворимой или в форме органоминеральных комплексов.

В исследованиях ряда ученых, среди которых можно выделить работы [3-6], показано, что пресные подземные воды Западно-Сибирского региона практически повсеместно содержат железо и марганец в концентрациях, превышающих нормативные требования. Однако в них не рассматривается вопрос миграции этих элементов в водах и не дается четкой оценки качественного состояния подземных вод территории как источника питьевого водоснабжения.

В связи с этим изучение состава вод, форм миграции отдельных элементов и выявление перечня компонентов, препятствующих безопасному использованию подземных вод

Н.В. Кончакова*,

кандидат
геолого-
минералогических
наук, старший
преподаватель,
Национальный
исследовательский
Томский
политехнический
университет

* Адрес для корреспонденции: vidaykina@sibmail.com

в питьевых целях, является важной задачей, позволяющей более рационально подходить к выбору способов водоподготовки.

Краткая характеристика района исследований

Территории Томской области и Ханты-Мансийского АО располагаются в центральной части Западно-Сибирской равнины и занимают значительную площадь Российской Федерации и, в том числе Томская область – 316,9 тыс. км², Ханты-Мансийский АО – 534,8 тыс. км², на которой проживает 1034,1 тыс. человек и 1478,2 тыс. человек, соответственно [7].

Доля использования подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения в регионе составляет около 90 %; это воды верхнего гидрогеологического этажа - неоген-четвертичных и палеогеновых водоносных отложений.

Палеогеновый водоносный комплекс представлен повсеместно песчаными отложениями, сверху перекрытый глинистой толщей, служащей водупором и относительно

надежной защитой вод от антропогенного загрязнения. Воды комплекса напорные и высоконапорные. Глубина залегания палеогеновых водоносных отложений изменяется от 14 м на юго-востоке региона до 90 м на водоразделе, а мощность изменяется от 4 до 108 м, соответственно.

Отложения неоген-четвертичного водоносного комплекса несогласно залегают на палеогеновой толще. Водовмещающие породы отличаются разнообразным литологическим составом, образуя сложную смесь песков, суглинков, супесей с включением гравия, гальки, торфа, редко валунов. Мощность четвертичных отложений изменяется от 90 до 100 м. Воды горизонта чаще безнапорные.

Материалы и методы исследования

На территории Томской области и Ханты-Мансийского АО были опробованы одиночные и групповые скважины с глубин от 30 до 120 м 50 населенных пунктов, в результате чего было отобрано около 200 проб подземной воды. На рис. 1 приведена карта-схема Томской области и Ханты-Мансийского АО с нанесением точек опробования.

Непосредственно на точке опробования с целью получения концентрации быстромеющегося элемента (двухвалентного желе-

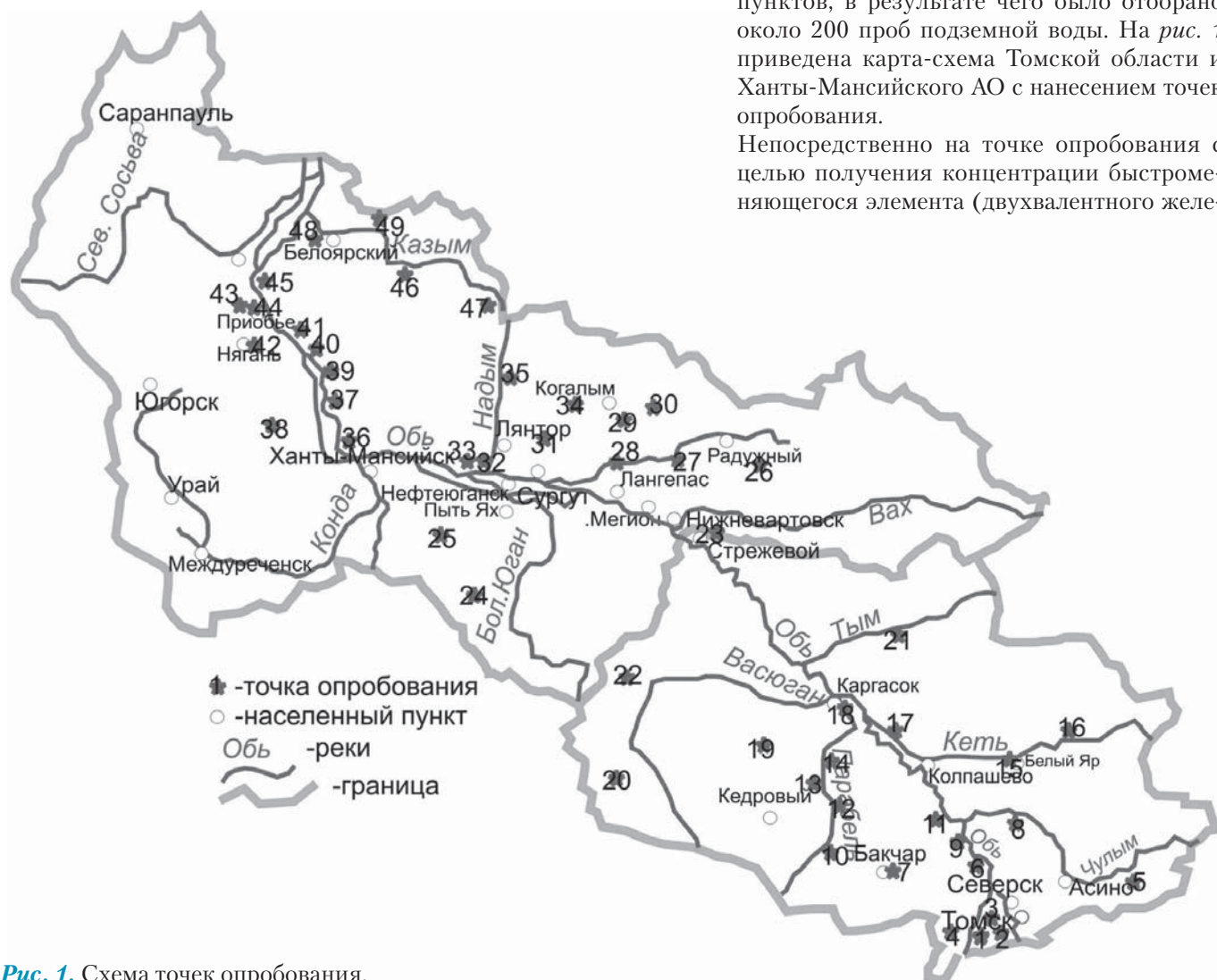


Рис. 1. Схема точек опробования.

Таблица 1

Пределы содержания химических элементов и средний состав подземных вод на территории Томской области и Ханты-Мансийского АО (ХМАО)

Компоненты, размерность	Воды Томской области		Воды ХМАО	
	Неоген-четвертичных отложений	Палеогеновых отложений	Неоген-четвертичных отложений	Палеогеновых отложений
рН	<u>6,95-8,05</u> 7,23	<u>6,25-7,45</u> 6,9	<u>6,5-7,4</u> 6,9	<u>5,4-7,2</u> 6,4
НСО ₃ ⁻ , мг/л	<u>291-773</u> 448	<u>123,0-470,0</u> 329	<u>223,0-355,0</u> 278,0	<u>40,3-320,0</u> 160,0
SO ₄ ²⁻ , мг/л	<u>0,5-2,2</u> 1,8	<u>1,4-16,7</u> 4,3	<u>0,5-2,0</u> 0,9	<u>1,7-10,8</u> 6,7
Сl ⁻ , мг/л	<u>2,3-140,0</u> 32,0	<u>3,5-95,0</u> 20,4	<u>10,0-16,0</u> 11	<u>10,0-21,0</u> 13,0
Ca ²⁺ , мг/л	<u>98,0-147,0</u> 112,0	<u>34,0-109,0</u> 60,4	<u>35,4-55,0</u> 43,5	<u>3,4-23,4</u> 14,5
Mg ²⁺ , мг/л	<u>11,0-27,9</u> 14,4	<u>4,0-27,5</u> 15,3	<u>7,0-19,0</u> 13,3	<u>1,8-15,0</u> 7,9
Минерализация, мг/л	<u>366,0-832,0</u> 578,0	<u>238,0-514,0</u> 473,3	<u>235,0-398,0</u> 325,1	<u>86,0-338,0</u> 287,0
Жесткость общая, мг-экв/л	<u>4,96-13 (1,9)</u> 5,8	<u>0,9-6,7</u> 3,45	<u>3,2-6,7</u> 2,9	<u>0,32-3,0</u> 1,3
Fe _{общ.} , мг/л	<u>0,5(1,7)-25,5(85)</u> 6,0(20)	<u>0,8(2,7)-11,4(38)</u> 4,5(15)	<u>1,9(6)-47,5 (158)</u> 7,0(23,3)	<u>0,5(1,8)-16,2(54)</u> 5,0(18)
Mn ²⁺ , мг/л	<u>0,1(1)-0,9 (9)</u> 0,52 (5)	<u>0,09-1,2 (12)</u> 0,38 (3,8)	<u>0,09-1,9 (19)</u> 0,69 (6,9)	<u>0,05-1,1 (10)</u> 0,27 (2,7)
Si ⁴⁺ , мг/л	<u>2,65-15,9 (16)</u> 8,4	<u>2,3-19,2 (1,9)</u> 14,7 (1,5)	<u>2,2-19,1 (1,9)</u> 13,9 (1,4)	<u>3,4-23,23 (2,3)</u> 16,3 (1,6)
NO ₃ ⁻ , мг/л	<u>0,2-1,1</u> 0,43	<u>0,15-0,53</u> 0,28	<u>0,1-1,2</u> 0,8	<u>0,1-0,7</u> 0,3
NO ₂ ⁻ , мг/л	<u>0,003-0,76</u> 0,3	<u>0,003-0,42</u> 0,17	<u>0,003-1,3</u> 0,35	<u>0,017-0,74</u> 0,21
Аммиак и ионы аммония, мг/л	<u>0,2-8,6 (4,3)</u> 1,2	<u>0,43-7,7 (3,9)</u> 1,0	<u>1,3-6,0 (3)</u> 1,1	<u>0,15-3,0 (1,5)</u> 1,5
Цветность, градусы	<u>0,0-175,0 (8,8)</u> 64,0 (3,2)	<u>0,0-80,0 (4)</u> 41,0 (2)	<u>0-173 (8,7)</u> 77 (3,9)	<u>0,0-100,0 (5)</u> 43,0 (2,1)
Перманганатная окисляемость, мг О/л	<u>0,7-7,2 (1,4)</u> 3,6	<u>2,88-9,5 (1,9)</u> 5,8 (1,1)	<u>2,6-13,3 (2,7)</u> 6,3 (1,3)	<u>0,9-7,2 (91,4)</u> 3,6
Число проб	52	60	56	48

Примечание: числитель - минимальное – максимальное, знаменатель - среднее, в скобках приведена степень превышения ПДК.

за) и характеристик (рН, Eh) проводился полевой химический анализ, который выполнялся при помощи полевой химической лаборатории МЛАВ-2 в соответствии с ГОСТ 24902-81 [8].

Химический анализ проб на содержание в водах 11 компонентов (гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов, кальция, магния, железа, марганца, кремния, нитратов, нитритов, аммиака и ионов аммония) и по 4 основным характеристикам (минерализации, общей

жесткости, цветности и величине перманганатной окисляемости) проводился с помощью колориметрических и титриметрических методов [9].

Исследование форм миграции железа в водах проводилось экстракционным методом в хлороформе по методике, разработанной в аккредитованной межвузовской лаборатории радиационной спектроскопии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные по составу проб подземной воды, а также сводные данные по минимальному, максимальному и среднему содержанию изучаемых компонентов и их характеристикам.

Воды неоген-четвертичного водоносного комплекса довольно широко используются сельским населением в качестве питьевой. Преобладающая минерализация этих вод в восточных и северных районах на уровне 0,15-0,2 г/л, в центральных 0,2-0,4 г/л. На юго-западе Томской области и в Бакcharском районе величина минерализации достигает 0,6-0,7 г/л. Воды гидрокарбонатно-кальциевые, околонеутральные, рН изменяется от 6,5 до 8,05.

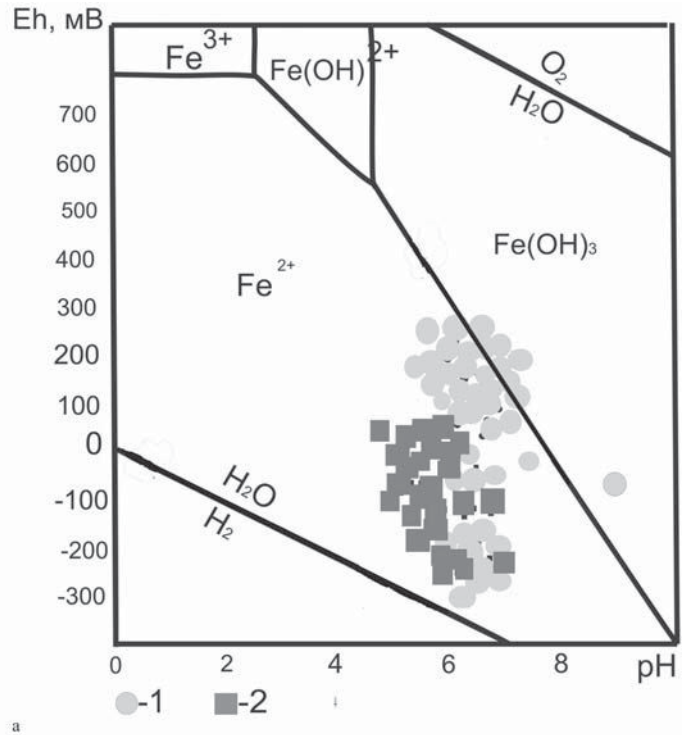
На значительной площади региона подземные воды мягкие и очень мягкие. В южных районах практически повсеместно развиты умеренно жесткие воды (жесткость выше 5,0 мг-экв/л). В Томском и Бакcharском районах доля кальция и магния резко возрастает, воды становятся жесткими в отдельных местах очень жесткими, жесткость составляет 7-13 мг-экв/л.

Содержание органических веществ оценивали по величине перманганатной окисляемости, которая в исследуемых водах изменяется в широком диапазоне от 2,6 до 10,0 мгО/л, при средней величине 6,0 мгО/л. По данным [3] органические вещества в подземных водах представлены, в основном, веществами гумусового ряда (гуминовыми и фульвокислотами). В северных районах региона эти значения достигают 13,0 мгО/л.

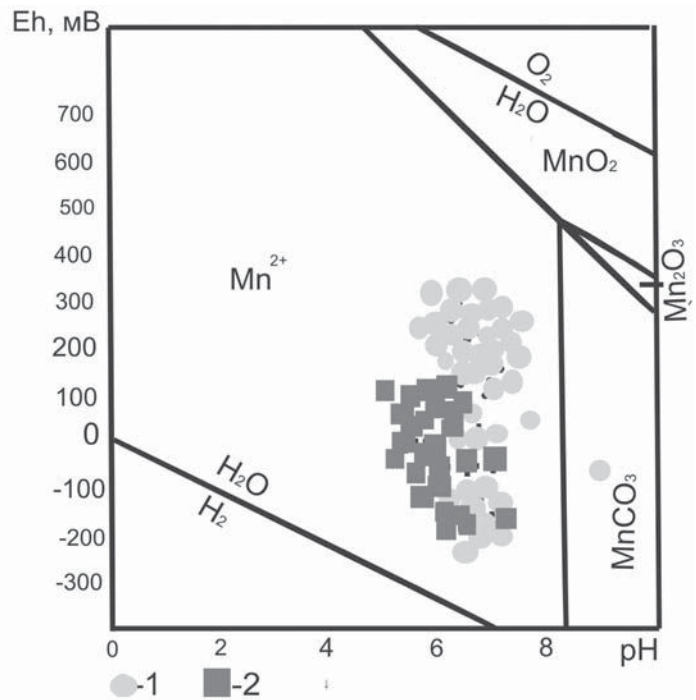
Практически все воды региона содержат железо в концентрации, превышающей ПДК, в 70 % проб она составляет 3,0-10,0 мг/л. Основными факторами, определяющими формы миграции железа в водах, являются окислительно-восстановительный потенциал (Eh), растворенное органическое вещество и в меньшей мере рН вод [1].

Из диаграммы Пурбье (Eh-рН), приведенной на рис. 2 а, следует, что в подземных водах питьевого назначения основными формами миграции железа являются:

- ♦ в отсутствии кислорода двухвалентная форма. В таких водах при контакте с кислородом происходит быстрое окисление железа до труднорастворимого гидроксида (III).
- ♦ в присутствии кислорода и органических веществ - его органоминеральная форма (точки, расположенные вблизи границы $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$). Как показано в некоторых работах [1, 10] железо, связанное в железоорганические комплексы, устойчиво к окислению в воде. Даже при высоких значе-



а



б

Рис. 2. Положение исследуемых подземных вод: 1 - неоген-четвертичных отложений; 2 - палеогеновых водоносных отложений на Eh-рН - диаграмме в системе «Fe-H₂O» (а); «Mn-H₂O» (б).

ниях рН (более 7,5-8,0) процесс окисления и разрушения таких комплексов достаточно сложный и длительный, он идет посредством гидролиза через образование смешанных комплексных соединений.

Для разработки эффективных технологий водоподготовки важно знать формы миграции железа в питьевых водах, так как от этого

существенно зависит выбор технологической схемы водоподготовки.

Формы миграции железа в водах исследуемого региона нами были изучены экстракционным методом в хлороформе [11], разработанным в лаборатории радиационной спектроскопии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Результаты по доле форм миграции железа в водах (связанного² и несвязанного¹ в комплексы с органическими веществами) представлены в *табл. 2*.

Согласно полученным данным, в водах исследуемой территории доля формы миграции железа, связанного с органическими веществами, изменяется от 15 % до 37 % и эта величина увеличивается в северном и восточном направлениях и зависит от содержания и типа органических веществ, мигрирующих в водах. Такие соединения придают воде цветность, которая достигает 175 градусов при средней величине 70 градусов.

Благодаря сходным химическим свойствам марганец, как и железо, весьма распространен в изученных водах. Встречаемость этого элемента в концентрации выше 0,1 мг/л составляет 95 %, при наиболее характерных концентрациях 0,1-0,5 мг/л, которые зарегистрированы в 58 % проб воды. Максимальная концентрация этого элемента достигает 1,9 мг/л. Марганец повсеместно мигрирует в водах в двухвалентной форме (*рис. 2 б*).

Изучение химического состава питьевых вод показало, что в них содержится кремний, который представлен в виде кремниевой кислоты, поступающей по данным [5] в воду в результате гидролиза алюмосиликатных пород. Кислотно-щелочные условия, наличие углекислоты и изменение концентраций кальция в водах (*рис. 3*) приводит к изменению его концентраций.

Таблица 2

Формы миграции железа в водах неоген-четвертичных отложений

Населенный пункт	Концентрация, мг/л Доля формы, %			Населенный пункт	Концентрация, мг/л Доля формы, %		
	Fe _{общ}	Fe, не св. с ГВ ¹	Fe, св. с ГВ ²		Fe _{общ}	Fe, не св. с ГВ ¹	Fe, св. с ГВ ²
п. Новоаганск	<u>6,50</u> 100	<u>5,25</u> 76	<u>1,25</u> 24	п. Каргасок	<u>7,50</u> 100	<u>6,15</u> 82	<u>1,35</u> 18
п. Охтеурье	<u>15,25</u> 100	<u>12,90</u> 85	<u>2,35</u> 15	п. Кожевниково	<u>2,45</u> 100	<u>1,70</u> 69	<u>0,75</u> 31
п. Ларьяк	<u>4,20</u> 100	<u>2,65</u> 63	<u>1,55</u> 37	п. Пионерный	<u>3,05</u> 100	<u>2,55</u> 84	<u>0,50</u> 16
п. Белый Яр	<u>9,55</u> 100	<u>7,75</u> 81	<u>1,80</u> 19	п. Светлогорье	<u>1,85</u> 100	<u>1,25</u> 68	<u>0,60</u> 32

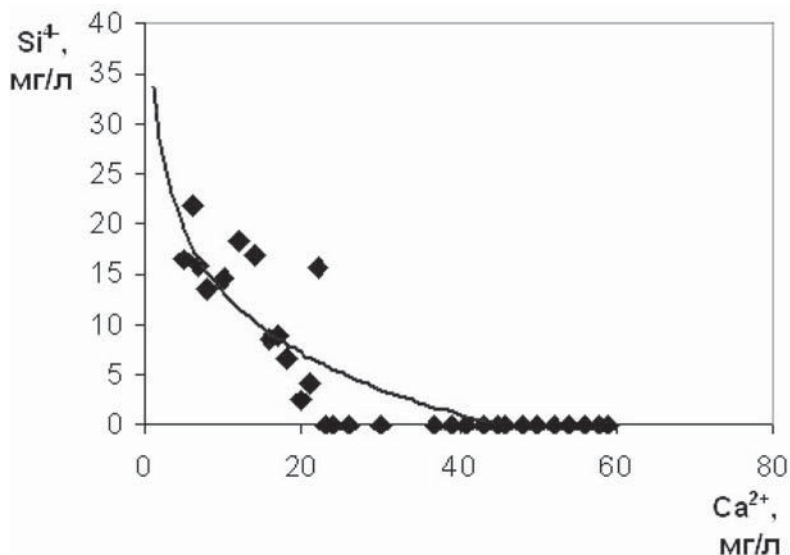


Рис. 3. Изменения концентрации кремния в зависимости от концентрации кальция в водах.

В водах неоген-четвертичных отложений концентрации кремния достигают 19 мг/л. В 67 % проб воды концентрации этого элемента выше 10 мг/л, которые увеличиваются в северном и восточном направлениях.

Около 2 % исследуемых проб воды (в основном это воды, развитые в пределах заболоченных территорий) характеризуются повышенным содержанием аммония, которое превышает ПДК в 3-4 раза, что связано с геохимическими условиями их формирования. Воды палеогеновых отложений наиболее широко используются в регионе в питьевых целях. Они характеризуются как слабокислые, нейтральные и слабощелочные, pH изменяется от 6,2 до 7,5. В них сохраняются основные закономерности в распределении минерализации и ее составляющих, характерные для вышележащего горизонта. Воды преимущественно гидрокарбонатные кальциевые. Состав отдельных проб, характер-

ных для северной части региона, является гидрокарбонатным магниевым-кальциевым, реже магниевым. В северных и восточных районах воды мягкие, в центральных и южных районах - преимущественно умеренно жесткие, хотя встречаются и мягкие.

Содержание органических веществ почти в два раза ниже, чем в водах неоген-четвертичных отложений. Среднее значение окисляемости составляет 3,6 мгО/л. Эта величина растет в северном и восточном направлениях с уменьшением минерализации воды и на заболоченных участках достигает 7,2 мгО/л. В микрокомпонентном составе вод сохраняются основные закономерности, свойственные вышележащему горизонту.

Концентрация железа в исследуемых водах достигает 16 мг/л, а в среднем составляет 4,5-5,0 мг/л и практически в 100 % изученных вод превышает ПДК. В подавляющем числе случаев в водах палеогеновых отложений железо находится в двухвалентной растворимой форме (рис. 3). Лишь в окраинной части бассейна при неглубоком залегании водоносного горизонта этот элемент встречается в связанной с гуминовыми веществами форме. Содержание в водах достигает 1,2 мг/л (в п. Приобье), при средней величине 0,3-0,4 мг/л. Он мигрирует в водах только в двухвалентной форме.

Концентрация кремния в водах палеогенового комплекса выше на 15-30 %, что связано с

более длительным взаимодействием этих вод с вмещающими породами и достигает 23 мг/л. Наиболее часто встречаемые его концентрации составляют 15-16 мг/л.

В единичных случаях (менее 1 % исследованных проб) встречается аммоний в концентрациях, превышающих ПДК в 1,5-3,0 раза.

В табл. 3 приведены данные по доле проб воды, не соответствующей ПДК, используемой сельским населением в питьевых целях на изучаемой территории.

Среди показателей, ухудшающих качество питьевых вод, практически повсеместно является железо, встречаемость которого в концентрациях выше ПДК составляет 95-100 % по изученным административным районам. Встречаемость содержания марганца выше ПДК составляет 75-100 %. Количество проб воды, несоответствующей питьевым нормам по величине окисляемости, различно. Доля этих проб увеличивается в северном и восточном направлениях, достигая в Верхнекетском, Первомайском и Белоярском районах 70-80 %. С высокими концентрациями в питьевых подземных водах железа, марганца и органических веществ связана ее цветность, значительно ухудшающая питьевые качества по органолептическому показателю вредности.

Значительное количество проб питьевой воды характеризуется вышенормативными

Таблица 3

Доля проб подземных вод, используемых сельским населением для питьевых целей, не соответствующих ПДК (СанПиН 2.1.4.1074-01) по отдельным показателям качества на изучаемой территории

Район	Число проб	Доля проб воды, %				
		$C_{Fe} > ПДК_{Fe}$	$C_{Mn} > ПДК_{Mn}$	$C_{Si} > ПДК_{Si}$	$C_{ПО} > ПДК_{ПО}$	$C_{Ж} > ПДК_{Ж}$
Томская область						
Томский	33	95	87	18	10	9
Бакчарский	12	100	76	10	35	75
Парабельский	12	100	90	93	50	0
Каргасокский	18	100	87	52	32	0
Верхнекетский	15	100	100	90	70	0
Первомайский	12	100	75	75	75	0
Всего:	102	99	85,8	56,3	45,3	14
Ханты-Мансийский автономный округ						
Октябрьский	45	100	93	95	63	0
Нижневартовский	18	100	83	83	27	0
Сургутский	39	100	88	49	23	0
Белоярский	10	100	80	95	80	0
Всего:	112	100	86	80,5	48,3	0

Примечание: ПО - перманганатная окисляемость; Ж - общая жесткость.

Таблица 4

Типизация вод изучаемого региона по набору компонентов, препятствующих безопасному питьевому водопользованию в Томской области и ХМАО

Типы вод		
I		II
$C_{Fe} > ПДК_{Fe}, C_{Mn} > ПДК_{Mn}$		$C_{Fe} > ПДК_{Fe}, C_{Mn} > ПДК_{Mn}, C_{ПО} > ПДК_{ПО}$
Подтипы		
I _Ж	I _{Si}	II _{Si}
$C_{Ж} > ПДК_{Ж}$	$C_{Si} > ПДК_{Si}$	$C_{Si} > ПДК_{Si}$

концентрациями кремния. Наиболее неблагоприятны в этом отношении воды Парабельского, Верхнекетского, Каргасокского районов Томской области и значительная часть территории Ханты-Мансийского АО, где встречаемость этого элемента в концентрации, выше допустимой, более 75 %. На территории Томской области (в Томском и Бакчарском районах) в отличие от осталь-

ной исследуемой территории использование подземных вод хозяйственно-питьевого назначения осложняется величиной общей жесткости, превышающей ПДК. Доля таких проб воды от их общего числа составляет 14 %.

На основании полученных результатов и санитарно-гигиенической оценки вод нами была проведена их типизация по набору компонентов, концентрации которых не соответствуют их ПДК. Повсеместно воды содержат в повышенных концентрациях железо и марганец, поэтому за основу типизации принята форма миграции железа, а подтипы вод определялись присутствием в водах солей жесткости и кремния (табл. 4). На рис. 4 приведена схема соответствия вод выделенным типам и подтипам.

Согласно карте-схеме, представленной на рис. 4, около 40 % занимают воды, соответствующие I типу, из них около 4 % соответствуют I_Ж типу и 3 % - I_{Si}. 60 % территории занимают воды, относящиеся ко II типу, 45 % занято водами с концентрацией кремния, превышающей ПДК.

Заключение

Воды неоген-четвертичных и палеогеновых водоносных отложений на территории Томской области и Ханты-Мансийского АО, широко используемые в хозяйственно-питьевом водоснабжении, повсеместно содержат железо и марганец в концентрациях, превышающих санитарно-



Рис. 4. Карта-схема развития вод, соответствующих выделенным типам и подтипам (по набору компонентов, препятствующих безопасному питьевому водопользованию) на территории Томской области и Ханты-Мансийского АО.

гигиенические нормы. В водах с высоким содержанием органических веществ часть железа (от 15 до 37 %) находится в связанной с ними органоминеральной форме. Это позволяет выделить на изучаемой территории два типа вод.

Для вод первого типа можно рекомендовать традиционную схему водоподготовки – аэрацию (окисление железа и марганца кислородом воздуха) с последующим отстаиванием и фильтрованием. Для вод второго типа необходимо применение специальных методов, например, сорбционных или реагентных.

Кроме того, воды исследуемого региона содержат в сверхнормативных концентрациях кремний и соли жесткости, на основании которых выделяются подтипы вод, требующих принятия дополнительных мер по снижению их концентраций.

Литература

1. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод: Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. М.: Наука, 2004. 677 с.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М. Минздрав России, 2002. 103 с.
3. Ермашова Н.А. Геохимия подземных вод зоны активного водообмена Томской области в связи с решением вопросов водоснабжения и охраны: Автореф. дис. к-та. г.-м. наук. – Томск, 1998. – 44 с.
4. Смоленцев Ю.К. Пресные подземные воды Западно-Сибирского мегабассейна

Ключевые слова:

подземные воды,
формы миграции,
предельно-
допустимые
концентрации,
типизация вод

(формирование и практическое использование): Автореф. дис. д-ра г.-м. наук. Иркутск, 1996. 50 с.

5. Шварцев С.Л. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза: В 5 т. М.: Изд-во СО РАН, 2007. Т. 2. 389 с.

6. Покровский Д.С. Качество природных питьевых вод и технологии водоподготовки в условиях юга Сибирского региона. / Д.С. Покровский, Е.М. Дутова, Г.М. Рогов.. Томск: ТГАСУ, 2006. 96 с.

7. Регионоведение / Под ред. Морозовой Т.Г. М: Банки и Биржи, ЮНИТИ, 1998. 368 с.

8. ГОСТ 24902-81. Вода хозяйственно-питьевого назначения. Общие требования к полевым методам анализа. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 5 с.

9. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М. Минздрав России, 2002. 103 с.

10. Сериков Л.В. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. Видяйкина, Ф.Х. Фриммел, Г. Метревели, М. Делай // Известия ТПУ. 2006. Т. 309. № 6. С. 27-31.

11. Пат. 2216019 РФ / Сериков Л.В., Тропина Е.А., Шиян Л.Н. Способ определения железа в воде Заявлено 06.08.2002. Опубликовано 10.11.2003. Бюл. № 31.

N.V. Konchakova

GEOCHEMISTRY AND SANITARY CLASSIFICATION OF UNDERGROUND WATERS OF TOMSK REGION AND KHANTY-MANSIJSK AUTONOMOUS AREA

The research resulted in new data on the chemical composition of underground waters in strict compliance with sanitary requirements. For the first time the geochemical patterns of distribution of fresh groundwater in the Tomsk region and Khanty-

Mansijsk Autonomous Area have been revealed. Forms of migration of standardized components set which prevents safe drinking have also been determined. Classification of drinking waters based on these data was carried out.

Key words: underground waters, forms of migration, maximum-permissible concentration, classification of waters

ВАРИАНТЫ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА

Предложено четыре схемы деминерализации сточных вод производства стекловолокна, основанные на методах ионного обмена, обратного осмоса, термического обессоливания и электродиализа. Показано, что деминерализация сточных вод электрохимическим методом экологически более целесообразна.

Введение

В связи с ростом производства все более остро встает ряд вопросов: комплексная переработка исходного сырья и промпродуктов; уменьшение расхода энергии и повышение эффективности основных процессов; улучшение экологической обстановки на предприятиях, что необходимо для соответствия международным стандартам экологического менеджмента ISO 14001. Решение таких проблем связано, прежде всего, с внедрением в производство современных и передовых технологий.

В соответствии с Федеральными законами об охране природы в промышленности предусматриваются меры по совершенствованию производства и рекуперации отходов, по созданию процессов на основе малоотходной и безотходной технологии. В общем виде эти мероприятия направлены на создание следующих схем и режимов производства:

1. комплексных схем, позволяющих максимально использовать все ингредиенты сырья и обеспечивающих соблюдение ПДК вредных веществ в отходящих потоках;
 2. схем с полным кругооборотом воды, позволяющих резко сократить потребность предприятий в свежей воде;
 3. энерго-технологических схем с утилизацией тепла реакций;
 4. технологических режимов, обеспечивающих выпуск продукции высокого качества, которую можно использовать более эффективно и более длительный срок.
- Осуществление указанных мер позволит снизить расход сырья и энергии.

Результаты и их обсуждение

Варианты схем очистки сточных вод

Проблема утилизации сульфата натрия не теряет актуальности. Имеющий незначительную коммерческую ценность сульфат натрия является конечным продуктом сотен промышленных производств. Одним из примеров является производство кремнеземных материалов. В результате производства стеклоткани образуются следующие отходы производства: отработанный раствор серной кислоты после предварительного смачивания стекловолокна; отработанный раствор серной кислоты после стадии выщелачивания; промывные воды после отмытки волокна от кислоты, продуктов реакции и замасливателя.

1) Свойства отработанного раствора серной кислоты для предварительного смачивания стекловолокна:

- Плотность $(1,5-1,25)\pm 0,05$ г/см³
- Температура не выше 293 К

2) Свойства отработанного раствора серной кислоты для выщелачивания:

- Температура 367 ± 4 К
- Массовая доля замасливателя 0,1–0,2 %
- Массовая доля Na_2SO_4 5–10 %

3) Свойства промывной воды после отмытки волокна от кислоты, продуктов реакции и замасливателя:

- Массовая доля Na_2SO_4 0,1–0,2 %
- Массовая доля H_2SO_4 до 0,05 %
- Массовая доля замасливателя 0,01–0,02 %
- Температура 323 ± 10 К

Общая производительность по сточной воде $Q=130$ м³/ч

Содержание ионов натрия $C(\text{Na}^+) = 840$ мг/л = 36,5 (мг·экв)/л

Содержание сульфат-ионов $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1750$ мг/л = 36,5 (мг·экв)/л

В настоящее время технология производства кремнеземных материалов непрерывно и интенсивно развивается, так как все большее

М.Г. Беренгартен,

кандидат химических наук, профессор, проректор, заведующий кафедрой ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств», Московский государственный университет инженерной экологии

Е.С. Гуляева*,

аспирант кафедры ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств», Московский государственный университет инженерной экологии

* Адрес для корреспонденции: egulyaeva@mail.ru

применение нити, волокна и ткани находят в промышленности и технике. Это объясняется рядом уникальных характеристик кремнеземных материалов, таких как низкая теплопроводность, высокая стойкость к тепловому удару, отличные электроизоляционные свойства при высоких температурах, возможность длительно использовать без изменения свойств при температуре 1000 °С и кратковременно при более высоких температурах (не плавятся, не испаряются при температурах до 1700 °С). Изделия из кремнеземного стекла чрезвычайно инертны к большинству химических реагентов, стойки к органическим и минеральным кислотам любых концентраций даже при повышенной температуре (за исключением плавиковой, фосфорной, соляной) и слабым щелочам, расплавленным металлам (кроме Mg, Na, Si) и сплавам. Они обладают высокой химической стойкостью к воде и пару высокого давления, способны поглощать влагу, но не расщепляются в присутствии воды, стабильны в вакууме. Такой спектр уникальных и сочетающихся друг с другом свойств делает использование кремнеземных материалов перспективным направлением развития во многих областях промышленности, техники, строительства и т.д.

В соответствии с увеличением объема выпуска продукции данного предприятия увеличивается и количество сточных вод. Однако проблема утилизации сточных вод на предприятии не решена.

В данной работе поставлена задача разработки технологических процессов очистки сточной воды от ионов натрия (сульфат натрия) и сравнение экономической и экологической оценки, что позволит выбрать рациональную технологию.

Современная унифицированная технология регенерации электролитов и очистки промывных вод должна предусматривать:

- ◆ максимально быстрое и 100 %-ное извлечение ценных компонентов;
- ◆ получение в качестве конечного продукта регенерации и очистки промывных вод концентрированных растворов извлекаемых компонентов и технической воды, пригодных для повторного использования;
- ◆ применение высокопроизводительного оборудования, отвечающего требованиям современного производства, и, прежде всего, встроенного в состав автоматизированных линий;
- ◆ включение регенерации в технологический процесс с целью создания безотходной технологии.

Нами были проанализированы некоторые способы решения этой задачи. Известно, что

для очистки промышленных сточных вод, содержащих ионы электролитов, можно применять следующие методы: метод термического обессоливания (дистилляция, выпарка), электрохимический метод (электролиз, мембранный электролиз), баромембранный метод (обратный осмос), ионный обмен. Рассмотрим каждый метод подробнее.

Требования, предъявляемые к качеству воды при ее опреснении методом обратного осмоса:

1. содержание взвешенных веществ <math><1 \text{ г/м}^3</math>,
2. содержание общего железа <math><0,1 \text{ г/м}^3</math>,
3. содержание солей жесткости <math><0,8 \text{ г/м}^3</math>,
4. ХПК менее 20 гО/м³.

Сточные воды НПО Стеклопластик не отвечают указанным требованиям, т.о. исходную воду следует подвергнуть предварительной очистке.

Принципиальная технологическая схема станции деминерализации представлена на *рис. 1*. Схема включает систему предочистки, узел деминерализации и узел получения твердой соли.

Предварительная очистка предусматривает:

- ◆ грубую очистку от грубодисперсных примесей с использованием стандартных самосмывающихся решеток;
- ◆ тонкую очистку от взвешенных и коллоидных примесей путем фильтрования стоков через песчаную загрузку в механических фильтрах. После тонкой очистки содержание в стоках взвешенных веществ не превышает 1 г/м³, общего железа – 1 г/м³;



Рис. 1. Принципиальная схема очистки сточных вод на основе метода обратного осмоса.

♦ удаление солей жесткости (умягчение) путем Н-катионирования стоков.

Качество сточной воды после указанных операций предочистки соответствует требованиям к воде, подаваемой на аппараты обратного осмоса. В качестве основного оборудования узла обратного осмоса предусмотрены аппараты, оснащенные циркуляционным контуром и использующие мембраны рулонного типа. Перед аппаратом каждой ступени для предотвращения случайно попавших в очищенную воду вторичных загрязнений установлены патронные фильтры с размером пор 5 мкм.

Для утилизации образующегося при деминерализации сточной воды концентрата используется узел получения твердой соли (рис. 2), позволяющий разделять его на конденсат и твердую соль сульфата натрия первого и второго сорта.

Узел получения твердой соли включает выпарной аппарат с выносной греющей камерой, кристаллизатор, центрифугу и два обезвоживающих аппарата кипящего слоя. Упаренный рассол после выпарного аппарата поступает в кристаллизатор, откуда суспензия попадает на центрифугу. Влажный

Ключевые слова:

ионный обмен,
обратный осмос,
термическое
обессоливание,
электролиз

осадок из нее подается на обезвоживание в первый аппарат кипящего слоя, а фугат – во второй аппарат. Продукт из первого аппарата – сульфат натрия первого сорта соответствует требованиям ГОСТ 6318-77 и может выступать как товарный продукт, а получаемый во втором аппарате сульфат натрия соответствует второму сорту и может быть использован в народном хозяйстве. Отходящие газы подвергаются сухой и мокрой очистке.

Основной особенностью обратного осмоса является практическое отсутствие расхода каких-либо химических реагентов для обработки воды (кислоты, щелочи и др.), если не считать небольших затрат для корректировки рН, ингибирования солеотложений и периодической промывки мембран.

Вариант станции деминерализации стоков на базе ионного обмена, приведенный на рис. 3, состоит из системы предочистки, Н-катионитовых фильтров первой и второй ступени, анионитовых фильтров. Обессоленная вода после ионообменных фильтров с содержанием $<0,5 \text{ г/дм}^3$ направляется в систему оборотного водоснабжения предприятия.

Катионитовые фильтры первой и второй ступени регенерируют раствором серной кислоты, анионитовые фильтры – раствором гидроксида натрия. Отработанные регенерационные растворы катионитовых фильтров первой и второй ступени и анионитовых фильтров объединяют, при необходимости нейтрализуют и полученный раствор сульфата натрия направляют на узел получения твердой соли (рис. 2).

Основными недостатками обессоливания ионным обменом является:

♦ Значительный расход реагентов на регенерацию ионитных смол. Регенерацию Н-катионитовых фильтров осуществляют серной кислотой с расходом $70 \div 75 \text{ г/гэкв.}$ Для Н-катионитных фильтров II ступени удельный расход 100 % серной кислоты – 100 г на 1 гэкв. поглощенных катионов. Расход воды на отмывку катионита – $5 \div 8 \text{ м}^3/\text{м}^3$ катионита. Регенерацию анионитовых фильтров осуществляют раствором щелочи, удельный расход 100 % NaOH – $120 \div 140 \text{ кг/м}^3$ анионита. Расход воды на отмывку – до $10 \text{ м}^3/\text{м}^3$ анионита. Фильтры первой ступени регенерируются каждые 8-10 ч, второй ступени каждые 8-10 сут.

♦ Время регенерации фильтров составляет 3-3,5 ч, поэтому требуется установка двух фильтров (один работает, другой на регенерации), что увеличивает капитальные затраты.

♦ В связи с большим количеством используемых реагентов значительные затраты на грузовые перевозки и на хранение.

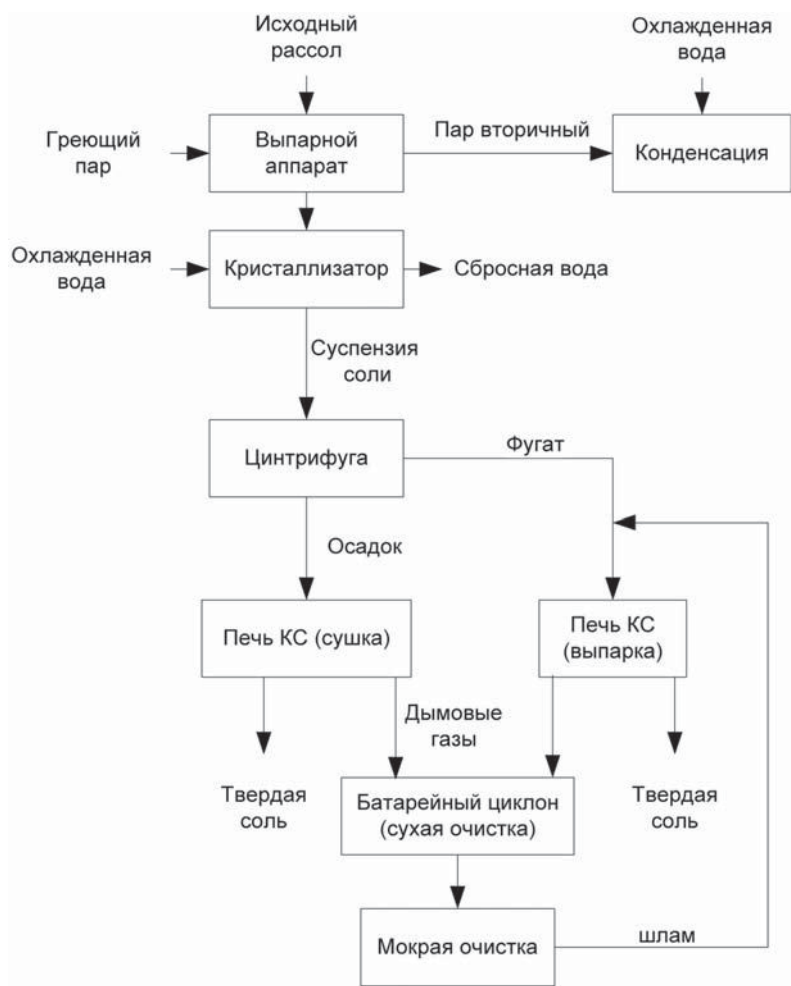


Рис. 2. Принципиальная схема получения твердой соли.



Рис. 3. Принципиальная схема очистки сточных вод на основе ионного обмена.

◆ Необходимость организации реagenтного хозяйства для приема кислот и щелочей, приготовление растворов.

◆ Значительный сброс засоленных стоков в канализацию и загрязнение окружающей среды.

Схема промышленной станции деминерализации сточных вод на базе метода термического обессоливания состоит из узлов термического обессоливания и получения твердого сульфата натрия, подобный узлу первой схемы (рис. 2). Из основных двух типов дистилляционных опреснительных установок (ДОУ): - мгновенного вскипания и с выпарными аппаратами, рекомендуется использовать для узла термического обессоливания аппарат первого типа. Рекомендуемый тип аппарата дает экономию металла на 40 %, энергзатрат на 30 %, технической воды 40 %, позволяет значительно уменьшить высоту и площадь помещений, а накипеобразование оказывает меньшее влияние на технологические показатели по сравнению с многокорпусными выпарными установками [1, 2]. При рекомендуемой степени концентрирования в ДОУ, равной десяти, работа возможна с периодической очисткой поверхностей нагрева от накипи.

Электрохимические процессы переработки сульфата натрия с получением раствора серной кислоты и гидроксида натрия можно разделить на две группы - электродиализ и электролиз. В процессе электролиза на электродах идет реакция разложения воды, а селективная мембрана служит для избирательного переноса ионов. Такой процесс

можно проводить в электролизере, имеющем два и более отсеков. В процессе электродиализа ячейка содержит ряд переменных биполярных и ионообменных мембран. При наложении электрического поля из раствора сульфата натрия ионы натрия мигрируют через катионообменную мембрану, а сульфат ионы через анионообменную мембрану, в результате получаем воду, раствор серной кислоты и раствор гидроксида натрия.

Однако эти процессы имеют существенный недостаток: эффективность процесса, измеряемая с точки зрения выхода по току по ионам соли может быть невыгодно мала, а концентрация серной кислоты и щелочи, полученной в процессе, не может быть достаточно большой, чтобы сделать продукт коммерчески приемлемым в связи с сопутствующими явлениями переноса (перенос продуктов диссоциации воды, обратная диффузия и др.). В условиях сильно концентрированных растворов эти явления становятся весьма существенными из-за значительных градиентов концентрации, развивающихся в ходе самого процесса.

Используя электродиализатор, состоящий из чередующихся катионообменных и биполярных мембран, где через нечетные секции (1, 3, 5, 7) будет прокачиваться рабочий раствор (раствор сульфата натрия), а в четных секциях (2, 4, 6) циркулирует раствор гидроксида натрия, можно существенно снизить негативное влияние сопутствующих явлений. Схема электродиализатора представлена на рис. 4.

При наложении напряжения на биполярной мембране происходит разложение воды,

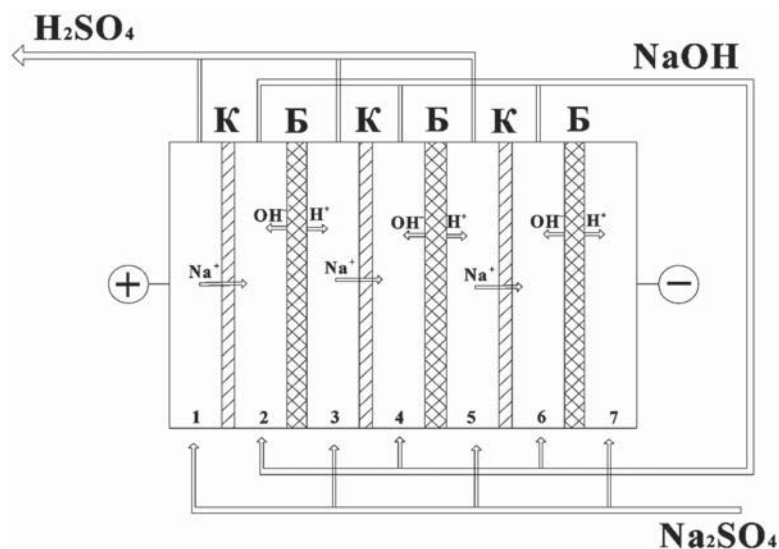


Рис. 4. Схема электродиализатора.

К – катионообменная мембрана; Б – биполярная мембрана; 1, 3, 5, 7 – секции, через которые прокачивается рабочий раствор (Na_2SO_4); 2, 4, 6 – секции циркуляции раствора щелочи (NaOH).

а ионы натрия мигрируют через катионообменную мембрану, тем самым насыщая циркуляционный раствор. Циркуляция концентрированного раствора щелочи позволяет поддерживать оптимальное значение электрического сопротивления электродиализатора, при котором плотность тока будет иметь постоянное значение в течение всего процесса. Таким образом, в соседних ячейках (по двум сторонам катионообменной мембраны) градиент концентрации ионов натрия будет незначительным, что позволит снизить влияние негативных факторов на процесс.

В электродиализаторе рабочие камеры ограничены мембранами с четырьмя сквозными каналами и рамками с двумя сквозными и двумя питающими каналами (рис. 5).

Питающие каналы имеют соединительные канавки, открытые в разные стороны относительно плоскости рамы. В данном электродиализаторе рабочие камеры ограничены мембранами МК-40 и МБ-2И (рис. 6.3). В каждую рабочую камеру помещена инертная вставка (сепаратор), позволяющая дополнительно турбулизовать поток рабочего раствора.

Такая конструкция обеспечивает равномерное распределение потока по поверхности мембраны и отсутствие перетока между каналами обессоленного и концентрированного раствора.

Электродиализатор работает в непрерывном режиме, водный раствор сульфата натрия прокачивается с постоянной линейной скоростью. Расход рециркуляционного раствора может изменяться в широких пределах, но должен быть таким, чтобы обеспечить максимальную степень насыщения.

Для электродиализного разделения и концентрирования предложены отечественные

Рис. 5. Схема компоновки электродиализатора.

I, II – потоки; 1 – корпусная рамка; 2 – ионообменная мембрана; 3 – каналы для прохода жидкости в ионообменной мембране; 4 – каналы для прохода жидкости в корпусной рамке.

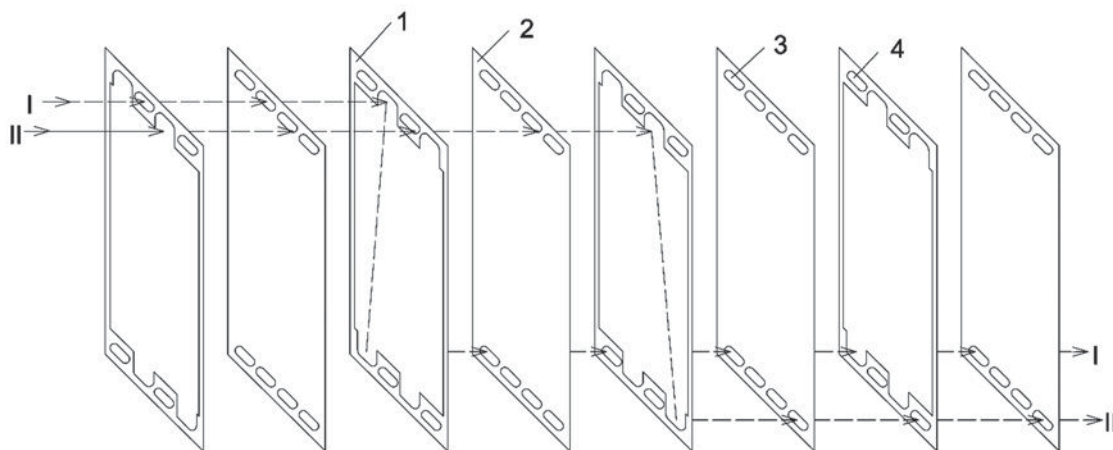


Рис. 6. Принципиальная схема очистки сточных вод на основе электрохимического разложения.

синтетические гетерогенные мембраны МК-40. Краткая характеристика основных свойств мембран представлена в табл. 1.

Хотя эти мембраны по некоторым характеристикам уступают ионообменным мембранам японского («Asahi Glass», «Tokuyama», «Asahi Chemical») или американского («American Machine&Foundry», «Ionics») производства, они значительно дешевле, обладают достаточно высокой селективностью, высокой механической прочностью, обратимостью физико-химических свойств после вынужденного высыхания при эксплуатации, а также не оказывают вредного воздействия на организм человека, что делает их вполне привлекательными для применения в промышленности.

Таблица 1

Характеристика ионообменных мембран

Мембрана	МК-40
Марка ионита	KУ-2
Функциональные группы	-SO ₃
Содержание ионита, %	65
Прочность при разрыве в набухшем состоянии, Па, не менее	1300
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	20
Изменение размеров при набухании, %, по длине по ширине	8±2 30±5
Полная обменная емкость по 0,1 н HCl (или NaOH), мг-экв/дм ³	2,6±0,3
Электрическое сопротивление в 0,6 н р-ра NaCl: поверхностное, Ом×см ² удельное, Ом×см ²	12 220
Число переноса в 0,01/0,2 н р-ра NaCl, доли, не менее	0,98
Армирующая ткань	капрон

Кроме того, мембраны характеризуются высокой стойкостью в растворах большой концентрации щелочи и кислоты, что особенно важно при обработке сточных вод предприятий химической промышленности. Исследования химической стойкости катионитовой мембраны МК-40 в растворах NaOH показали, что в 1-5 % растворах после 720 ч выдержки основные физико-химические свойства мембран практически не изменяются, а в 10-32 % растворах за тот же промежуток времени прочность на разрыв снижается на 18-20 %, но остается довольно высокой.

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема электродиализного разделения и концентрирования сульфатных стоков представлена на рис. 6.

Сточная вода поступает последовательно на фильтр грубой очистки, фильтр тонкой очистки и далее подается на электрохимическую очистку. В электродиализаторе (рис. 4) циркулирует слабый раствор щелочи. Получение крепкого щелочного раствора требует организации циркуляции по замкнутому контуру. По достижении требуемой концентрации раствора щелочи он выводится из схемы и накапливается в емкости для крепкого щелочного раствора. Раствор, обедненный ионами натрия, также выводится из схемы и повторно возвращается в цикл выщелачивания.

Способ обладает рядом преимуществ.

- ♦ Обеспечение очистки до необходимой степени чистоты (с возможностью повторного использования растворов в цикле производства).
- ♦ Снижение потребления исходного сырья за счет возврата в процесс растворов реагентов.

- ♦ Система экологически чистая и не наносит вред окружающей среде.
- ♦ За счет оборотного цикла кардинально снижены объемы сточных вод.
- ♦ Исключена стадия нейтрализации кислых стоков, что снижает расходы на закупку реагента.
- ♦ Схема позволяет провести реконструкцию существующих производств на малых площадях, обеспечить экологичность и производственную безопасность.

Сравнительный анализ методов очистки сточных вод

При сравнении различных вариантов любого технологического процесса необходимо проводить экономическую и экологическую оценку этих вариантов. В табл. 2 показан расход электроэнергии на каждый метод очистки. Расчеты энергозатрат производились по классическим методикам: обратный осмос [3, 4], ионный обмен [5], дистилляция [1, 2], электродиализ [6-8].

На сегодняшний день отсутствует нормативная база для определения экологичности технологических процессов. Однако имеется ряд разработанных методик, которые подходят для оценки экологической целесообразности способов обработки сточных вод. В работе [9] предложена методика, в которой критерием экологичности принято отношение количества сбрасываемых установкой растворенных веществ $A_{ст}$ к общему количеству таких веществ $A_{исх}$ в поступающей на установку воде. Такой «коэффициент экологичности» $K = A_{ст}/A_{исх}$ и его модификации могут служить для сравнения различных вариантов обработки воды. В табл. 2 приведен коэффициент K_M , который показывает «экологичность» собственно метода деминерализации. При расчете системы обратного осмоса учитывалась регулярная мойка мембран реагентом (лимонной кислотой). Мойка и регенерация ионообменных мембран для электродиализа может осуществляться кислотой и щелочью, получаемыми в процессе электрохимического разложения.

Таблица 2

Сравнение методов переработки сточных вод

Метод, который лежит в основе схемы	W, кВт×ч/м ³	$K_M = A_{ст}/A_{исх}$
Обратный осмос (схема включает узел получения твердой соли)	31,08	1,12
Ионный обмен	0,94	2,96
Дистилляция	825,72	1,08
Электродиализ	6,62	1

Заключение

В связи с тем, что для дистилляции необходимо фазовое превращение, расходы электроэнергии особенно велики, что делает этот метод нецелесообразным с экономической точки зрения. Обратный осмос для очистки воды приводит к значительному усложнению и удорожанию схемы, т. к. требует последующей переработки концентрата. Полученный результат расходится с данными, опубликованными в работах [10, 11] и с обычным представлением, что наиболее дорогостоящим по сравнению с методом обратного осмоса является использование электрохимического метода. Это связано с тем, что обычно сравнение методов проводится на примере обессоливания морской воды, когда полученный концентрат представляется возможным сливать. В нашем же случае полученный концентрат требуется обезводить для последующей утилизации твердой соли. Энергозатраты схемы складываются из стоимости узла предочистки, обессоливания методом обратного осмоса и получения твердой соли, что и приводит к полученному выше расхождению. Требования к охране окружающей среды выдвинули на первый план задачу разработки безреагентных методов глубокой очистки воды. Схема очистки воды с использованием ионообменных смол не удовлетворяет современным требованиям, несмотря на свойственные ей низкие энергетические затраты. Поэтому вариант схемы, в основе которой лежит электрохимическая очистка, более экологичен.

Литература

1. Слесаренко В.Н. Дистилляционные опреснительные установки. М.: Энергия, 1980. 248 с.
2. Гаубман Е.И. Выпаривание. М.: Химия, 1982. 183 с.
3. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
4. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1991. 496 с.
5. Гребенюк В.Д. Обессоливание воды ионитами. / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо М.: Химия, 1980. 256 с.
6. Пилат Б.В. Основы электродиализа. М.: Авваллон, 2004. 456 с.
7. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / С.Т. Хванг, К. Каммермейер. Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.
8. Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев: Техника, 197. 160 с.
9. Кострикина Ю.М. Об экологичности технологий водоприготовления / Ю.М. Кострикина, Е.А. Кременская, Б.С. Федосеев // Электрические станции, 1990. № 6. С. 33-36.
10. Колодин М.В. Энергозатраты на опреснение воды в технологических процессах // Водоснабжение и санитарная техника. 1984. № 8. С. 6-9.
11. Колодин М.В. Опреснительная технология: энергетика и экономика // Химия и технология воды. 1986. № 6. С. 35-43.



M.G. Berengarten, E.S. Gulyaeva

PURIFICATION OF FIBERGLASS PRODUCTION WASTEWATERS

Four schemes of demineralization wastewater fiberglass production, based on the methods of ion exchange, reverse osmosis and thermal desalination and

electrodialysis have been proposed. It is shown that demineralization wastewater by electrochemical method is the most environmentally feasible.

Key words: ion exchange, reverse osmosis, thermal desalination, electrodialysis

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД автопромышленного комплекса глинистыми материалами

Исследованы адсорбционные свойства природных глинистых руд и отходов производства красного (глиняного) кирпича по отношению к основным жидким автомобильным эксплуатационным материалам: смазочно-охлаждающим жидкостям, находящимся в эмульгированном состоянии (маслу G-5, диметилсиликонату натрия) и моющим средствам (моноалкилфениловому эфиру полиэтиленгликоля). Показана высокая эффективность их применения для очистки сточных вод автотранспортного комплекса. Установлено, что адсорбция смазочно-охлаждающей жидкости и моющего вещества протекает по принципиально различным механизмам.

Введение

Вода является одним из важнейших природных ресурсов, в сотни раз превосходящим масштабы потребления всех остальных видов сырья. Вместе с тем, в последнее время резко возросла интенсивность загрязнения гидросферы, в особенности биологически стойкими органическими соединениями, к которым, прежде всего, относятся нефтепродукты (НП), смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), моющие средства (МС). В результате только от деятельности автотранспортного комплекса в России ежегодно в водный бассейн сбрасывается более 850 млн. м³ производственных стоков, а вместе с ними около 100 тыс. т. взвешенных частиц и свыше 50 тыс. т отработанных масел и других автомобильных жидких расходных материалов [1, 2]. В Гвинейской Республике в результате разлива и через неплотности наливного парка со сточными водами попадает в водоемы ~ 9 тыс. т. жидкого топлива и > 1 тыс. т. СОЖ, которые после однократного использования без какой-либо обработки сливаются в ливневую канализацию, нанося непоправимый ущерб окружающей среде [3, 4]. Среди множества существующих методов извлечения перечисленных соединений из

промышленных стоков наиболее глубокую и экономически приемлемую очистку обеспечивает адсорбция, особенно рациональная при необходимости обработки многокомпонентных по загрязнению сточных вод. В последнее время дорогостоящие синтетические адсорбенты активно вытесняются дешевыми природными материалами, в качестве которых используют термоугли, торфы, сланцы, глины, шунгит. Последние часто уступают по своим сорбционным свойствам активным углям, ионитам и т.п., но выигрывают в доступности, механической прочности, негорючести, возможности безрегенеративного использования с последующей утилизацией в других технологиях, стоимости.

Гвинея имеет огромные запасы природного минерального сырья, среди которого выделяются бокситы и глинистые земли различного происхождения. Данные материалы являются весьма перспективными для организации адсорбционных безрегенерационных процессов очистки промышленных стоков от органических соединений. В этой связи, учитывая объемы загрязнения водного бассейна Гвинеи НП, СОЖ и МС, важность создания оборотных и замкнутых систем водоснабжения промышленных предприятий, а также потребность страны в строительных материалах, весьма актуальны разработки экономичных адсорбционных технологий очистки сточных вод от углеводородов на базе дешевого минерального сырья с последующей рекуперацией последних в производстве стройматериалов.

Таким образом, целью работы являлось обоснование возможности использования дешевого природного минерального сырья и некоторых отходов производств для извлечения СОЖ и МС из водной среды и разработка на их основе адсорбционного процесса очистки сточных вод автопромышленного комплекса Гвинейской Республики от выше-названных веществ.

С.А. Ануров*,
доктор технических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Т.В. Анурова,
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии защиты биосферы, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

* Адрес для корреспонденции: anurovs@mail.ru

Материалы и методы исследования

Учитывая практически неограниченные запасы бокситов и глинистых руд в Гвинее, последние в настоящей работе были использованы в качестве основного вида адсорбентов органических соединений из промышленных стоков. Как альтернативные типы поглотителей были тестированы мелкодисперсные твердые отходы, образующиеся при производстве красного кирпича на основе локальных глин методом спекания при 1000 °С, что позволяет рекуперацию последних и создание малоотходной технологии данного вида строительных материалов.

На первом этапе работы были изучены физико-химические и минералогические свойства данных материалов с помощью радиоспектрального, микроскопического, рентгенографического, термогравиметрического и химического методов анализа. Минералогический и химический составы исходных веществ представлены в *табл. 1* и *2*.

Характеристики пористой структуры глины, рассчитанные на основании изотерм адсорбции диоксида углерода по уравнениям Дуби-

С. Бангура,
кандидат технических наук, стажер кафедры технологии неорганических веществ, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.А. Суаре,
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ, Конакрийский университет им. Гамалея Абделя Насера

нина–Радушкевича, Кельвина и БЭТ [5-7], представлены в *табл. 3*.

Исследование очистки сточных вод от ПАВ и НП адсорбционным методом проведено на динамической установке со стационарным слоем поглотителя. Основной частью установки является термостатированная вертикальная стеклянная колонка ($d=25$ мм, $h=500$ мм), заполненная гранулами адсорбента. Перед началом каждого опыта проводили регенерацию адсорбента при температуре 200-250 °С с одновременной продувкой шихты осушенным воздухом со скоростью 50 мл/мин. Регулировку и контроль температурных режимов в адсорбере осуществляли с помощью терморегулирующего прибора РИФ, хромель-алюмелевой термопары и потенциометра КСП-4.

По истечении 2 ч регенерацию прекращали и охлаждали адсорбент до температуры опыта в атмосфере осушенного воздуха. По достижении заданной температуры подачу воздуха прекращали и в адсорбер вводили флюид с заданной концентрацией целевого компонента. Контроль концентрации органических соединений в выходящем потоке проводили через определенные отрезки времени.

Таблица 1

Минералогический состав бокситов месторождения Диан-Диан, % масс

Гиббсит	Боемит	Диаспор	Кориндон	Гематит, гематогетид	Рутил	Каолинит	Кварц	Карбонаты
68,0	8,4	1,7	1,4	20,0	2,0	0,5	1,5	0,2

Таблица 2

Химический состав исходных материалов, % масс

Материал	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	C	ппп
Боксит м. Диан-Диан	48,68	1,49	19,80	2,47	0,02	-	-	-	0,07	0,05	0,35	26,00
Глина м. Канкан	31,45	33,24	13,10	1,51	0,65	0,31	0,45	1,66	-	-	-	17,63
Бой красного кирпича	14,21	65,95	8,05	1,02	0,15	0,10	0,05	0,50	-	-	-	-

Таблица 3

Характеристики пористой структуры исходных материалов

Материал	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г				X ₀ , нм
		V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ма}	
Боксит м. Диан-Диан	85	0,188	0,040	0,038	0,110	1,5
Глина м. Канкан	70	0,122	0,032	0,034	0,056	1,1
Бой красного кирпича	80	0,120	0,020	0,025	0,075	1,5



Термостатирование колонки в экспериментах осуществляли с помощью водяной рубашки, через которую циркулировала вода, подаваемая из ультратермостата.

Адсорбционные исследования проводили на водных модельных растворах, содержащих СОЖ и неионогенное поверхностно активное вещество (НПАВ). В качестве СОЖ были выбраны одно из наиболее распространенных в Гвинее моторное масло для легкового автотранспорта марки G-5 и силиконовая техническая жидкость фирмы «Shell», содержащая до 99 % масс. диметилсиликоната натрия, имеющего формулу $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{ONa})_2$ (российский аналог ГКЖ-11). Говорить о конкретных физических свойствах масел довольно трудно, так как они представляют собой сложную смесь углеводородов и неорганических присадок. МС было представлено моноалкилфениловым эфиром полиэтиленгликоля – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_m\text{H}$ (МАФЭП). Концентрация адсорбтивов в растворах варьировалась в диапазонах от 0 до 0,5, 1,0 и 1,5 г/л, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Одной из наиболее важных характеристик, используемых для сравнительной оценки адсорбционных свойств твердых поглотителей, является изотерма адсорбции – адсорбционная емкость в зависимости от концентрации адсорбата $a=f(C_{\text{адс.}})$ при $t=\text{const}$. На практике изотермы адсорбции являются основным критерием при выборе адсорбентов для конкретных технологических процессов.

В данной части работы была изучена статика адсорбции СОЖ и НПАВ исследуемыми минеральными веществами при постоянной температуре 30 °С. Полученные экспериментальные результаты представлены на *рис. 1-3*. Анализ изотерм адсорбции различных систем позволяет сделать предварительный вывод о том, что адсорбционная емкость сорбентов определяется как природой самих адсорбентов, так и адсорбтивов. Тем не менее, поглощение СОЖ и ПАВ протекает по двум принципиально различным механизмам. Ниже рассмотрены особенности адсорбции исследуемых органических веществ минеральными материалами.

Смазочно-охлаждающие жидкости

Рис. 1.1 демонстрирует влияние исходной концентрации масла G-5 в растворе на равновесную емкость глинистых поглотителей по данному адсорбтиву. Для сравнения полученных результатов с библиографическими

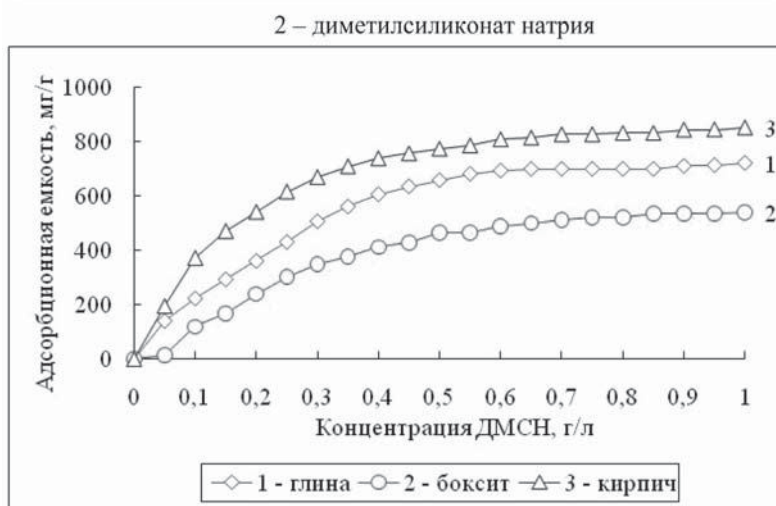
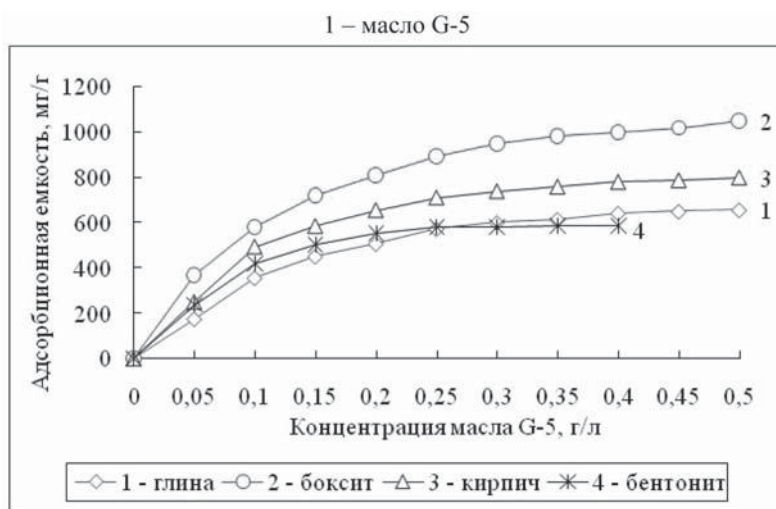


Рис. 1. Изотермы адсорбции СОЖ минеральными адсорбентами при 30 °С.

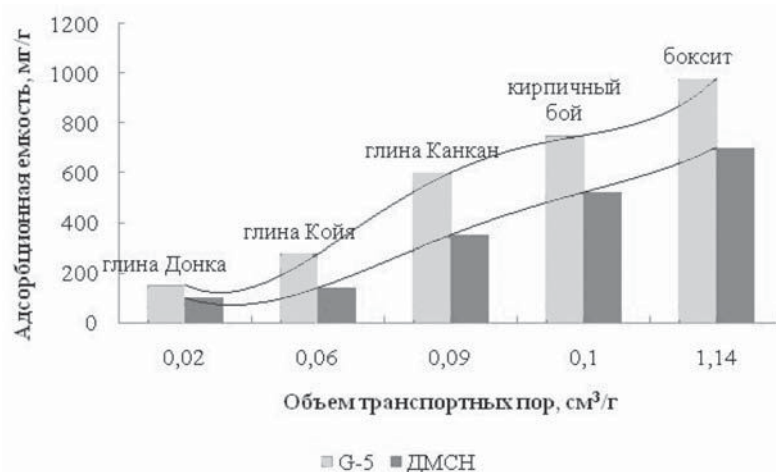


Рис. 2. Влияние объема транспортных пор на адсорбционную емкость минеральных поглотителей по СОЖ.

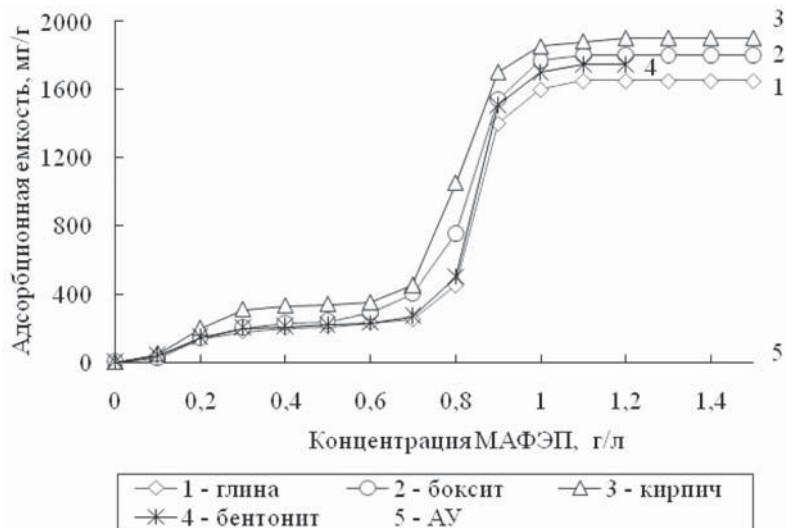


Рис. 3. Изотермы адсорбции МАФЭП при 30 °С.

данными на этом же рисунке приведена изотерма адсорбции российского масла ИГП-30, близкого по своим физико-химическим характеристикам маслу G-5, сирийским бентонитом месторождения Талхаджар [8]. Очевидно, что во всех случаях, независимо от природы адсорбента, увеличение движущей силы процесса адсорбции, обусловленное ростом начальной концентрации обрабатываемых растворов, приводит к возрастанию количества поглощаемого вещества. Сетка изотерм адсорбции адсорбтива G-5 характерна для равновесных кривых с тем отличием, что при концентрациях целевого компонента в растворе до 0,25-0,35 г/л наблюдается практически полная адсорбция масла. Равновесная концентрация адсорбтива в растворе фактически равна нулю. Это может быть объяснено, очевидно, достаточно большой прочностью связи в системах адсорбент – адсорбат.

Наибольшей активностью среди исследуемых минеральных сорбентов обладает боксит. Статическая адсорбционная емкость этого поглотителя при концентрации масла в жидкой фазе 0,3 г/л равна 950 мг/г. Менее активны при прочих равных условиях кирпичный бой и глина - 740 и 600 мг/г, соответственно, хотя их равновесные адсорбционные емкости превышают активность сирийского бентонита.

Характер изотерм адсорбции диметилсиликоната натрия (рис. 1.2) аналогичен изотермам масла G-5, а сама активность адсорбентов находится примерно в том же числовом диапазоне, что и их емкость по маслу. При этом ряд активности поглотителей по технической жидкости сохраняется таким же, как и для моторного масла. При прочих равных условиях адсорбционная емкость боксита

достигает 669 мг/г, в то время как равновесные активности кирпичного боя и глины равны, соответственно, 560 и 378 мг/г.

При анализе особенностей сорбции СОЖ обращает на себя внимание тот факт, что во всех исследуемых системах равновесные кривые в начальной области имеют крутой подъем, что свидетельствует о возможности эффективной очистки растворов с низкими концентрациями адсорбтивов.

Изотермы адсорбции масел соответствуют I типу изотерм по классификации Брунауэра, а активность глинистых поглотителей пропорциональна их текстурно-структурным характеристикам, что видно из рис. 2, демонстрирующего влияние объема транспортных пор на количество поглощенных смазочных веществ из их индивидуальных растворов с начальной концентрацией адсорбтива 0,3 г/л. Для подтверждения данного заключения нами были проведены единичные опыты по адсорбции исследуемых адсорбтивов гвинейскими глинами месторождений Койя и Донка, объем транспортных пор которых равен, соответственно, 0,06 и 0,02 см³/г [9]. Оказалось, что если зависимости $a = f(V_{\text{пер.пор}})$ в диапазоне 0,09–0,14 см³/г аппроксимируются логарифмической функцией типа $y = a \cdot \ln x + b$, где a , $b = \text{const}$ со степенью вероятности, близкой к 1 ($R^2 = 0,9998 \div 0,9863$), то при значениях $V_{\text{пер.пор}} \leq 0,09$ см³/г емкость адсорбентов по целевым компонентам резко (в 2,5-3,0 раза) снижается. Таким образом, по нашему мнению, применение минеральных поглотителей с суммарным объемом мезо- и макропор ниже 0,09–0,08 см³/г в процессах адсорбционной очистки сточных вод от СОЖ можно считать нецелесообразным.

Изотермы адсорбции СОЖ глинистыми поглотителями характерны для физического взаимодействия адсорбата с адсорбентом либо для слабой химической связи между ними. Однозначной связи между химико-минералогическим строением и адсорбционными свойствами минеральных поглотителей нами не установлено. Тем не менее, известно, что на поверхности глинистых земель имеется ряд активных центров, обуславливающих их отбеливающую и сорбционную способности [10]. Прежде всего, к таким активным центрам относятся обменные катионы, а также протонодонорные (например, гидроксильные группы при атомах кремния, поляризованные молекулы воды, координационно связанные с обменными катионами, обменные ионы водорода) и электроноакцепторные (атомы алюминия и кремния) центры. В водной среде главную роль играют обменные катионы и протоно-

донорные центры, а сильные электрофильные центры в значительной степени ослаблены взаимодействием с молекулами воды. С другой стороны, несмотря на свою неполярность, эмульсии первого рода (масло в воде) проявляют электрофоретическую подвижность и, следовательно, несут электрический заряд. Заряд возникает на частицах дисперсной фазы эмульсий в результате адсорбции ионов неорганических электролитов, которые могут присутствовать в среде в микроколичествах. Кроме того, заряд может образовываться и при адсорбции на поверхности капелек таких эмульсий гидроксильных или водородных ионов.

Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что связь молекул масел с адсорбентами обусловлена чисто физическими (дисперсионными) силами между активными центрами глинистых материалов и поляризованными молекулами СОЖ и носит неспецифический характер. Кроме того, возможно слабое специфическое взаимодействие адсорбата с адсорбентом за счет образования водородной связи между собственными протонодонорными центрами поглотителей и гидроксильными группами, покрывающими его поверхность в результате конкурентной адсорбции молекул воды.

Моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля

Рис. 3 иллюстрирует влияние исходной концентрации НПАВ в водной среде на активность исследуемых поглотителей по данному адсорбтиву. Для сравнения и анализа экспериментальных данных на рисунке представлена изотерма адсорбции этого же соединения на сирийском бентоните [8]. Анализ равновесных кривых позволяет сделать вывод о том, что поглощение МАФЭП глинистыми материалами аналогично адсорбции на непористой поверхности и не зависит от геометрических характеристик поглотителей. Во всех случаях наибольшей адсорбционной емкостью по НПАВ обладают отходы производства красного кирпича - в предельном случае (при исходном содержании адсорбтива в жидкой фазе 1,5 г/л) их активность достигает ~2000 мг/г. Тем не менее, необходимо отметить, что емкость всех исследуемых поглотителей, включая бентонит, по МС примерно одинакова.

Во всех случаях изотермы адсорбции имеют два выпуклых участка и один пологий, расположенный в области критической концентрации мицеллообразования эфира. По нашему мнению подобный ход кривых может быть объяснен тем, что на первой стадии процесса молекулы НПАВ сорбируются

Ключевые слова:

сточные воды,
адсорбция,
глинистые материалы

на поверхности адсорбентов под действием дисперсионных сил и стремятся расположиться параллельно поверхности. По мере заполнения последней адсорбтивом определяющую роль в процессе начинают играть непосредственно взаимодействия между молекулами самого МАФЭП, и гидроксильные оксиэтилированные группы вытесняются с поверхности адсорбентов алкильными цепями соседних молекул. Увеличение концентрации МС приводит к образованию на поверхности мицеллярных агрегатов, находящихся в равновесии с мицеллами в растворе, чему соответствуют горизонтальные участки на изотермах адсорбции. При дальнейшей адсорбции молекулы МАФЭП уже не проникают в глубь мицелл, а располагаются непосредственно в их периферической части, между изогнутыми оксиэтилированными цепями, образуя водородную связь с кислородными атомами эфира, т.е. происходит процесс солюбилизации адсорбтива в адсорбате, что и вызывает экспоненциальный рост изотерм адсорбции.

Сравнивая адсорбцию МАФЭП на глинистых поглотителях с его сорбцией на углеродном адсорбенте – карбонизате газового угля, являющемся полупродуктом получения активного угля по технологии Института горючих ископаемых [11], можно отметить, что емкость последнего на порядок ниже по сравнению с активностью минеральных материалов, что, по нашему мнению, связано с неполярностью и гидрофобностью углеродной поверхности. В то же время вид изотермы адсорбции системы «МАФЭП – карбонизат» аналогичен кривым, представленным на рис. 3, что является лишним доказательством справедливости вышеприведенной гипотезы о преимущественном влиянии на процесс адсорбции МС структуры обрабатываемых растворов.



Заключение

Резюмируя изложенное выше, можно отметить, что гвинейское глинистое сырье, а также отходы кирпичного производства на базе глины обладают достаточно высокой активностью по жидким расходным материалам, используемым в автопромышленном комплексе: маслу G-5, диметилсиликонату натрия, МС (моноалкилфениловому эфиру полиэтиленгликоля). Проведенными исследованиями установлено, что адсорбция СОЖ и НПАВ протекает по принципиально различным механизмам. На основании физико-химических свойств рассмотренных систем предложены гипотезы взаимодействия адсорбтивов с адсорбентами.

Все поглотители отличаются доступностью, высокими запасами, экономичностью, технологичностью в работе, что свидетельствует о целесообразности разработки адсорбционной технологии очистки сточных вод автотранспортных предприятий на базе данных материалов.

Литература

1. Фролов Ю.Н. Защита окружающей среды в автотранспортном комплексе. М.: МАДИ, 1997. 72 с.
2. Петрухин В.А. Экологические проблемы в транспортно-дорожном комплексе России. М.: Информавтотранс, 1995. 35 с.
3. Diallo A.L. Analyse des ressources techniques et humaines des principaux garages de la

ville de Conakry./ Diallo A.L., Nabe F.B., S. Bangoura // Guinée, Conakry: PNUD, 2003. 73 p.

4. Communication initiale de la Guinée à la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques: Projet PNUD / Université Gamal Abdel Nasser de Conakry. EM-PNUD-GUI/97/G33. Nabe F.B. Guinée, Conakry, 2002. 78 p.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.
6. Никитин Ю.С. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Ю.С. Никитин, Р.С. Петрова. М.: МГУ, 1990. 316 с.
7. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1949. 783 с.
8. Яхъя М.А.З. Технология очистки сточных вод от нефтепродуктов и НПАВ бентонитом месторождения «Талхаджар». Дис. ... канд. техн. наук. М., 1994. 150 с.
9. Ятгара Б. Минеральные адсорбенты из природного гвинейского сырья. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2002. 149 с.
10. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. К.: Наукова думка, 1988. 248 с.
11. Толстых Т.Ю. Углеродные адсорбенты с молекулярно-ситовыми свойствами на основе газовых углей. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. М., 1993. 23 с.

S.A. Anurov, T.V. Anurova, S. Bangura, M.A. Suare

PURIFICATION OF AUTO INDUSTRY WASTEWATERS BY CLAYEY MATERIALS ADSORPTION

Adsorption properties of natural clays and residual products of clay brick production in comparison to emulsified cooling mixtures (G-5 oil, sodium dimethylsiliconates) and detergents

(monoalkylphenyl ether and polyethyleneglycol) have been investigated. High efficiency of their usage as water treatment materials has been shown. The process of cooling mixtures and detergent

adsorption undergoes by different mechanisms.

Key words: waste water, adsorption, clay materials

МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ СТОКОВ ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ (II)

Представлен обзор литературных источников по проблемам интенсификации осаждения из сточных вод дисперсной фазы меди. Описаны широко применяемые методы разрушения устойчивых дисперсных систем традиционными реагентами и новыми соединениями. Отмечены достоинства и недостатки методов и перспективные направления их развития. Установлены закономерности агрегирования и седиментации частиц меди. Указаны причины необходимости индивидуального подхода в организации реагентного процесса.

Введение

Россия, по сравнению с другими странами, особенно с Европой, обладает огромными водными ресурсами, поэтому проблеме их сбережения долго не уделялось должного внимания. Требования природоохранных органов заключались только в регламентировании сбросов, целевое финансирование и стимулирование прогрессивных подходов в организации водоотведения не было предусмотрено [1, 2]. При этом доход, получаемый государством от использования водных ресурсов, в 20 раз ниже, чем в развитых странах [3].

В условиях, когда предприятие должно рассчитывать только на себя и свои финансовые возможности, предпочтение, как правило, отдается наиболее дешевым и не всегда достаточно эффективным методам обезвреживания, среди которых первое место занимают реагентные методы. Сейчас ситуация начинает меняться, проводится природоохранная политика по переводу водоемких производств на водосберегающие технологии [4, 5], при этом реагентные технологии очистки не заменяют, а модернизируют и продолжают применять в современных схемах очистки как первую ступень.

Процесс реагентной очистки состоит из двух стадий: перевода растворимых форм меди (II) в нерастворимые и последующего их

осаждения. Качество очистки является суммарным показателем эффективности каждой стадии. Поэтому исследования идут в двух направлениях: по увеличению глубины протекания осадительной реакции и по интенсификации процессов агрегирования и седиментации частиц дисперсной фазы образующихся коллоидных систем. Анализ литературных данных, касающихся способов химического осаждения меди (II), представлен в работе [6]. В данном обзоре отмечены закономерности извлечения из стоков мелкодисперсных соединений меди (II) наиболее широко применяемыми методами, рассмотрены научные разработки последних лет по усовершенствованию существующих очистных технологий, обозначены приоритетные направления исследований этого вопроса.

Результаты и их обсуждение

Методы, интенсифицирующие седиментацию Устойчивые дисперсные системы меди (II) разрушают физико-химическими методами [7]:

- 1) коагуляцией,
- 2) флокуляцией,
- 3) электрофлотацией,
- 4) электрокоагуляцией.

Коагуляция

Коагуляция – это процесс укрупнения частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты [8, 9]. Потеря агрегативной устойчивости системы имеет место вблизи изоэлектрической точки, когда над электростатическим барьером отталкивания преобладают межмолекулярные силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Чтобы вызвать коагуляцию, необходимо снизить величину ξ -потенциала до критического значения, близкого к нулю. Поэтому в качестве коагу-

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

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

* Адрес для корреспонденции: lkael@yandex.ru

лянтов используют поливалентные ионы с зарядом, противоположным знаку заряда частицы, чаще всего это соли алюминия и железа. Например, отрицательно заряженные частицы CuS коагулируют катионами этих металлов, частицы $\text{Cu}(\text{OH})_2$, имеющие положительный заряд – SO_4^{2-} -ионами.

Установлено [10], что оптимальный интервал рН среды, обеспечивающий максимальный перевод соединений меди в фазу гидроксида с поверхностным зарядом, близким к изоэлектрической точке, составляет 8,0-9,5. При дальнейшем понижении концентрации ионов водорода в растворе происходит перезарядка частиц, начинают преобладать отрицательно заряженные гидроксокомплексы меди (II).

Эффективность использования коагулянтов зависит от многих факторов, лимитирующим из которых является их химический состав. Исследования показали [11], что наиболее распространенные алюмо- и железосодержащие реагенты можно расположить в ряд по возрастанию скорости и степени очистки воды от неорганических примесей: $\text{Fe}(\text{OH})_2 < \text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} < \text{FeCl}_3 < \text{AlCl}_3 \approx \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeSO}_4$.

Свойства $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, занявшего в ряду только четвертую позицию, определяются условиями синтеза, которыми можно управлять и повышать эффективность коагуляции. В работах [12-14] табулированы и графически представлены зависимости температуры замерзания, плотности, вязкости и величины рН растворов гидроксохлоридов алюминия от их основности и степени полимеризации. Феррон-методом обнаружено, что в растворах $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ гидроксокомплексы металла на 95,7 % представлены мономерами, в $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – на 50 %, в $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ – менее чем на 30 %. Во всех растворах с ростом рН доля полимеров возрастает. Так как реакция алюминия с соляной кислотой проходит в несколько стадий,

Л.Н. Маскаева,
доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химико-технологического факультета, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

подбирая соотношение $\text{Al}:\text{Cl}$, можно получать соли необходимого состава. В качестве сырья пригодны шлаки литейного производства и алюминиевая стружка.

Согласно представлениям о токсичности, включающим отдаленные последствия [15, 16], существенным недостатком коагуляционной обработки является остаточное содержание в воде железа и алюминия [17]. Кроме того, алюминиевые коагулянты имеют узкий рабочий диапазон рН, например, сульфат алюминия – 5,0-7,5, алюминат натрия – 9,3-9,8, и неэффективны при температуре воды ниже 11 °С. Область действия солей железа, как коагулянтов, значительно шире, но они проявляют сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры. Перспективным направлением в решении обозначенных проблем является синтез смешанных коагулянтов.

Алюможелезный коагулянт, получаемый при совместной варке плава сульфата алюминия и соли железа (III) с последующей кристаллизацией [18], имеет улучшенный состав $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{FeCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x=0,25-0,35$, $y=20-30$. В частности, массовая доля алюминия при пересчете на Al_2O_3 равна 13,2%. Это почти в 2,3 раза меньше, чем у коагулянта торговой марки «Аква-аурат™ 30». Качественные показатели воды, очищенной алюможелезным коагулянтом, сульфатом алюминия и «Аква-аурат™ 30», примерно одинаковы, извлечение меди достигает более 90 %. Исключение составляет величина рН, которую снижает сульфат алюминия, увеличивая коррозионную активность воды.

Одновременное применение солей обоих металлов повышает эффективность очистки, но делает ее более дорогостоящей, в связи с этим ведутся работы по получению коагулянтов из отходов производства.

Электрохимический способ синтеза железо-алюминиевого коагулянта из шламов и растворов травления [19, 20] позволяет утилизировать постоянно накапливающиеся железосодержащие отходы и получать образцы, не уступающие по физико-химическим характеристикам коагулянту «Аква-аурат™ 10». Синтезированный продукт – полигетероядерное соединение двух- и трехвалентного железа и алюминия, содержание последнего составляет 1,2 %, тогда как в «Аква-аурат™ 10» – 5,3 %, что минимизирует пропуск алюминия в очищенную воду при равной степени очистки от взвешенных частиц.

Флокуляция

Флокулянты представляют собой высокомолекулярные соединения, интенсифицирую-



щие агрегацию и осаждение взвешенных частиц за счет адсорбции на их поверхности и образования между ними полимерных мостиков [8, 9]. Применяют флокулянты, как правило, в дополнение к коагулянтам, что снижает расход последних, расширяет оптимальную область коагуляции по pH и температуре, повышает плотность и прочность образующихся агрегатов. Флокулянты классифицируют по природе (органические и неорганические), происхождению (природные и синтетические) и свойствам (анионные, катионные и неионогенные).

Среди синтетических флокулянтов наибольшее распространение в нашей стране получил полиакриламид (ПАА) $[-CH_2-CH-CONH_2]_n$. В обзорах [21, 22] приводятся основные закономерности очистки природных и сточных вод ПАА и его производными в присутствии и без коагулянтов. Отмечено, что не существует четкого алгоритма оптимизации процесса, так как он зависит от множества факторов. К ним относятся характеристики флокулянта и коагулянта (химический состав, концентрация, конформация макромолекул флокулянта), технологические параметры (способ и момент дозирования, эффективность перемешивания, продолжительность смешения и др.), а также качество исходной воды (химический и дисперсионный состав, pH и температура).

Для интенсификации флокулообразования авторы [23] предлагают после обработки стоков известковым молоком до pH 7,0-8,5 использовать смесь анионного и катионного ПАА с молекулярной массой не менее 107 в объемном соотношении (3-2):1. Присутствие осадка, полученного в предыдущем цикле очистки, в объемном соотношении к воде (0,5-1):10 экономит флокулянт. Осадок в больших количествах не влияет на агрегацию частиц, но приводит к дополнительным энергетическим затратам.

Хитин, содержащийся в наружном скелете зоопланктона и клеточных стенках низших грибов, используют для получения хитозана – полисахарида с широкой областью применения, включая водоочистку.

При карбоксиэтилировании хитозана до степеней замещения 0,7-1,6 образуются его растворимые производные, ведение процесса в геле [24] занимает меньше времени и сокращает расходы реагентов и тепловой энергии. N-2-карбоксиэтилхитозаны, синтезированные в геле путем обработки хитозана акриловой кислотой [25], находятся в растворе в виде нейтральных молекул при pH 3,55-6,30. В щелочной среде (pH > 7,5) соединения, переходя в анионную форму, снижают положительный заряд частиц гидроксидов метал-



лов и адсорбируются на частицах с ζ -потенциалом от +10 до -15 мВ. Такой механизм флокуляции подтверждается зависимостью эффективности очистки от устойчивости гидроксокомплексов металлов: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Оценка влияния состава N-2-карбоксиэтилхитозанов на процесс показала, что оптимальная степень замещения составляет 0,7-1,0.

Продуктом реакции хитозана с тиоуксусной кислотой является тиацетилхитозан. Это высокомолекулярное соединение, имеющее в своем составе amino- и тиольную группу [26], что позволяет ему одновременно выступать в растворе осадителем и флокулянт. Ионы меди окисляют серу тиольной группы, в результате образуется нерастворимый полимер. С увеличением pH раствора возрастает степень диссоциации тиольных групп и, соответственно, глубина осадительной реакции. Медь связывает аминокислотные группы в комплекс, причем в координационной сфере одного иона меди могут находиться аминокислотные группы разных молекул тиацетилхитозана, что приводит к их укрупнению. Дисперсные частицы, как медьсодержащие, так и другой природы, содержащиеся в стоках, адсорбируются на своей поверхности растворимые формы меди и инициируют процессы агрегирования, повышая степень очистки. Подобное взаимодействие тяжелых металлов, в том числе меди, с гумусовыми веществами, отмечено в [27]. Авторы рассматривают ионы металлов как коагуляторы, снижающие заряд гумусовых частиц до нуля, что приводит к соосаждению.

Возможность сочетания нужных свойств нескольких классов соединений в одном полимере путем привития к его скелету разных функциональных групп активно изучается. Дитиокарбонат полиэтиленimina был получен при действии сероуглерода на исходный полимер в присутствии гидроксида натрия в молярном соотношении 2:1:3 [28]. Синтезированное соединение вступает в реакции с медью аналогично тиацетили-

тозану. Подбор оптимальной дозы и учет ζ -потенциала его частиц, знак которого меняется с плюса на минус при переходе через изоэлектрическую точку, зафиксированную в растворах с рН 3, позволяет извлечь металл на 95 %.

Электрофлотация

Электрофлотация – метод извлечения взвешенных частиц из стоков пузырьками газа, образующегося при электролизе воды (на аноде – кислорода, на катоде – водорода). Слипание пузырьков с частицами загрязнений обусловлено уменьшением поверхностной энергии на границе раздела фаз «жидкость-газ». Образующиеся агрегаты имеют плотность, меньшую, чем у воды, поэтому всплывают на поверхность. Степень очистки достигает максимума при оптимальном для данной дисперсной системы газонасыщении, которое задается величиной тока на электродах. Большая токовая нагрузка приводит к турбулизации раствора и разрушению пенного слоя, малая – не обеспечивает необходимого газонасыщения. Растворимые электроды повышают эффективность флотации. В момент отрыва от электрода пузырек водорода заряжен отрицательно, а кислорода – положительно. Если пузырьки и частицы загрязнений имеют разные по знаку заряды, формирование флотокомплексов протекает более эффективно [29]. Но вероятность существования заряженных пузырьков зависит от рН среды. Скорее всего, в кислых растворах вследствие нейтрализации будет не заряжен пузырек водорода, а в щелочных – кислорода.

Экспериментальным подтверждением этого является низкая флотоактивность фосфата, карбоната и сульфида меди, имеющих, в отличие от гидроксида, отрицательный ζ -потенциал при рН больше 7 [30, 31]. Высокую степень извлечения меди в виде гидроксида (96 %) авторы объясняют и рядом других факторов. Определено, что наиболее вероятный радиус частиц увеличивается в ряду $\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$, следовательно, падает агрегативная устойчивость систем. Минимальный радиус $\text{Cu}(\text{OH})_2$ составляет 2-4 мкм, максимальный – 20-100 мкм, тогда как для CuS эти величины равны 0,3-0,4 и 8-12 мкм, соответственно. Оптимальный диапазон плотности тока для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 0,2-0,25 А/л, для других труднорастворимых соединений меди он более узкий. Последовательный перевод металла сначала в гидроксид при рН 9-10, затем в менее растворимый гидроксифосфат повышает степень очистки до 99,9 %, массовое соотношение иона меди к ортофосфат-иону,

Ключевые слова:

седиментация,
коагуляция,
флокуляция,
медь (III),
очистка стоков

вводимому в виде Na_3PO_4 , должно составлять 1:(0,5-1,0).

Флотоактивность дисперсной фазы определяется не только ее природой, но и составом дисперсионной среды, а стоки, как правило, являются многокомпонентными. Установлено [32], что флокулянты, особенно неионогенного типа, интенсифицируют электрофлотацию и расширяют область оптимальных значений плотностей тока. Наибольший эффект получен при соотношении флокулянта к дисперсной фазе меди 1:100. Растворы электролитов, наоборот, понижают степень извлечения металла в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4$. Наличие масла ухудшает кинетику начальной стадии процесса. В присутствии анионного ПАВ извлечение фосфата меди повышается на 10 %, а гидроксида остается неизменным при концентрации ПАВ до 50 мг/л. При больших количествах ПАВ качество очистки от $\text{Cu}(\text{OH})_2$ падает, чего можно избежать, повысив токовую нагрузку на электродах.

Заключение

Анализ литературных данных показал, что электрокоагуляцию после химического осаждения используют редко. Чаще метод применяют как самостоятельный, поэтому в данной работе он не рассматривается.

Электрофлотация требует дополнительных капитальных затрат на оборудование и текущих – на электроэнергию, в связи с этим целью большинства разработок является энергосбережение – одно из приоритетных направлений государственной политики в области инноваций. Но пока широкого распространения методы коагуляции и флокуляции не получили.

Детальное изучение традиционно используемых реагентов: ПАА, сульфат и оксихлориды алюминия, выявило основные причины низкой эффективности функционирующих осадительных станций. Во многих работах не уделяется должного внимания влиянию природы дисперсной фазы на процесс хлопьеобразования, хотя авторы [21, 22, 25] отмечают важность этого фактора. За критерии качества очистки принимают, как правило, показатели цветности и мутности воды. К медьсодержащим стокам такой подход не приемлем, так как медь окрашивает воду и снижает ее прозрачность при концентрациях выше 0,5 и 1 мг/л, соответственно [29], а ПДК меди для рыбохозяйственных водоемов составляет 0,001 мг/л [33], что на три поряд-

ка меньше. Необходимы глубокие исследования, одной из многообещающих тем которых является синтез доступных реагентов, выступающих одновременно осадителями и флокулянтами. Производство соединений, обладающих такими свойствами [25, 26, 28], из-за их высокой стоимости не может быть поточным.

Следует отметить, что все рассмотренные методы в той или иной степени увеличивают общее солесодержание стоков, которое и так возрастает при использовании осадителей. Это ограничивает возврат воды в технологический цикл, либо создает дополнительную нагрузку на обессоливающее оборудование на стадии доочистки. Отказаться полностью от реагентных технологий нельзя [6], так как они относятся к низкой ценовой категории и незаменимы при обработке концентрированных стоков. Поэтому применение, организация и аппаратурное оформление реагентного процесса – решение, индивидуальное для каждого предприятия.

Литература

1. Аксенов В.И. Организационные проблемы водного хозяйства металлургических предприятий / В.И. Аксенов, О.А. Архипова, И.А. Сидорова, И.И. Ничкова // Сталь. 2005. № 8. С. 96-98.
2. Аксенов В.И. Водное хозяйство промышленных предприятий в XXI веке. Куда идем? // Тез. докл. междунар. Симпозиума «Чистая вода России – 2005», Екатеринбург: РосНИИВХ. 2005. С. 151-152.
3. Румянцев И.С. Водное хозяйство в России – сегодня и в перспективе // Гидросооружения. 2009. № 3. С. 32-43.
4. Водная стратегия Российской Федерации на период до 2020 года. Утв. распоряжением Правительства РФ № 1235-р от 27.08.2009.
5. Постановление Правительства Российской Федерации от 22.12.2010. № 1092 «О федеральной целевой программе «Чистая вода» на 2011-2017 годы».
6. Иканина Е.В. Реагентные методы очистки стоков от меди (II) / Е.В. Иканина, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Вода: химия и экология. 2011. № 9. С. 39-47.
7. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торошечников. М.: Химия, 1989. 512 с.
8. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. Л.: Химия, 1987. 208 с.
9. Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетманцев, И.А. Нечаев, Л.В. Ганду-



рина. М.: Изд-во Ассоциации строительных ВУЗов, 2008. 272 с.

10. Шидловская И.П. Определение оптимальных условий осаждения гидроксидов металлов-примесей при очистке сточных вод / И.П. Шидловская, Г.И. Мальцев, С.С. Набойченко // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2005. № 6. С. 14-16.
11. Линников О.Д. Сравнение коагулирующей активности алюмо- и железосодержащих реагентов / О.Д. Линников, И.В. Родина, В.И. Аксенов, В.А. Никулин, С.С. Пещура // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. № 12. С. 38-41.
12. Тужилин А.С. Изучение кинетики взаимодействия металлического алюминия с соляной кислотой / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сулова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2003. № 3. С. 19-23.
13. Тужилин А.С. Синтез и исследование различных форм гидроксохлорида алюминия, полученного из алюминийсодержащих отходов / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сулова // Химическая технология. 2006. № 9. С. 2-6.
14. Тужилин А.С. Физико-химические свойства гидроксохлоридов алюминия различной основности / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сулова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2007. № 2. С. 18-23.
15. Краткая медицинская энциклопедия: В 3-х т. АМИ СССР / Под ред. Б.В. Петровского. 2-е изд. М.: Советская энциклопедия, 1989. Т. 2. 608 с.
16. Общая токсикология / Под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова. М.: Медицина, 2002. 608 с.
17. Соломенцева И.В. Проблемы остаточного алюминия в очищенной воде / И.В. Соломенцева, Л.А. Величанская, Н.Г. Герасименко // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 6. С. 517-534.
18. Потанина В.А. Эффективность применения алюможелезного коагулянта для очистки сточных вод / В.А. Потанина, А.А. Хачатуров, Л.И. Тонков // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 3. С. 36-39.
19. Сорокина И.Д. Синтез и оценка эффективности использования железоалюминиевого коагулянта для очистки воды / И.Д. Сорокина, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 4. С. 146-158.
20. Сорокина И.Д. Железоалюминиевый коагулянт для очистки воды / И.Д. Сорокина, А.Ф. Дресвянников // Экология и промышленность России. 2010. № 5. С. 48-51.
21. Куренков В.Ф. Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки / В.Ф. Куренков, Н.-Г. Hartan, Ф.И. Лобанов

// Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. №. 11. С. 31-40.

22. Куренков В.Ф. Интенсификация водоочистки полиакриламидными флокулянтами / В.Ф. Куренков, Н.-Г. Hartan, Ф.И. Лобанов // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 5. С. 28-49.

23. Пат. 2386592 РФ / Шамуков С.И., Чистяков В.Н., Жариков Л.К., Тихонова Г.Г., Гришин В.П., Гибадуллин З.Р., Александрова Н.Н. Способ очистки кислых маломутных шахтных и подотвальных вод. Заяв. 19.05.2008; опубл. 20.04.2010. Бюл. № 15. Приоритет 27.11.2009.

24. Пестов А.В. Синтез в геле – новый метод получения карбоксиэтилхитозана / А.В. Пестов, Н.А. Журавлев, Ю.Г. Ятлук // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1184-1190.

25. Bratskaya S.Yu. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans / S.Yu. Bratskaya, A.V. Pestov, Yu.G. Yatluk, V.A. Avramenko // Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. 2009. V. 339. P. 140-144.

26. Qing Chang. Removal of Cu^{2+} and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan / Qing Chang, Min Zhang, Jinxi Wang // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 169. P. 621-625.

27. Nidal Hilala. Effects of heavy metals and polyelectrolytes in humic substance coagulation under saline conditions / Nidal Hilala, Mohammed Al-Abria, Antonio Moranb, Hilal Al-Hinaic // Desalination. 2008. V. 220. P. 85-95.

28. Qing Chang. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals / Qing Chang, Gang Wang // Chemical Engineering Science. 2007. V. 62. P. 4636-4643.

29. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 1998. 302 с.

30. Колесников В.А. Роль среды и природы дисперсной фазы в электрофлотационном процессе извлечения соединений меди из водных растворов / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Е.А. Кузнецова // Химическая технология. 2008. Т. 9. № 6. С. 280-286.

31. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин, С.О. Вараксин, П.Н. Кисиленко, Г.А. Кокарев // Под ред. В.А. Колесникова. М.: Химия, 2007. 303 с.

32. Колесников В.А. Электрофлотационная очистка сточных вод от ионов меди и никеля в присутствии поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов / В.А. Колесников, О.И. Воробьева, Ю.И. Капустин // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 8. С. 505-510.

33. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 № 20. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».



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

OPTIMIZATION METHODS FOR COPPER (II) IMPURITIES SEDIMENTATION

An overview of copper (II) impurities sedimentation in waste waters has been presented. Commonly used methods for destruction of stable dispersed systems by traditional chemicals and new substances have been described.

Weak and strong points of listed methods were outlined, and future direction of investigations have been proposed. Some aggregation and sedimentation regularities of copper particles were established. The necessity of individual approach in

the reagent process organization has been shown.

Key words: sedimentation, coagulation, flocculation, copper (II), wastewater treatment



МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ малых и средних рек ЛЕСОСТЕПНОГО ЗАВОЛЖЬЯ ПО ЗООПЛАНКТОНУ

По материалам изучения в 2005-2007 гг. зоопланктона 29 рек на территории лесостепной зоны Заволжья (в пределах Республики Татарстан) показано, что преобладают виды тепловодного фаунистического комплекса умеренных широт. На долю коловраток в среднем приходится около 64 % видового богатства зоопланктона. Наиболее типичны индикаторы эвтрофных условий *Bosmina longirostris* (O.F. Müller), *Brachionus quadridentatus* Hermann, *Euchlanis dilatata* Ehrenberg, *Keratella cochlearis* (Gosse), *K. quadrata* (O.F. Müller), *Polyarthra vulgaris* Carlin, *Testudinella patina* (Hermann). В целом для рек региона характерны невысокие значения численности и биомассы зоопланктона. Структурные показатели состояния зоопланктоценозов позволяют предположить наличие интенсивной антропогенной нагрузки на сообщества гидробионтов водотоков, особенно относящихся к бассейнам рек Бахта, Кичуй, Мензеля и Шешма.



Введение

Реки – самая многочисленная категория водных объектов в умеренных широтах. Тем не менее, их изученность в лесостепной зоне остается слабой [1]. В данной работе представлены результаты изучения сообществ планктонных беспозвоночных 29 водотоков лесостепной зоны Заволжья (юго-восточная часть Республики Татарстан). По морфометрическим особенностям большинство исследованных водных объектов принадлежит к категории малых рек, имеющих протяженность менее 100 км.

Рассматриваемые водотоки расположены в провинциях Низменного Заволжья и Высокого Заволжья лесостепной зоны [2]. Данный район представлен преимущественно полевыми и лесопольными ландшафтами, в значительной степени измененными человеком, что обусловлено высокой плотностью населения (до 55 чел/км²) и давней историей освоения [3].

В.Н. Подшивалина*,

кандидат биологических наук, доцент кафедры биоэкологии и географии, ГОУ ВПО Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева

В.А. Яковлев,

доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой зоологии позвоночных, ГОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

Материалы и методы исследования

Материалом для работы послужили пробы зоопланктона, отобранные в 2005-2007 гг. стандартными гидробиологическими методами [4]. Наибольшее количество рек относится к бассейну р. Шешма (Багряжка, Бахта, Кичуй, Кувак, Шешма, Урганчинка, Челны). В бассейне р. Зай изучены реки Зыча, Лесной Зай, Степной Зай, Зай, Калмия, Нижняя Ямашка и Карабашское водохранилище. Исследованиями охвачены также бассейны рек Ик (Иганя, Ик, Мензеля, Мелля, Стерля, пруд Маняус), Большой Черемшан (Сульча, Большая Сульча, Малая Сульча, Большой Черемшан), Белая (Белая, Сюнь). Кроме того, пробы были отобраны из притоков р. Кама (Толкишка, Шенталка, Уратьма).

Сбор материала на каждом объекте производили 1-2 раза в течение вегетационного сезона. Камеральную обработку проб осуществляли в соответствии с общепринятыми гидробиологическими методами [4]. Обычные и редкие для фауны виды зоопланктона исследованного региона определяли на основе их встречаемости [5]. Оценку разнообразия зоопланктонного сообщества производили с использованием индекса Шеннона,

* Адрес для корреспонденции: vpodsh@newmail.ru

вычислявшегося как на основе учета численности, так и биомассы [6]. Индекс сапробности рассчитывался по методу Пантле и Букка в модификации Сладечека [7].

Результаты и их обсуждение

В составе фауны зоопланктона 29 рек лесостепного Заволжья выявлено 78 видов зоопланктонных организмов, в том числе 43 вида Rotifera, 19 – Cladocera, 16 – Copepoda. В целом фауна изученных рек сходна с фауной других рек лесостепной зоны Среднего Поволжья [1, 8]. Так, наиболее разнообразно представлены коловратки, составляющие основу планктонной фауны рек (в среднем, более 64 %) в более, чем 80 % сообществ. Наибольшее разнообразие зоопланктона характерно для бассейнов рек Зай, Шешма, притоков р. Кама (табл. 1). Видовой состав в отдельных водотоках этих бассейнов сильно различается, о чем свидетельствуют относительно невысокие значения количества видов, которое приходится на один объект (табл. 1).

Большая часть ветвистоусых ракообразных принадлежит к семействам *Chydoridae* и *Daphniidae*. Данная группа в зоопланктоне встречается реже коловраток, что обусловлено тем, что большинство рек характеризуется относительно быстрым течением и небольшим количеством заводей и плесов. На долю веслоногих ракообразных (преимущественно относящихся к подсемейству

Таблица 1

Видовое богатство и соотношение систематических групп зоопланктона в бассейнах малых и средних рек лесостепного Заволжья

Бассейн рек	Видовое богатство	Среднее соотношение в фауне, %		
		Rotifera	Cladocera	Copepoda
Большой Черемшан	20* 3-13	59,17	25,80	15,03
Белая	27 16-22	70,74	23,86	5,40
Зай	44 6-20	56,06	25,00	18,95
Шешма	39 2-19	65,27	21,89	12,84
Ик	24 6-21	76,25	13,12	10,63
Притоки р. Кама	41 8-15	76,94	13,89	9,17
Среднее		64,30±	21,49±	14,20±

* - первая цифра показывает число видов в реках всего бассейна, вторая – диапазон колебания видового богатства в реках бассейна

Cyclopinae) приходится наименьшая часть разнообразия – в среднем $14,2 \pm 1,8$ % видов. В реках Бахта, Зай, Зыча, Кувак, Малая Сульча, Мензеля, Нижняя Ямашка, Урганчинка, Челны, Шенталка выявлено относительно низкое (менее 10 видов) видовое богатство. Наиболее разнообразна фауна зоопланктона рек Белая, Иганя и Степной Зай. Вероятно, это обусловлено их большими размерами, относительно низкими скоростями течения и мозаичными условиями обитания гидробионтов. Выявленные особенности зоопланктона малых рек Республики Татарстан сходны с таковыми аналогичных водных объектов бассейнов Верхней Волги [9] и Средней Волги на территории Приволжской возвышенности [8].

Типичными для рек лесостепной зоны, встречаемость которых составила более 50%, являются следующие виды: *Bosmina longirostris* (O.F. Müller), *Brachionus quadridentatus* Hermann, *Euchlanis dilatata* Ehrenberg, *Keratella cochlearis* (Gosse), *K. quadrata* (O.F. Müller), *Polyarthra vulgaris* Carlin, *Testudinella patina* (Hermann). Перечисленные таксоны являются характерными для малых рек и обычно населяют водотоки с замедленным течением. Эти виды выявлены и в реках Меша, Казанка и Свияга [1]. В целом, самыми обычными в исследованных реках являются представители р. *Brachionus* (*B. angularis* Gosse, *B. budapestinensis* Daday, *B. calyciflorus* Pallas, *B. diversicornis* (Daday), *B. urceus* (Linnaeus)). Последние наряду с коловратками родов *Euchlanis*, *Testudinella* ведут плавающе-ползающий образ жизни и, как правило, приурочены к скоплениям мертвого органического вещества в придонном слое. Виды рр. *Keratella* и *Polyarthra* обильны в водных объектах с высоким содержанием детрита в толще воды. Таким образом, наиболее часто присутствующие в составе зоопланктона рек исследованного региона виды могут свидетельствовать об относительно высокой концентрации органического вещества как в толще воды, так и у дна.

Самыми редкими (их встречаемость в реках составила менее 5 %) примерно в равных отношениях оказались ветвистоусые (*Alona rectangula* Sars, *Alonella nana* (Baird), *Plyocryptus agilis* Kurz, *Macrothrix hirsuticornis* Norman et Brady, *Pleuroxus striatus* Schoed, *Simocephalus vetulus* (O.F. Muller)) и веслоногие (*Cyclops kolensis* Lilljeborg, *Diacyclops bisetosus* (Rehberg), *D. c. crassicaudis* (Sars), *Macrocyclus albidus* (Jurine), *Thermocyclops crassus* (Fischer), *T. dybowski* (Lande)) ракообразные, а также коловратки (*Trichotria pocillum* (O.F. Muller), *Hexarthra mira* (Hudson), *K. testudo* (Ehrenberg), *Lecane lunaris*



Ключевые слова:

малые реки,
зоопланктон,
мониторинг,
качество вод

в ряде участков р. Степной Зай, в низовье р. Уратьма, практически на всем протяжении р. Шешма. Также низки значения перечисленных показателей на створах с препятствующим развитию зоопланктона быстрым течением р. Белая (ближе к устью), р. Кичуй (низовье), р. Мелля (в сентябре, когда в нижнем течении скорость увеличивается более чем в десять раз).

Основу зоопланктона по биомассе в разных точках рассматриваемых объектов составляют как коловратки, так и ветвистоусые и веслоногие ракообразные. Однако Rotifera за исключением рек бассейна р. Зай более обильны и составляют более 94 % в водотоках бассейна р. Большой Черемшан (табл. 3). В частности, коловратки вдвое чаще играли ведущую роль, доминируя в зоопланктоценозах рек Бахта, Кичуй (нижнее и верхнее течение), Манаус, Мензеля, Стерля, Сульча, Шенталка, Шешма (большая часть исследованных створов). Это типично для водных объектов, подверженных загрязнению органическим и биогенным веществом [12]. Нехарактерная для малых рек (высокая доля коловраток в суммарной биомассе в сентябре) ситуация обнаружена в реках Иганя и Ик. В р. Ик это вызвано обильным развитием вертикаторов *B. calyciflorus*, *B. diversicornis*, *Trichotria truncata* (Whitelegge), поглощающих взвешенный мелкодисперсный детрит при плавании и ползании. Данное

(Ehrenberg), *E. incisa* Carlin, *Lepadella patella* (O.F. Muller), *Notholca squamula* (O.F. Muller), *Synchaeta tremula* (O.F. Muller)).

Из имеющих зональные предпочтения основу фауны зоопланктона, согласно классификации М.Л. Пидгайко [10], составляют виды тепловодного фаунистико-географического комплекса умеренных широт. Одновременно выявлены представители холодноводного (*C. kolensis* в р. Карабаш и *Kellicottia longispina* (Kellicott) в реках Белая и Уратьма) и южного комплексов (*Keretella tropica* (Arstein) в реках Зай, Иганя, Кама, Карабаш, Кувак, Челны и *V. urceus* в реках Багряжка, Лесной Зай, Толкишка). По сравнению с лесостепной провинцией Приволжской возвышенности в исследуемом регионе теплолюбивые виды составляют большую долю.

Оценка состояния сообществ, произведенная с помощью индекса Шеннона, показала относительно высокое разнообразие зоопланктоценозов рек Багряжка, Белая, Зыча, Иганя, Ик, Карабаш, Кувак, Лесной Зай, Мелля, Сюнь, Толкишка, Челны. Индекс разнообразия составил более 2,0 бит/экз. [11]. Это может свидетельствовать об относительно благоприятных условиях для развития зоопланктона, хорошем состоянии водного объекта в точке исследований и оптимальных возможностях осуществления водами функции самоочищения.

Показатели количественного развития зоопланктона варьируют в значительной степени в зависимости от района (табл. 2), достигая наивысших значений в водотоках бассейна р. Большой Черемшан и р. Зай, что может косвенно свидетельствовать об относительно высоком потенциале самоочищающей способности их вод. Наиболее низкие уровни численности и биомассы, связанные, вероятно, с наличием антропогенно обусловленного загрязнения, отмечены, в целом, в бассейнах р. Белая, притоков р. Кама и, в частности, в реках Бахта, Багряжка, в среднем течении рек Зай, Мензеля и Урганчинка,

Таблица 2

Показатели количественного развития зоопланктона в бассейнах малых и средних рек лесостепного Заволжья

Бассейн рек	Численность, тыс. экз./м ³	Биомасса, мг/м ³
Большой Черемшан	739,66	66,84
Белая	1,22	2,33
Зай	269,90	58,29
Шешма	47,07	31,56
Ик	42,90	19,45
Притоки р. Кама	1,04	2,23

Таблица 3

Среднее соотношение групп зоопланктона по биомассе (%) в бассейнах малых и средних рек лесостепного Заволжья

Бассейн рек	Rotifera	Cladocera	Copepoda
Большой Черемшан	94,78	0,68	4,54
Белая	60,40	28,40	11,20
Зай	22,98	38,08	38,95
Шешма	51,25	23,94	24,81
Ик	66,25	21,50	12,25
Притоки р. Кама	46,12	25,78	28,10

обстоятельство позволяет предположить обилие накопившегося за вегетационный сезон детрита в толще воды и в придонном слое и может косвенно свидетельствовать о наличии источников загрязнения выше по течению. В зоопланктоценозе р. Иганя преобладание *Rotifera* обусловлено обилием коловратки со смешанным питанием *Asplanchna priodonta* Gosse, которая, как правило, в массе развивается в конце весны в медленнотекущих водах.

В сообществах рек Зай, Кама, а также на отдельных участках рек Шешма и Степной Зай существенную долю в биомассе составляют *Sorceroda*. Однако по характеру питания данная группа представлена различными организмами. Так, в р. Зай это фильтраторы и собиратели-эврифаги, что типично для умеренно загрязненных условий. В реках Кама, Степной Зай отмечены хищные циклопы, осуществляющие активный захват. В аналогичных водных объектах сходная картина наблюдается на значительно загрязненных участках [13]. Биомасса *Sorceroda* в р. Шешма состояла из рачков всех перечисленных трофических групп, что может быть следствием не столь значительной загрязненности вод ее верхнего течения. Одним из критериев качества вод, оцениваемым по характеристикам зоопланктонного сообщества, является индекс сапробности Пантле и Букка в модификации Сладечека [7]. Его значения (табл. 4) свидетельствуют о принадлежности вод большинства исследу-

Таблица 4

Средний индекс сапробности вод в бассейнах малых и средних рек лесостепного Заволжья

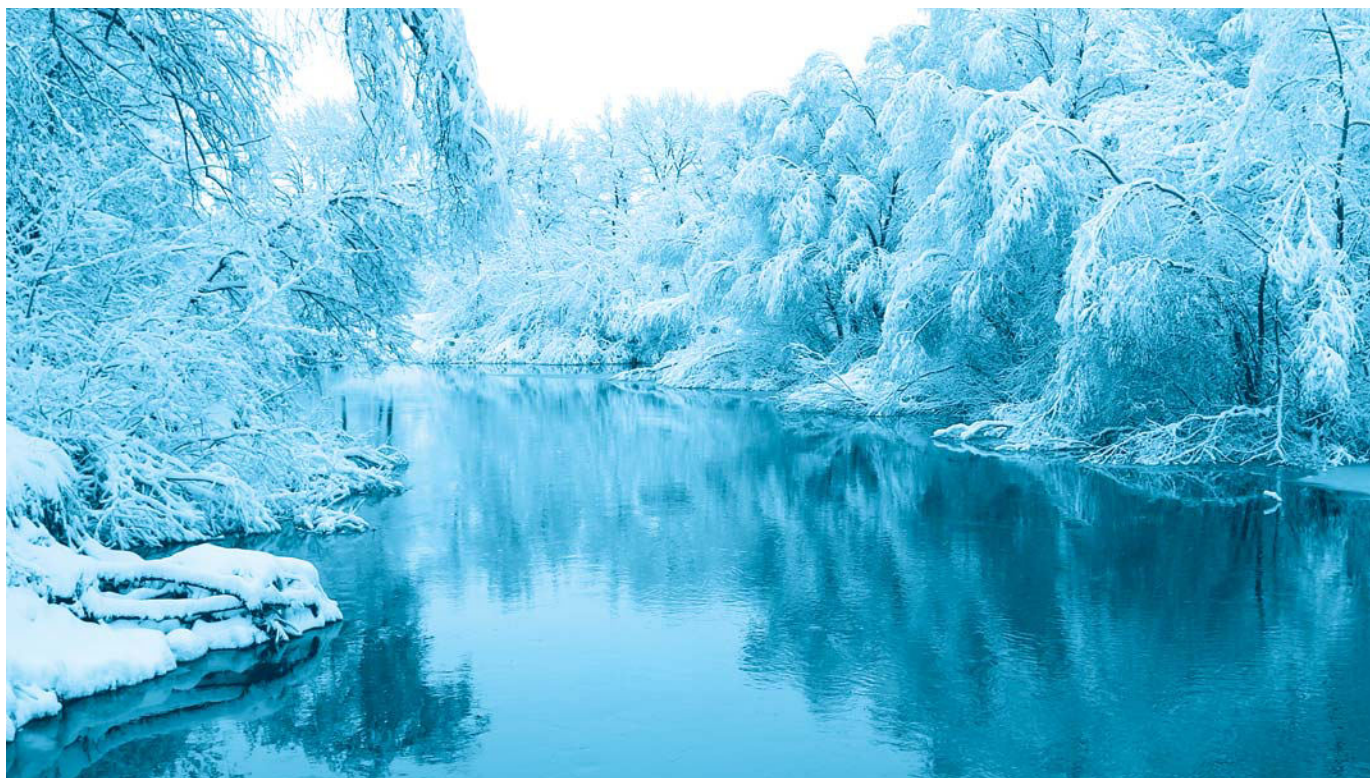
Бассейн рек	Индекс сапробности
Большой Черемшан	1,51±0,01
Белая	1,61±0,02
Зай	1,68±0,17
Шешма	1,83±0,18
Ик	1,56±0,15
Притоки р. Кама	1,67±0,36

дованных объектов к β-мезосапробной зоне (3 класс качества вод по классификации Росгидромета).

Наибольшее содержание органического вещества следует отметить в бассейне р. Шешма.

Заключение

Таким образом, зоопланктон малых и средних рек лесостепной зоны Низменного и Высокого Заволжья характеризуется преобладанием видов тепловодного фаунистического комплекса умеренных широт, среди которых доминируют *Rotifera*. Характерны невысокие значения численности и биомассы, что в ряде случаев обусловлено интенсивностью антропогенного воздей-



ствия на водосбор. Особенности видового состава, показатели развития и разнообразия зоопланктона, соотношение трофических групп по биомассе позволяют предположить наличие высокой значимой для сообществ гидробионтов антропогенной нагрузки на бассейн р. Шешма (особенно на исследованные участки рек Бахта, Кичуй, Шешма), а также на р. Мензеля.

Литература

1. Экологические проблемы малых рек Республики Татарстан (на примере Меши, Казанки и Свяги) / под ред. В.А. Яковлева. Казань: Фэн, 2003. 289 с.
2. Ступишин А.В. Физико-географическое районирование Среднего Поволжья. Казань: Изд-во КГУ, 1964. 197 с.
3. Мозжерин В.И. Деятельность человека и эрозионно-русловые системы Среднего Поволжья / В.И. Мозжерин, С.Г. Курбанова. – Казань: Арт-Дизайн, 2004. 128 с.
4. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зоопланктон и его продукция. Л.: Ленуприздат, 1982. 34 с.
5. Песенко Ю.А. Принципы и методы количественного анализа в фаунистических исследованиях. М.: Наука, 1982. 287 с.
6. Shannon C.E. The mathematical theory of communication / C.E. Shannon, W. Weaver. Urbana: Univ. Illinois Press, 1963. 177 p.

7. Sladeczek V. System of water quality from biological point of view // Ergebnisse der Limnologie. Stuttgart, 1973. P. 1-218.
8. Подшивалина В.Н. Зоопланктон некоторых малых рек Чувашской Республики // Экосистемы малых рек: биоразнообразие, экология, охрана. Борок: Принтхаус, 2008. С. 231-234.
9. Крылов А.В. Зоопланктон равнинных малых рек. М.: Наука, 2005. 263 с.
10. Пидгайко М.Л. Зоопланктон водоемов Европейской части СССР. М.: Наука, 1984. 208 с.
11. Подшивалина В.Н. К фауне зоопланктона рек Юго-Востока Республики Татарстан // Проблемы охраны вод и рыбных ресурсов Поволжья. Материалы докл. конф. Казань: Казанский государственный университет, 2009. С. 56-58.
12. Андроникова И.Н. Использование структурно-функциональных показателей зоопланктона в системе мониторинга // Гидробиологические исследования морских и пресных вод. Л., 1988. С. 47-53.
13. Иванова М.Б. Опыт оценки участия планктонных животных в процессах самоочищения воды (на примере зоопланктона прибрежных участков р. Ижоры) // Гидробиологические основы самоочищения вод. Л.: Наука, 1976. С. 36-42.



V.N. Podshivalina, V.A. Yakovlev

ZOOPLANKTON MONITORING OF SMALL AND MIDDLE RIVERS OF FOREST STEPPE

On the base of long-term study (2005-2007 years) of zooplankton on the forest steppe territory (within Tatarstan Republic), domination of warm-water species was shown to take place in midlatitudes. Wheel animalcules appeared to reach 64 % of zooplankton. The most typical detectors of eutrophic conditions are

Bosmina longirostris (O.F. Müller), *Brachionus quadridentatus* Hermann, *Euchlanis dilatata* Ehrenberg, *Keratella cochlearis* (Gosse), *K. quadrata* (O.F. Müller), *Polyarthra vulgaris* Carlin, *Testudinella patina* (Hermann). In general low values of zooplankton biomass are typical for region rivers. Structural parameters of zooplankton suggest the

presence of intense anthropogenic pressure on the aquatic community of watercourses, especially those related to river basins Bahta, Kichuy, Menzel and Sheshma.

Key words: small rivers, zooplankton, monitoring, water quality



ФИТО-ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНАЯ СИСТЕМА: потенциал фиторемедиации **ВОДНОЙ СРЕДЫ**

Изучено взаимодействие фито-цианобактериальной биомассы с водной средой, содержащей тяжелые металлы в растворенной форме. С помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии концентрации нескольких элементов (Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, As) были измерены в биомассе сообщества бриофитов ОСТ-1, на которых росли сине-зеленые водоросли (*Phormidium sp.*, *Oscillatoria sp.*). Биомассу бриофито-цианобактериального сообщества инкубировали в водной среде с добавленными Cu (4 мг/л) и Cd (0,01 мг/л). Fe, Mn, Ni и As в водную среду микрокосма не добавляли. Было обнаружено, что после инкубации концентрации Cu и Cd в образцах биомассы увеличились, Fe, Mn, Ni, As в ходе инкубации не изменились. Результаты вносят вклад в научные основы экотехнологии фиторемедиации, а также в исследования химико-биотических взаимодействий в водной среде.



Введение

Большие масштабы химического загрязнения вод делают целесообразным поиск и разработку технологий очищения вод, которые обладают комплексом полезных характеристик: низкой стоимостью, низким потреблением энергии, применимостью в случае загрязнения вод несколькими веществами. Такими характеристиками обладают технологии, основанные на применении растений (фитотехнологии, фиторемедиация).

Одним из важных типов химического загрязнения вод является загрязнение тяжелыми металлами (ТМ).

С учетом задач разработки фитотехнологии очищения воды от ТМ исследованы несколько видов водных растений и была выявлена их способность снижать содержание в воде Cu и Cd [1-4].

Было показано, что наличие биомассы этих растений в водных микрокосмах, которые моделировали водные экосистемы, способст-

С.А. Остроумов*,
доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник биологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

А.Е. Жбанов,
аспирант биологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

вовало снижению концентрации добавленных в водную среду ТМ [1-4]. Это свидетельствовало о потенциальной способности растений иммобилизовывать эти металлы. Необходимо расширение сведений о способности и других растений или компонентов модельной водной экосистемы иммобилизовывать ТМ.

В водных экосистемах иногда наблюдается образование сообщества цианобактерий на поверхности макроскопических водных растений (макрофитов). Представляет интерес получение информации о том, может ли комплекс видов, включающий и макрофит, и цианобактерии на его поверхности, иммобилизовывать ТМ и тем самым способствовать снижению их концентрации в воде.

Цель данного краткого сообщения - изложить результаты изучения взаимодействия

* Адрес для корреспонденции: Ar55@yandex.ru

Таблица 1

Состав микрокосмов, в которых проводили инкубацию биомассы бриофито-цианобактериального сообщества

Номер микрокосма	Добавление тяжелых металлов	Общий объем водной среды в микрокосме, мл	Биомасса сообщества бриофита и цианобактерий, г, сухой вес
1	Нет (контроль)	100	1,16
2	Нет (контроль)	100	0,94
3	Cu 4 мг/л Cd 0,01 мг/л	100	0,91
4	Cu 4 мг/л Cd 0,01 мг/л	100	1,38

водной среды, содержащей Cu и Cd, с биомассой бриофито-цианобактериального сообщества в условиях модельной водной экосистемы (микрокосма). Биомасса была представлена бриофитом ОСТ-1 [5] и растущими на поверхности бриофита цианобактериями *Phormidium* и *Oscillatoria*.

Материалы и методы исследования

Методика проведения опытов описана в [3, 4]. Проводили инкубацию биомассы в присутствии смеси ТМ (Cu, Cd). Состав микрокосмов во время инкубации приведен в табл. 1.

Инкубацию проводили в течение 24 ч при температуре 14 °С.

После инкубации (24 ч, 14 °С) был проведен анализ элементного состава биомассы бриофито-цианобактериального сообщества методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Перед проведением анализа биомассу бриофито-цианобактериального сообщества промывали деионизованной водой («Millipore» DirectQ3, 18mΩ, 25 °С), высушивали на воздухе, а затем при температуре 110 °С до постоянного веса (3 ч). К сухим образцам биомассы, количественно перенесенным во фторопластовые стаканы для кислотной минерализации, добавляли 3 мл воды и 6 мл концентрированной азотной кислоты («Merck», Nitric acid 65 % Suprapur), выдерживали 2 ч при комнатной температуре, затем подвергали автоклавному нагреву 2 ч при температуре 180 °С.

Анализ проводили на спектрометрах «Varian 240 FS» (пламенная атомизация, определение Cu, Mn и Fe в пяти повторностях) и «Varian 240 Z» (электротермическая атомизация, определение Cd, Ni и As в трех повторностях). Для калибровки использовался

стандартный мультиэлементный раствор металлов в азотной кислоте («Merck», ICP multi-element standard solution IV).

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений содержания элементов приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что содержание добавленных в среду Cu и Cd в биомассе бриофито-цианобактериального сообщества после инкубации значительно выросло. Среднее содержание Cu увеличилось с 67,55 до 273,55 мкг/г сухого веса, т.е. более чем в 4 раза. Среднее содержание Cd выросло с 1,4 до 9,15 мкг/г сухого веса, т.е. более чем в 6 раз.

Среднее содержание в биомассе бриофито-цианобактериального сообщества других элементов, которые не добавлялись в среду инкубации, не увеличивалось. Так, средняя концентрация Fe в биомассе в контроле и опыте была практически одинаковой, 1561-1674 мкг/г сухого веса биомассы. Содержание нескольких других элементов, которые не добавляли в среду инкубации (Mn, Ni, As), также практически не изменилось.

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о способности биомассы бриофито-цианобактериального сообщества осуществлять иммобилизацию растворенных в водной среде металлов (Cu и Cd). Результаты согласуются с ранее проведенными опытами на других видах растений [1-4], где также наблюдали иммобилизацию этих металлов биомассой. Результаты опытов вносят вклад в базу данных о взаимодействии организмов с загрязняющими веществами [6-15], в том числе о взаимодействии вод-

Таблица 2

Содержание элементов в образцах биомассы бриофито-цианобактериального сообщества, мкг/г сухого веса

Номер микрокосма	Элементы					
	Cu	Cd	Mn	Ni	As	Fe
1	70,0	1,6	163,1	9,10	26,9	1737,7
2	65,1	1,2	153,6	14,30	23,5	1609,5
Среднее (контроль)	67,55	1,4	158,35	11,7	25,2	1673,6
3	306,1	10,4	162,2	7,84	20,8	1445,1
4	241,0	7,9	152,0	8,40	16,3	1675,9
Среднее (опыт)	273,55	9,15	157,1	8,12	18,55	1560,5



ных растений и сообществ с ТМ, что полезно для разработки научных основ фиторемедиации загрязненных водных сред [6].

Полученные данные дополняют научные сведения о сопряжении гидробиологических и геохимических процессов, что представляет собой один из фундаментальных вопросов современных наук о биосфере [16-22].

Литература

1. Остроумов С.А. Присутствие макрофитов в водной системе ускоряет снижение концентраций меди, свинца и других тяжелых металлов в воде / С.А. Остроумов, Т.В. Шестакова, С.В. Котелевцев, Е.А. Соломонова, Е.Г. Головня, В.А. Поклонов // Водное хозяйство России, 2009. № 2. С. 58 – 67.
2. Остроумов С.А. Новое о фиторемедиационном потенциале: ускорение снижения концентраций тяжелых металлов (Pb, Cd, Zn, Cu) в воде в присутствии элодеи / С.А. Остроумов, С.В. Котелевцев, Т.В. Шестакова, Н.Н. Колотилова, В.А. Поклонов, Е.А. Соломонова // Экологическая химия, 2009. Т. 18. № 2. С. 111-119.
3. Остроумов С.А. Методические вопросы и оценка фитотоксичности смеси тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb, Cd) для пяти видов макрофитов (*Utricularia gibba* и другие)

Ключевые слова:

водные растения,
цианобактерии,
медь,
кадмий,
водный микрокосм,
связывание,
иммобилизация,
биомасса

в условиях микрокосмов / С.А. Остроумов, В. А. Поклонов, В.Л. Шелейковский, Т.В. Шестакова, С.В. Котелевцев, Ю.П. Козлов, // Ecological Studies, Hazards, Solutions, 2010, Т.15, С.87-91. (даты на англ. языке, единообразно)

4. Остроумов С.А. Снижение измеряемых концентраций Cu, Zn, Cd, Pb в воде экспериментальных систем с *Ceratophyllum demersum*: потенциал фиторемедиации / С. А. Остроумов, Т. В. Шестакова // Доклады Академии Наук, 2009. Т. 428. № 2. С.282-285.
5. Уланова А.Ю. Использование растений для фиторемедиации и изучение ассимиляционной емкости систем с макрофитами / А.Ю. Уланова, С.А. Остроумов // Водные экосистемы и организмы. М.: Диалог-МГУ, 1999. С. 57.
6. Остроумов С.А. Экологическая теория гидробиологического самоочищения вод. От теории биотического самоочищения вод к экотехнологии и фитотехнологии очищения и оздоровления водных объектов (фиторемедиация, биоремедиация, зооремедиация) // Проблемы экологии и гидробиологии / Под ред. Тодераш И.К., Остроумов С.А., Зубкова Е.И. М.: МАКС Пресс, 2008. С. 3-16.
7. Добровольский Г.В. К 80-летию выхода в свет книги В.И. Вернадского "Биосфера". Развитие некоторых важных разделов уче-



ния о биосфере // Экологическая химия. 2007. Т.16 (3). С. 135–143.

8. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: теоретические и прикладные аспекты. 2009. М.: Наука. 400 с.

9. Моисеенко Т.И. Микроэлементы в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции / Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкина // Доклады Академии наук. 2005. Т. 405. № 3. С. 395-400.

10. Ермаков В.В. О книге «Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов» // Вода: химия и экология, 2009. № 8. С. 25-29.

11. Брагинский Л. П. Всесторонний анализ токсикологической опасности поверхностно-активных веществ для гидробионтов / Л.П. Брагинский, Л.А. Сиренко // Гидробиологический журнал, 2003. Т. 39. № 3. С. 115-118.

12. Rand G. Fundamentals of Aquatic Toxicology. 2nd edition. Philadelphia: Taylor and Francis. 1995. 1126 p.

13. Остроумов С.А. Связь процессов самоочищения воды и экологической репарации // Вода: химия и экология. 2009. № 12. С. 29-34.

14. Остроумов С.А. Изучение водных микроскопов с моллюсками и растениями: содержание химических элементов в детрите / С.А. Остроумов, Г.М. Колесов, Ю.А. Моисеева // Вода: химия и экология, 2009. № 8. С. 18-24.

15. Добровольский Г.В. О развитии некоторых концепций учения о биосфере // Вода: технология и экология, 2007. № 1. С.63-68.

16. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. М.: Высшая школа. 1994. 400 с.

17. Абакумов В.А. Новое в изучении водных экосистем и организмов: концепция экологической репарации // Вода: технология и экология. 2007. № 2. С.70-71.

18. Абакумов В.А. Новое о ремедиации и восстановлении загрязненных водных систем // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2007. № 2 (4). С. 98-100.

19. Федонкин М.А. Об исследованиях связи вопросов самоочищения воды и биогенной миграции элементов в биосфере // Экологическая химия, 2009. Т. 18(1). С. 60–61.

20. Остроумов С.А. Выявление урана и тория в компонентах водных экосистем методом нейтронно-активационного анализа / С.А. Остроумов, Г.М. Колесов // Вода: химия и экология, 2009. № 10. С. 36-40.

21. Остроумов С.А. Сопряжение геохимических и гидробиологических процессов / С.А. Остроумов, Л.Л. Демина, Г.М. Колесов, Т.В. Шестакова, А.А. Солдатов, И.К. Тодераш, Е.И. Зубкова // В сб. Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии. Материалы биогеохимических чтений памяти В.В. Ковальского. М., ГЕОХИ, 2010. С. 152-160.

22. Eisler R. Compendium of trace metals and marine biota, 2010. V. 1. Oxford: Elsevier. 638 p.



A.E Zhanov, S.A. Ostroumov

PHYTO-CYANOBACTERIAL SYSTEM: POTENTIAL FOR WATER MEDIUM PHYTOREMEDIATION

Interactions between the phyto-cyanobacterial biomass and aquatic solution of heavy metals were studied. Using the method of atomic absorption spectrometry (AAS), the concentrations of some elements (Cu, Cd, Fe, Mn, Pb, Ni, and As) were measured in the biomass of a bryophyte OST-1 with cyanobacteria (*Phormidium* sp., *Oscillatoria* sp.)

after its incubation in the aquatic medium with added Cu (4 mg/kg) and Cd (0.01 mg/kg). Fe, Mn, Pb, Ni, and As were not added to the aquatic medium. It was found that after the incubation the concentrations of Cu and Cd increased. The concentrations of Fe, Mn, Pb, Ni, and As in the biomass did not change in the course of the

incubation of the biomass. The results contribute to the scientific basis for developing phytoremediation, and studying chemico-biotic interactions in water.

Key words: aquatic plants, cyanobacteria, copper, cadmium, aquatic microcosm, binding, immobilization, biomass



Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами

НА ОСНОВЕ СМЕСИ полиэтилена и акрилонитрил-бутадиен-стирольного ПЛАСТИКА

Рассмотрены новые типы пенополимерных сорбентов, полученных на основе смеси полиэтилена с акрилонитрил-бутадиен-стирольным сополимером. Установлено, что указанные пенополимерные сорбенты предназначены для многократного использования, обладают высокой сорбционной емкостью и по своей эффективности превосходят сорбенты на основе исходных полимерных компонентов смеси.

Введение

За последние годы значительно повысился интерес к проведению работ по очистке водной поверхности и сточных вод от нефти и нефтепродуктов. Обусловлено это многими причинами, главными из которых являются участвовавшие случаи загрязнения морей и океанов аварийными нефтяными разливами в процессе их транспортировки и добычи на нефтяных платформах [1]. Другая причина заключается в существенном загрязнении сточных вод предприятий по переработке нефти и нефтепродуктов. Последнее обстоятельство обусловлено низкой эффективностью и селективностью технологии переработки нефти. В настоящее время окружающая среда находится на грани экологической катастрофы, что вызывает необходимость срочного решения проблемы, связанной со снижением техногенной нагрузки [2, 3].

Для очистки загрязненной водной поверхности стали предприниматься меры с использованием наиболее эффективных методов и приемов по сбору нефти и нефтепродуктов. Для более масштабной очистки используются механические физико-химические, химические и биологические методы, большее внима-

Ю.Н. Кахраманлы,
кандидат технических наук, доцент химико-технологического факультета, Азербайджанская государственная нефтяная академия; докторант, Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева АН Азербайджана

ние уделяется использованию сорбционных методов очистки, т.к. в этом случае возможен не только сбор нефтепродуктов, но и их дальнейшая переработка. Связано это с тем, что сорбционный метод с использованием гидрофобных сорбентов позволяет осуществить сбор нефти и нефтепродуктов с минимальным содержанием воды, в пределах 3-4 % масс. [4, 5].

Нами на протяжении нескольких лет проводятся исследования в этом направлении с использованием индивидуальных полимеров и их смесей. Результаты исследований показали, что сорбционная емкость и эффективность сорбции на сорбентах, полученных на основе полимерных смесей, выше, чем у сорбентов на основе индивидуальных полимеров [6-8].

В данной работе представлены результаты исследования сорбционных особенностей сорбентов на основе смеси полиэтилена (ПЭ) с акрилонитрил-бутадиен-стирольным пластиком (АБС-пластиком). При этом важно было выяснить, как соотношение компонентов смеси ПЭ:АБС в сорбентах влияет на кинетическую закономерность изменения их сорбционной емкости и способности к регенерации.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали вторичный полиэтилен низкой плотности и АБС-пластик. Механохимический синтез пенополимерного сорбента осуществляли в процессе экструзии с использованием в качестве порофора азоди-

* Адрес для корреспонденции: ibush@rambler.ru

карбонамид (АКА) в количестве 5 % масс. и сшивающего агента – пероксид дикумила в количестве 1,0 м.ч. Для улучшения совместимости ПЭ с АБС-пластиком в смесь вводили 5 % масс. компатибилизатора – графт-сополимера полиэтилена с сополимером стирола с акрилонитрилом (САН). Концентрация привитого САН в составе графтсополимера составляла 29 % масс. Для улучшения гидрофобности полимерного материала в его состав вводили нефтяной битум БН-60/90 в количестве 3-5 % масс. Введение 0,5 % масс. стеарата цинка способствовало улучшению текучести расплава полимера в материальном цилиндре экструдера. Вся эта смесь перемешивалась в течение 5-8 мин на экструдере и полученные на их основе пенополимеры в виде жгутов подвергались грануляции. Экструзия осуществлялась при температуре 413-483 К.

Для получения пенопластов с очень низкой объемной массой (кажущейся плотностью) пенополимерные жгуты после экструзии подвергались дальнейшему прессованию при температуре 463-473 К. В этом случае в расплавленной массе полимера протекало дальнейшее разложение АКА с газовыделением, в результате которого объемная масса сорбента снижалась до 25-40 кг/м³. Полученные методом прессования пенополимерные материалы также подвергались грануляции с образованием мелких крошек размером 5-7 мм. Грануляция сорбирующего материала способствовала повышению площади контактной поверхности с нефтью и нефтепродуктами.

В качестве сорбата использовали следующие материалы.

◆ Бинагадинскую нефть Апшеронского полуострова – плотность 851 кг/м³ при 293 К, кинематическая вязкость 5,50 сст при 323 К, температура вспышки 433 К.

◆ Дизельное топливо – плотность 810 кг/м³ при 293 К, кинематическая вязкость 10,9 мм²/с при 323 К, температура вспышки 340 К.

Ключевые слова:

пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, графтсополимер, макроструктура

◆ Компрессорное масло марки К-19 – кинематическая вязкость 18,0 при 373 К, коксусность не более 0,5 %, кислотное число не более 0,04 мг КОН на 1 г масла, массовая доля золы не более 0,01 %, температура вспышки не ниже 518 К, температура застывания не выше 268 К.

◆ Трансформаторное масло марки Т-1500 – кинематическая вязкость 8,0 сст при 323 К, кислотное число, не более 0,01 мг КОН на 1 г масла, температура застывания не выше 228 К. Объемную массу (кажущуюся плотность) сорбента определяли как отношение массы полимера на его геометрический объем. Размеры ячеек и пор в сорбенте определяли с помощью оптического микроскопа.

Сорбция проводилась следующим образом: на поверхность воды, содержащую пленку нефти или нефтепродукта толщиной 2 мм, вводили заранее взвешенные крошки сорбента размером 5-7 мм. Через определенные промежутки времени сорбент изымали и взвешивали на аналитических весах. Сорбционную емкость определяли из отношения поглощенной нефти (или нефтепродукта) на исходный вес сорбента.

Для определения кратности регенерации образцы сорбента после сорбции центрифугировали, взвешивали, определяли сорбционную емкость и снова использовали в процессе сорбции. Этот процесс многократно повторялся.

Результаты и их обсуждение

Технологический процесс использования пенополимерных сорбентов протекает в несколько стадий: нанесение слоя сорбента на водную поверхность, сам процесс сорбции, сбор насыщенных нефтью сорбентов, регенерация сорбентов, отправка нефти и нефтепродуктов после регенерации на переработку; далее пенополимерные сорбен-



ты вновь возвращаются в рецикл. Пенополимерные сорбенты представляют собой сшитые гидрофобные композиционные материалы с закрытоячейистой макроструктурой [7, 8]. Такая макроструктура обеспечивала хорошую плавучесть сорбента, что является неперенным условием эффективного сбора нефти с поверхности водного пространства. Гидрофобность материала сорбента практически исключала возможность диффузии воды в ячейистую макроструктуру. В то же время нефть и нефтепродукты за счет капиллярных сил и олеофильности легко затекали в ячейистую поверхность сорбента, способствуя, тем самым, повышению его сорбционной емкости. При этом часть закрытых ячеек оставалась недоступной для сорбата, в результате чего плавучесть пенополимерного сорбента сохранялась на весьма длительный период - нами было установлено, что и после 6-ти месячного испытания сорбенты оставались на плаву.

Процесс сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности зависит от множества факторов, главными из которых являются морфологические особенности макроструктуры сорбента, диаметр ячеек, гидрофобность, смачиваемость поверхности ячеек сорбатом, сродство по составу сорбента и сорбата, температура среды, размер крошки сорбента, толщина пленки нефти и др. Если исходить из того, что в составе нефти имеются парафины, ароматические соединения, кислород, азот, серосодержащие соединения, включая различные окислы металлов и т.д., то очевидно, что для повышения эффективности сорбции необходимо подобрать сорбент, отличающийся по полярности, но содержащий функциональные группы и компоненты, близкие по составу к нефти.

Исходя из понятия сродства компонентов сорбента с сорбатом, можно предположить, что для сорбции парафина наиболее подходит сорбент на основе полиэтилена. Последний представляет собой «высокомолекулярный парафин». АБС-пластик сам по себе уникален и содержит САН в виде привитого сополимера с бутадиеновым каучуком, свободный САН и непрореагировавший бутадиеновый каучук. Наличие стирольных и азотсодержащих групп в составе АБС-пластиков способствует проявлению сродства к ароматическим, азотсодержащим и др. полярным группам, имеющимся в нефти.

Для оценки сорбционной способности рассматриваемых сорбентов обратимся к результатам экспериментальных исследований. В *табл. 1* приводятся результаты исследования влияния соотношения полимерных компонентов в смеси ПЭ+АБС, а также объ-

Таблица 1

Влияние соотношения полимерных компонентов в смеси ПЭ+АБС на сорбционную емкость пенополимерных сорбентов, полученных на их основе. Температура 298 К, время экспозиции – 24 ч

Соотношение компонентов ПЭ:АБС	Объемная масса, кг/кг	Нефть	Дизельное топливо	Компрессорное масло	Трансформаторное масло
		Сорбционная емкость, кг/кг			
0/100	25-40	21,1	7,2	13,2	12,9
20/80		20,0	7,3	13,6	13,1
40/60		24,6	7,9	15,1	15,6
50/50		30,5	8,1	15,6	16,6
60/40		29,4	7,5	14,8	16,2
80/20		28,7	6,0	7,2	9,2
100/0		12,6	6,1	7,0	8,1
0/100	140-180	15,1	10,4	14,6	15,0
20/80		16,2	10,0	15,1	15,3
40/60		19,5	11,8	15,7	15,8
50/50		23,6	12,5	16,5	16,5
60/40		21,7	11,4	15,6	16,4
80/20		14,3	7,5	8,6	11,1
100/0		7,2	7,4	8,3	9,0
0/100	270-310	8,0	15,7	16,4	16,8
20/80		9,1	15,1	16,2	16,3
40/60		10,0	16,4	17,5	17,3
50/50		11,6	17,8	18,1	18,4
60/40		10,8	17,1	17,2	17,8
80/20		6,0	12,6	15,5	13,6
100/0		4,5	11,0	11,6	12,2
0/100	440-490	6,9	18,6	8,2	8,6
20/80		6,6	18,5	8,5	8,8
40/60		6,8	21,8	11,2	11,6
50/50		7,3	24,2	12,4	12,8
60/40		7,5	23,3	12,3	12,5
80/20		5,2	14,4	12,2	12,3
100/0		3,3	12,0	12,1	11,9

емной массы сорбентов на их сорбционную емкость.

Как видно из этой таблицы, наилучшими показателями сорбционной емкости обладают сорбенты, в которых соотношение компонентов ПЭ:АБС составляло 40:60–60:40. По-видимому, это связано с тем, что при этих соотношениях содержание обоих полимерных компонентов смеси вполне достаточно для оказания существенного влияния на сорбционные процессы. Характерно, что сорбция нефти наиболее эффективно протекает на сорбентах с объемной массой 25–40 кг/м³. По мере её увеличения от 140 до 490 кг/м³ сорбционная емкость по нефти существенно снижается. Если максимальная сорбционная емкость по нефти на сорбентах с объемной

массой 25-40 кг/м³ составляла 30,5 кг/кг при соотношении компонентов смеси ПЭ:АБС 50:50, то минимальное значение этого показателя установлено на сорбентах (ПЭ:АБС-80:20) с объемной массой 440-490 кг/м³ и составляло 5,2 кг/кг.

Из табл. 1 видно, что в процессе исследования сорбции дизельного топлива с водной поверхности наибольшая сорбционная емкость приходится на долю сорбентов со сравнительно высоким значением объемной массы (440-490 кг/м³). Максимальная сорбционная емкость и в данном случае установлена на сорбентах с соотношением компонентов смеси ПЭ+АБС=50:50. При исследовании процесса сорбции компрессорного и трансформаторного масел установлено, что наибольшая сорбционная емкость приходится на долю сорбентов с объемной массой 270-310 кг/м³.

Таким образом, в данном случае мы сталкиваемся с понятием избирательности сорбции. При этом нефть и нефтепродукты в гидрофобных ячейках удерживаются не только за счет адгезии, но и капиллярных сил и олеофильности. Эффективность сорбции зависит от морфологических особенностей макроструктуры сорбента и его химического сродства с сорбатом. В начальный момент сорбции происходит интенсивный процесс диффузии нефти в ячейки с одновременным смачиванием их поверхности. Далее по мере заполнения ячеек скорость сорбции снижается. Основная масса сорбата диффундирует в закрытоячеистую поверхность сорбента в первые 3-5 ч.

Важным моментом при оценке качественных характеристик полимерных сорбентов является влияние температуры окружающей среды на их сорбционную емкость, результаты исследования которых приведены в табл. 2.

В последующих исследованиях в качестве объекта использовали смеси ПЭ+АБС, в которых наблюдалась максимальная сорбция сорбата (ПЭ/АБС=50:50). Как видно из таблицы, в зависимости от типа нефтепродукта и объемной массы сорбента повышение температуры среды по-разному влияет на закономерность изменения сорбционных свойств. Следует отметить, что только у сорбентов с низкой объемной массой, равной 25-40 кг/м³, в начале наблюдается рост сорбционной емкости и только при температуре 323 К независимо от типа нефтепродукта сорбционная емкость несколько снижается. Последнее обстоятельство связано с тем, что сорбенты с объемной массой 25-40 кг/м³ характеризуются большим диаметром ячеек в пределах 0,8-1,0 мм. При относительно

высокой температуре опыта (323 К) вязкость нефти и нефтепродуктов снижается настолько, что капиллярные силы и адгезионные связи оказываются не в состоянии удерживать определенную часть сорбата в ячейках. В тоже время в сорбентах с более высоким значением объемной массы (140-490 кг/м³) повышение температуры сопровождается постоянным ростом сорбционной емкости. По-видимому, это связано с тем, что с увеличением объемной массы сорбента диаметр пор резко снижается. Достаточно отметить, что в ряду объемных масс сорбентов, равных 25, 140, 270 и 440 кг/м³ размеры ячеек изменяются в последовательности 0,9, 0,23, 0,1 и 0,01 мм, соответственно. Поэтому,

Таблица 2

Влияние температуры среды на сорбционную емкость пенополимерных сорбентов, полученных на основе смеси ПЭ+АБС. Время экспозиции 24 ч

Наименование сорбента	Температура среды, К	Сорбционная емкость, кг/кг			
		Нефть	Дизельное топливо	Компрессорное масло	Трансформаторное масло
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 25-40 кг/м ³	277	15,6	5,2	4,3	5,0
	298	30,5	8,1	15,6	16,6
	303	31,2	8,9	16,0	16,7
	308	33,8	8,5	16,5	17,0
	313	35,3	7,2	15,1	16,3
	318	36,1	5,3	15,2	15,4
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 140-180 кг/м ³	323	35,7	3,1	12,5	11,3
	277	10,2	7,4	8,0	7,7
	298	23,6	12,5	16,5	16,5
	303	24,0	13,9	17,3	17,1
	308	24,6	14,5	18,6	18,4
	313	25,5	15,3	19,1	19,2
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 270-310 кг/м ³	318	26,4	15,8	19,8	19,9
	323	26,9	16,0	20,1	20,5
	277	3,6	9,9	10,2	10,5
	298	11,6	17,8	18,1	18,4
	303	12,2	18,3	18,7	18,0
	308	12,9	18,9	19,8	18,9
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 440-490 кг/м ³	313	13,3	19,6	20,4	19,6
	318	13,8	20,1	21,2	20,7
	323	14,2	19,0	21,6	21,2
	277	3,0	10,0	7,6	7,1
	298	7,3	24,2	12,4	12,8
	303	7,6	24,9	12,7	13,0
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 25-40 кг/м ³	308	8,1	25,2	13,2	13,5
	313	8,5	25,7	13,7	13,9
	318	9,0	26,0	14,4	14,5
	323	9,2	26,4	14,8	15,0

чем меньше диаметр ячеек, тем больше капиллярные и адгезионные силы способствуют удержанию сорбата. В дополнение к сказанному, с ростом температуры, как известно, вязкость сорбата снижается, что приводит к проникновению его молекул в более глубоко расположенные ячейки сорбента. Доказательством тому является уменьшение сорбционной емкости в процессе снижения температуры.

Весьма важным обстоятельством является изучение влияния размера крошки сорбента на его сорбционные процессы, результаты, исследования которых представлены в *табл. 3*.

Анализируя приведенные данные можно определить, что независимо от типа нефтепродукта и объемной массы сорбента с увеличением размера крошки наблюдается тенденция к снижению ее сорбционной емкости. Особенно это заметно на сорбентах с размером крошки свыше 7,0 мм. Это объясняется тем, что в закрытой ячейки макро-структуре сорбента часть ячеек остаются недоступными для заполнения сорбатом. Эти ячейки, в основном, выполняют своеобразную роль поплавка, поддерживающего плавучесть сорбента. Чем больше размер сорбента, тем большая часть ячеек становится недоступной для заполнения сорбатом. И, наоборот, с уменьшением размера сорбата доля недоступных ячеек заметно снижается, что естественным образом влияет на повышение сорбционной емкости сорбента. Для данного случая есть определенный критический размер крошки (2,5 мм), ниже которой она теряет способность сохранять свою плавучесть на длительный период.

Другой важной характеристикой сорбентов является их способность к многократной регенерации. В связи с этим представлялось интересным более подробно изучить данную особенность рассматриваемых сорбентов. Как видно из *табл. 4*, многократная (до 20 раз) регенерация приводит к некоторому снижению сорбционной емкости сорбента по нефти и нефтепродуктам.

Причем, наиболее интенсивно это снижение установлено в процессе сорбции нефти. Связано это с тем, что нефть в своем составе содержит различные механические примеси, осадочные породы, которые после каждой сорбции оседают на поверхности сорбента, снижая сорбционную емкость ячейки. Так, например, регенерация нефти, дизельного топлива, компрессорного и трансформаторного масел приводит к снижению сорбционной емкости сорбента на 20-23 %, 6-8 %, 6-10 % и 9-14%, соответственно. Однако, несмотря на некоторое снижение сорбцион-

Таблица 3

Влияние размера крошки и объемной массы сорбента на сорбционную емкость пенополимерных сорбентов, полученных на основе смеси ПЭ+АБС. Время экспозиции-24 ч, температура среды 298 К

Наименование сорбента	Размер крошки, мм	Сорбционная емкость, кг/кг			
		Нефть	Дизельное топливо	Компрессорное масло	Трансформаторное масло
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 25-40 кг/м ³	2,5	30,3	8,5	16,3	17,9
	4,0	30,6	8,5	16,0	17,4
	5,0	30,0	8,4	16,0	17,0
	7,0	30,5	8,1	15,6	16,6
	8,0	26,5	6,6	12,1	12,7
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 140-180 кг/м ³	10,0	21,7	4,0	10,2	10,1
	2,5	24,5	11,6	18,3	18,2
	4,0	24,0	11,8	17,7	17,6
	5,0	23,8	12,3	17,2	16,9
	7,0	23,6	12,5	16,5	16,5
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 270-310 кг/м ³	8,0	16,8	10,2	11,6	14,6
	10,0	15,0	8,4	9,8	12,9
	2,5	12,9	18,5	20,0	19,6
	4,0	12,5	18,0	19,4	18,8
	5,0	12,0	17,9	18,8	18,6
ПЭ+АБС (50:50) с объемной массой 440-490 кг/м ³	7,0	11,6	17,8	18,1	18,4
	8,0	6,8	14,7	15,3	16,2
	10,0	5,2	12,8	12,4	13,1
	2,5	8,2	25,2	13,7	14,0
	4,0	7,9	24,8	13,2	13,4
	5,0	7,4	24,5	12,8	13,0
	7,0	7,3	24,2	12,4	12,8
	8,0	4,0	22,9	9,6	10,0
	10,0	4,1	17,6	7,4	7,6

ной емкости, рассматриваемые сорбенты еще обладают достаточными возможностями для повторного использования в процессе сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности.

Заключение

На основании вышеизложенного можно констатировать, что пенополимерные сорбенты обладают достаточно большими возможностями для селективного сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Установлено, что каждому типу углеводородного сырья соответствует сорбент с определенными значениями объемной массы и диаметра ячеек, в совокупности, обеспечивающие ему максимально возможную сорбционную емкость. Становится очевидным, что при аварийных разливах необходимо осу-

Таблица 4

Влияние кратности регенерации и объемной массы сорбентов на основе смеси ПЭ+АБС на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам. Время экспозиции 24 ч, температура среды 298 К

Состав сорбента	Кратность регенерации	Объемная масса, кг/м ³	Сорбционная емкость, кг/кг			
			Нефть	Дизельное топливо	Компрессорное масло	Трансформаторное масло
ПЭ+АБС (50:50)	0	25-40	30,5	8,1	15,6	16,6
	2		27,3	8,2	15,5	16,0
	5		25,8	7,8	14,7	15,3
	10		23,6	7,6	14,2	15,0
	20		24,3	7,4	14,0	14,7
ПЭ+АБС (50:50)	0	140-180	23,6	12,5	16,5	16,5
	2		20,2	12,3	16,2	16,3
	5		19,0	11,9	15,8	15,8
	10		18,1	11,6	15,2	15,4
	20		17,9	11,7	14,9	15,0
ПЭ+АБС (50:50)	0	270-310	11,6	17,8	18,1	18,4
	2		10,9	17,0	17,9	17,6
	5		10,4	16,7	17,3	17,0
	10		9,2	16,2	17,0	16,3
	20		9,0	15,7	17,0	15,8
ПЭ+АБС (50:50)	0	440-490	7,3	24,2	12,4	13,0
	2		7,0	24,0	12,0	12,1
	5		6,7	23,6	11,8	11,7
	10		6,0	22,8	11,5	11,3
	20		5,6	22,5	11,1	10,7

ществлять целенаправленный подход к подбору сорбентов с учетом их морфологических особенностей, макроструктуры и объемной массы. По мере накопления экспериментальных данных по сорбции нефти и нефтепродуктов различными типами пенополимерных сорбентов все больше убеждаемся в том, что они по своим физико-химическим и техноло-

гическим характеристикам соответствуют всем требованиям, предъявляемым к суперсорбентам.

Литература

1. Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты /Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. М.: Ижевск, Институт компьютерных исследований. 2003. 268 с.
2. Паренаго О.П. Экологические проблемы химии нефти/ О.П. Паренаго, С.Л. Давыдова //Нефтехимия, 1999. Т.39. № 1. С. 3-13.
3. Роев Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов /Г.А. Роев, В.А. Юфин. М.:Недра, 1987. 224 с.
4. Набаткин А.Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов /А.Н. Набаткин, В.Н. Хлебников //Нефтяное хозяйство, 2000. № 11. С. 61.
5. Гусейнов Э.Ю. Исследование процессов сорбции, переработки и утилизации нефтяных отходов. Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Баку, 2009. 24 с.
6. Кахраманлы Ю.Н. Сорбенты на основе пенополиолефинов для сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности при аварийных разливах. // Нефтегазовое дело, 2010. Т. 8. № 1. С. 74-80.
7. Кахраманлы Ю.Н. Изотермы сорбции нефти и нефтепродуктов пенополивинилхлоридом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. С. 42-45.
8. Кахраманлы Ю.Н. Современные пенополимерные сорбенты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов // Вода: химия и экология, 2010. № 12. С. 35-40.

Yu. N. Kakhramanly

OIL-PRODUCT SORPTION BY FOAM-POLYMER SORBENTS BASED ON POLYETHYLENE AND ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE

New types of foam polymers produced from polyethylene and acrylonitrile-butadiene-styrene mixture are described. The foam sorbents are proved to be reusable, and to have

high sorption capacity, which exceeds that of sorbents based on the original polymeric components of the mixture.

Key words: polymer foam, volume weight, sorptive capacity, macrostructure, graftsopolymer

ОЦЕНКА соответствия ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД С УЧЕТОМ «ЭФФЕКТА СУММАЦИИ»

Оценка соответствия воды осуществляется с риском ошибки, который тем значительнее, чем выше погрешность измерений и чем больше загрязняющих веществ учитывается. Установлено, что при нормировании, принятом в случае реализации «эффекта суммации» для типичных погрешностей, приписанных распространенным в питьевой и природной воде токсичным загрязняющим веществам, можно оценивать соответствие с достаточно малым риском только если измеренная концентрация значительно отличается от ПДК. Если же концентрация хотя бы 2-3-х компонентов лежит в диапазоне $\text{ПДК} \pm (0,2-0,3)\text{ПДК}$, то искомые риски достигают 50%, что делает вероятности правильной и ошибочной оценки соответствия практически равными. В то же время, при увеличении числа n загрязняющих веществ за счет появления новых примесей, участвующих в «эффекте суммации», нарастание указанного риска происходит медленнее, чем за счет увеличения концентрации уже имеющихся компонентов максимум в \sqrt{n} .
Дополнительное снижение риска возможно в схеме ограничения суммарного содержания в воде веществ разных классов опасности путем регулирования показателя степени, с которой складываются их концентрации в единицах ПДК.

Введение

Принятие управленческих решений по результатам водного контроля усложняется по мере того, как в питьевых, сточных и природных водах обнаруживаются все новые загрязняющие вещества [1]. Одной из причин ошибочной оценки соответствия (проверки гипотезы о том, выполняются ли установленные требования в конкретной ситуации [2]) является погрешность измерений контролируемых показателей. Даже в случае единственного загрязняющего вещества полученные результаты могут значительно отличаться от истинных значений контролируемых величин, а риск ошибочной оценки соответствия достигать десятков процентов [3]. Тем более актуально знание

А.И. Авербух,
старший научный
сотрудник,
Федеральное
государственное
унитарное
предприятие
«Уральский научно-
исследовательский
институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)



подобных рисков в многокомпонентных системах. Однако распространить на этот наиболее общий случай методику [3] затруднительно из-за отсутствия общей теории водно-экологического нормирования и соответствующей нормативно-технической базы. Влияние на гидробиоту многих веществ зависит от формы их нахождения в воде и от характера взаимодействия между собой. Известно, например, что соли кальция и некоторые соединения марганца резко снижают токсичность цветных металлов, таких как алюминий, цинк, медь и хром. В то же время последние три элемента оказываются значительно опаснее при их совместном нахождении в воде [4, 5].

Как исключение поставленную задачу удается решить для групп веществ однонаправленного токсического действия, создающих описанный в биологии «эффект суммации» [1, 5, 6]. По данным НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН к таким относятся следующие группы соединений:

* Адрес для корреспонденции: orosental@rambler.ru

- ◆ аммиак, аммонийные ионы, нитриты, нитраты,
- ◆ ртуть и органические соединения ртути,
- ◆ хлороформ, бромформ, бродихлорметан, дибромхлорметан.

Для них суммарная допустимая концентрация в воде ограничена известным требованием

$$c_{\Sigma} = \sum_{i=1}^m c_i = \sum_{i=1}^m \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1 \quad [7, 8],$$

где C_i , c_i , ПДК_i - измеренная абсолютная, относительная и предельно допустимая концентрация i -го компонента, $i=1,2, m$, соответственно.

Результаты и их обсуждение

В данной работе ограничимся определением риска ошибочной оценки соответствия воды для двух веществ, удовлетворяющих указанному требованию, полагая, что переход к более общему случаю $m > 2$ осуществляется простыми итерациями: при выполнении условия $c_{\Sigma} = c_{1+2} = c_1 + c_2 \leq 1$ проверяется справедливость неравенства $c_{\Sigma} = c_{1+2} = c_{1+2} + c_3 \leq 1$ и т.д.

Если приписанная характеристика погрешности i -го компонента Δ_i , то его истинная концентрация с доверительной вероятностью P лежит в диапазоне $C_i \pm \Delta_i$ [9], а истинная суммарная относительная концентрация - в диапазоне $c_{\Sigma} \pm \delta_{\Sigma}$, где суммарная характеристика погрешности

$$\Delta_{\Sigma} = \sqrt{\delta_1^2 c_1^2 + \delta_2^2 c_2^2}$$

δ_1 и δ_2 - приписанные характеристики относительной погрешности измерений C_1 и C_2 , соответственно.

О.М. Розенталь,
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник, Институт водных проблем РАН (ИВП РАН)

Знание c_{Σ} и δ_{Σ} позволяет оценить риски ложных заключений о нарушении установленных требований (α_{Σ}) и об их выполнении ($\beta_{\Sigma} = 1 - \alpha_{\Sigma}$). Так, для нормального распределения результатов измерений

$$\alpha_{\Sigma} = \Phi\left(\frac{1 - c_{\Sigma}}{\sigma_{\Sigma}}\right)$$

где $\Phi(x)$ - гауссова функция,

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{\text{ПДК}_1^2} + \frac{\sigma_2^2}{\text{ПДК}_1^2}} = \frac{\delta_{\Sigma}}{z_P}$$

$z_P = 1,96$ - квантиль, соответствующий принятой здесь и далее $P = 0,95$.

В зависимости от количественных значений c_{Σ} и δ_{Σ} возможна реализация одной из следующих ситуаций: $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} \leq 1$ (ситуация 1); $c_{\Sigma} \leq 1$, но $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} > 1$ (2); $c_{\Sigma} > 1$, но $c_{\Sigma} - \delta_{\Sigma} \leq 1$ (3); $c_{\Sigma} - \delta_{\Sigma} > 1$ (4).

В ситуации 1 заключение о соответствии суммарной допустимой концентрации веществ в воде принимается с вероятностью ошибки $\beta_{\Sigma} \leq (1-P)/2 = 2,5\%$.

Пример 1. При исследовании в соответствии с требованиями стандарта [10] в питьевой воде обнаружены хлороформ и бромформ в концентрациях $0,12 \text{ мг/дм}^3$ и $0,01 \text{ мг/дм}^3$. ПДК этих веществ равны $0,2 \text{ мг/дм}^3$ и $0,1 \text{ мг/дм}^3$, соответственно [8]. Следовательно, $c_1 = 0,6$, $c_2 = 0,1$, $c_{\Sigma} = 0,7 < 1$, т.е. установленное требование выполняется. Можно ли считать это заключение надежным?

Решение. Согласно [10] в области рассматриваемых концентраций приписанные относительные погрешности измерения хлороформа и бромформа равны, соответственно, $\delta_1 = 35\%$, $\delta_2 = 40\%$. Тогда $\delta_{\Sigma} = 0,21$. Следовательно, $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} = 0,91$, что меньше единицы. Поэтому реализуется ситуация 1,



Таблица 1

Вероятность ложных заключений о соответствии при $m=2$

c_2	c_1								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
границы относительной погрешности измерений массовой концентрации первого и второго вещества при $\delta_1 = \delta_2 = 20\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	11	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	8,5	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	7	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	7	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	6	50				
0,6	< 2,5	< 2,5	7	50					
0,7	< 2,5	8,5	50						
0,8	11	50							
0,9	50								
$\delta_1 = 30\% \delta_2 = 30\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3	20	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	18	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	16	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	15	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	15	50				
0,6	< 2,5	< 2,5	16	50					
0,7	3	18	50						
0,8	20	50							
0,9	50								
$\delta_1 = 35\% \delta_2 = 40\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	5	24	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	22	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3	20	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	20	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	4	21	50				
0,6	< 2,5	5,5	22	50					
0,7	8	24	50						
0,8	27	50							
0,9	50								
$\delta_1 = 40\% \delta_2 = 40\%$									
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	8	27	50
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	6	25	50	
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	23	50		
0,4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4	22	50			
0,5	< 2,5	< 2,5	4	22	50				
0,6	< 2,5	6	23	50					
0,7	8	25	50						
0,8	27	50							
0,9	50								



и заключение о соответствии следует считать надежным.

В ситуации 2 также принимается заключение о соответствии воды установленным требованиям, но с повышенной вероятностью ошибочного решения β_{Σ} . Из *табл. 1* видно, что только при условиях $\delta_1, \delta_2 \leq 0,2$ и $c_1+c_2 \leq 0,9$ заключение о соответствии можно считать установленным надежно. По мере увеличения погрешности измерений такая уверенность сохраняется лишь в случае, если суммарная концентрация веществ достаточно мала.

Например, если $\delta_1 = \delta_2 = 0,3$, то надежное заключение возможно при условии $c_1+c_2 \leq 0,8$, а если $\delta_1 = \delta_2 = 0,4$, то требуется $c_1+c_2 \leq 0,7$. Остается лишь сожалеть, что приведенные невысокие погрешности характерны, в основном, для малоопасных загрязняющих воду веществ [3]. Для важнейших токсикантов, относительные характеристики погрешности которых заметно повышены, вероятность ошибочной оценки соответствия велика. Даже если δ_1, δ_2 возрастает от 30 % (усредненной погрешности для приоритетных загрязняющих веществ в питьевой воде [3]) до 40 % (усредненной погрешности для приоритетных загрязняющих веществ в природной воде), то при $c_1+c_2 = 0,9$ β_{Σ} увеличивается от 15-20 % до 22-27 %; при дальнейшем увеличении δ_1, δ_2 и/или приближении концентрации загрязняющих веществ к ПДК правильные и ложные заключения о соответствии воды становятся практически равновероятными, а принятие управленческих решений по результатам контроля - ненадежным.

Пример 2. Измеренные концентрации хлороформа и бромформа в питьевой воде составляют а) 0,12 мг/дм³ и 0,03 мг/дм³, т.е. $c_1 = 0,6, c_2 = 0,3, c_{\Sigma} = 0,9$ и б) 0,06 мг/дм³ для обоих веществ, т.е. $c_1 = 0,3, c_2 = 0,6$ и снова $c_{\Sigma} = 0,9$. В обоих случаях $c_{\Sigma} < 1$, поэтому

Таблица 2

Вероятность ложных заключений о соответствии при $m=3$ и $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 40\%$

$c_1=0,1$									
c_2	c_3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,6	5	24	50	
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3,4	22	50		
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,5	20	50			
0,4	< 2,5	2,6	2,5	19	50				
0,5	< 2,5	3,4	20	50					
0,6	2,5	22	50						
0,7	24	50							
0,8	50								
$c_1=0,2$									
c_2	c_3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3,4	22	50		
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	19	50			
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	18	50				
0,4	< 2,5	< 2,5	18	50					
0,5	3,4	19	50						
0,6	22	50							
0,7	50								
$C_1=0,3$									
c_2	c_3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6		
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,5	20	50			
0,2	< 2,5	< 2,5	< 2,5	18	50				
0,3	< 2,5	17	17	50					
0,4	2,5	18	50						
0,5	20	50							
0,6	50								

Таблица 3

Вероятность ложных заключений о соответствии для одно- двух- и трехкомпонентных систем с различным соотношением концентрации загрязняющих веществ

$\sum_1^m c_i$	m	c_i	$\beta_{\Sigma}, \%$
0,8	1	$c_1 = 0,8$	10,6
	2	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,7$	8
		$c_1 = c_2 = 0,4$	3,85
	3	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,6, c_3 = 0,1$	5,2
$c_1 = 0,26, c_2 = 0,27, c_3 = 0,27$		1,52	
0,9	1	$c_1 = 0,9$	29
	2	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,8$	27
		$c_1 = 0,45, c_2 = 0,45$	22
	3	$c_1 = 0,1, c_2 = 0,7, c_3 = 0,1$	24
		$c_1 = 0,3, c_2 = 0,3, c_3 = 0,3$	17

делаются заключения о соответствии воды установленным требованиям. Оценить вероятности того, что эти заключения ложны.

Решение. Следуя правилам расчета в примере 1, получаем, что в случае а) $\delta_{\Sigma} = 0,24$, $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} = 1,14 > 1$. В соответствии с табл. 1 искомая вероятность $\beta_{\Sigma} = 20\%$. В случае б) $\delta_{\Sigma} = 0,26$, $c_{\Sigma} + \delta_{\Sigma} = 1,16 > 1$, поэтому $\beta_{\Sigma} = 22\%$. Здесь повышение искомой вероятности в случае б) против а), несмотря на сохранение суммарной концентрации c_{Σ} , объясняется тем, что относительная погрешность измерения бромформа больше, чем хлороформа. Ошибочная оценка соответствия особенно легко возникает, если в «эффекте суммации» участвует более двух веществ. Как видно из табл. 2, при измеренной концентрации 2-х веществ на уровне 0,3-0,4 ПДК и $\delta_1, \delta_2 = 40\%$ риск β_{Σ} достигает 18%-20%, даже если концентрация третьего вещества 0,2-0,3 ПДК. А если C_3 также увеличивается до 0,3-0,4 ПДК, то $\beta_{\Sigma} \sim 50\%$.

Представляет интерес оценить влияние «эффекта многокомпонентности» на надежность заключений о соответствии воды установленным требованиям. Для этого сравнивались значения β_{Σ} систем с разным m при постоянной суммарной относительной концентрации загрязняющих веществ c_{Σ} и единой относительной погрешности измерения $\delta = 40\%$. Как видно из табл. 3, в этом случае возникает парадоксальная на первый взгляд ситуация: если концентрации компонентов близки между собой, то риск ложных заключений уменьшается с увеличением числа компонентов в системе.

Эффект связан с тем, что входящее в выражение для β_{Σ} значение среднеквадратического отклонения рассчитывается по формуле, нелинейно зависящей от количества компонентов:

$$\sigma = \frac{1}{z_p} \sqrt{\sum_{i=1}^m \delta_i^2 c_i^2}$$

где z_p – квантиль функции распределения истинной концентрации вещества для заданной доверительной вероятности. По той же причине погрешность Δ пропорциональна концентрации загрязняющего вещества в случае его непосредственного (прямого [11]) измерения. Если же оценивается суммарная погрешность Δ_{Σ} нескольких компонентов, то ее рост отстает от роста суммарной концентрации загрязняющих веществ, поскольку осуществляется путем сложения под квадратным корнем значений погрешности, возведенных в квадрат. Коэффициент отставания достигает своего максимального значения \sqrt{m} в случае равенства погрешностей всех Δ_i , что, естественно, объясняется

Таблица 3

Вероятность ложных заключений о несоответствии при $m=2$

c_1 c_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\pm \delta_1 = \pm 30\%, \pm \delta_2 = \pm 30\%$									
0,1									50
0,2								50	23,5
0,3							50	22	8
0,4						50	20,4	7	< 2,5
0,5					50	20	6	< 2,5	< 2,5
0,6				50	20	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7			50	20,4	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8		50	22	7	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	50	23,5	8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1	25	10	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$\delta_1 = 35\%, \delta_2 = 40\%$									
0,1									50
0,2								50	27
0,3							50	26	12
0,4						50	25	11	4,5
0,5					50	24,5	10	4	< 2,5
0,6				50	25	10,5	4	< 2,5	< 2,5
0,7			50	26	11	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8		50	28	13	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	50	29	14	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$\delta_1 = 40\%, \delta_2 = 40\%$									
0,1									50
0,2								50	29
0,3							50	28	15
0,4						50	27	13	6
0,5					50	26	12	6	3
0,6				50	26	12	5	< 2,5	< 2,5
0,7			50	27	12	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8		50	28	13	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	50	29	15	6	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,0	31	16	8	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,1	18	9	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,2	11	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
1,4	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5

необходимостью проведения m независимых равнозначных [11] измерений для оценки искомой суммарной погрешности. По мере увеличения разброса между значениями Δ_i и, следовательно, их удельных вкладов в Δ_Σ коэффициент отставания уменьшается вплоть до единицы вследствие увеличения доли неравнозначных (по Δ_i) измерений.

В ситуации 3 принимается заключение о несоответствии исследуемой воды установленным требованиям с риском ошибки α_Σ (табл. 3). Эта величина, в отличие от β_Σ (табл. 1), стремится к своему предельному значению 50 % «сверху» по мере снижения концентрации загрязняющих веществ, но, как и β_Σ , тем быстрее, чем больше погрешность измерения. Только при $c_1+c_2 > 1,2$ и характеристиках погрешности $\delta_1, \delta_2 < 20\%$, характерных для малоопасных загрязняющих веществ, заключения о несоответствии можно считать установленными надежно. А при типичных для основных токсикантов погрешностях $\delta_1, \delta_2 \sim 30-40\%$ и $c_1 + c_2 \leq 1,2$ риск α_Σ увеличивается от $\sim 20\%$ вплоть до предельных 50 % - значения, при котором правильные и ложные заключения принимаются с практически одинаковой вероятностью.

Пример 3. Измеренные концентрации хлороформа и бромформа в питьевой воде равны $C_1 = 0,06$ мг/дм³, $C_2 = 0,09$ мг/дм³, так что $c_1 = 0,3$, $c_2 = 0,9$, $c_\Sigma = 1,2 > 1$. Поэтому делается заключение о несоответствии воды установленным требованиям. Оценить вероятность того, что это заключение ложно.

Решение. В данном случае, $\delta_\Sigma = 0,38$, $c_\Sigma - \delta_\Sigma = 1,2 - 0,38 = 0,82 < 1$. Следовательно, реализуется ситуация 3, и, как видно из табл. 3 при значениях δ , приведенных в примере 1, искомая $\alpha_\Sigma = 14\%$.

Ложное заключение о несоответствии воды установленным требованиям особенно вероятно, если в «эффекте суммации» участвует более двух веществ. Даже если концентрация третьего вещества только 0,1-0,2 ПДК, то при концентрации двух других веществ на уровне 0,4-0,6 ПДК и $\delta_{1,2,3} = 40\%$ ложное заключение о несоответствии может быть



Таблица 4

Вероятность ложных заключений о несоответствии при $m=3$ и $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 40\%$

c_1 c_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$c_3 = 0,1$									
0,1								50	29
0,2							50	27	14
0,3						50	27	12	6
0,4					50	26	12	5	< 2,5
0,5				50	24	11	5	< 2,5	< 2,5
0,6			50	25	10	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7		50	26	11	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	50	27	12	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	29	14	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_2 = 0,2$									
0,1							50	27	14
0,2						50	25	12	6
0,3					50	24	10	4	< 2,5
0,4				50	23	9	3,5	< 2,5	< 2,5
0,5			50	23	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6		50	30	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	50	25	24	3,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	27	12	10	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	14	6	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_3 = 0,3$									
0,1						50	26	12	6
0,2					50	24	10	4	< 2,5
0,3				50	22	9	3	< 2,5	< 2,5
0,4			50	22	8	2,7	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,5		50	22	8	2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6	50	24	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	26	10	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	12	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	6	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_3 = 0,4$									
0,1					50	24	11	5	< 2,5
0,2				50	23	9	3,5	< 2,5	< 2,5
0,3			50	22	8	2,7	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,4		50	22	7	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,5	50	23	8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6	25	9	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	11	3,5	2,7	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
$c_3 = 0,5$									
0,1				50	24	10	4	< 2,5	< 2,5
0,2			50	23	9	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,3		50	22	8	2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,4	50	23	8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,5	24	9	2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,6	10	3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,7	4	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,8	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
0,9	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5

принято с вероятностью $\alpha_\Sigma \approx 20\%$ (табл. 4). При концентрации всех трех веществ на уровне 0,3-0,4 ПДК вероятности правильных и ложных заключений оказываются практически равными. В ситуации 4 заключение о несоответствии воды установленным требованиям принимается с вероятностью ошибки $\alpha_\Sigma = (1-P)/2 \leq 2,5\%$.

Пример 4. Измеренная концентрация хлороформа в питьевой воде 0,12 мг/дм³, а бромформа 0,08 мг/дм³. Следовательно, $c_1 = 0,6$, $c_2 = 0,8$, $c_\Sigma = 1,4$, т.е. больше единицы, и установленные требования нарушены. Можно ли считать это заключение надежным?

Решение. Поскольку здесь $\delta_\Sigma = 0,38$, то $c_\Sigma - \delta_\Sigma = 1,4 - 0,38 = 1,02$. Поэтому реализуется ситуация 4, и заключение о несоответствии следует считать установленным надежно.

Заключение

Таким образом, вследствие погрешности измерений в окрестности значений c_Σ , удовлетворяющих условию

$$\sum_{i=1}^m c_i = \sum_{i=1}^m C_i / \text{ПДК}_i = 1,$$

формируется область возможного принятия ложных заключений о соответствии воды установленным требованиям. Эта область расширяется по мере увеличения количества загрязняющих веществ, участвующих в «эффекте суммации» и роста приписанных характеристик погрешности.

Уже при $m=2-3$ и характерной для многих распространенных загрязняющих веществ погрешности измерений (0,3-0,4) ПДК корректное заключение о соответствии может быть сделано только при условии, что сумма $c_1 + c_2 + c_3$ не превышает 0,7-0,8, а о несоответствии – если эта сумма больше 1,3–1,4. При $m>3$ и измеренной концентрации в пределах (0,5-0,9) ПДК, вероятности правильной и ложной оценки соответствия могут оказаться практически равными.

Примечание. Предложенная методика оценки соответствия распространяется на вещества однонаправленного действия одинакового класса опасности. Некоторое расширение области применения методики возможно, если распространить эффект суммации на смеси веществ разных классов опасности так, как это практикуется при нормировании качества воздушной среды [12, 13]:

$$c_\Sigma = \sum_{i=1}^m (c_i)^{x_i} = \sum_{i=1}^m (C_i / \text{ПДК}_i)^{x_i} \leq 1,$$

где $x_i \geq 1$ – эмпирические коэффициенты, подлежащие определению в гидробиологии.

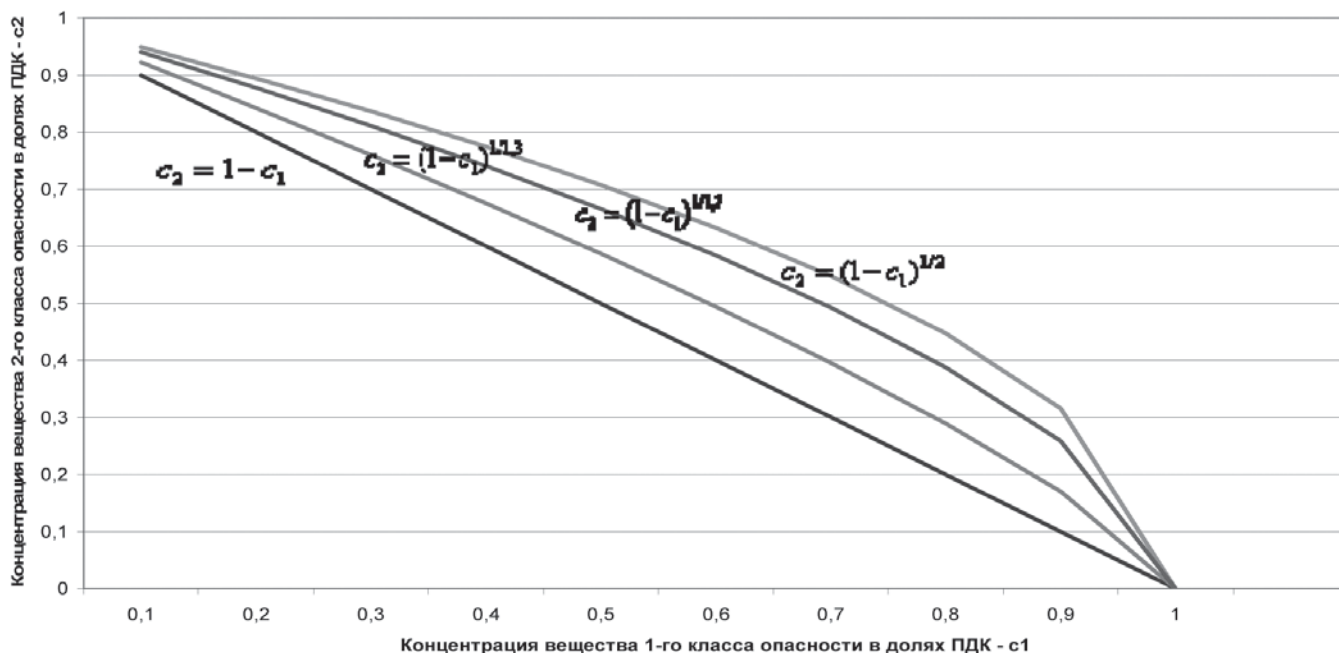


Рис 1. Допустимые значения концентрации вещества 2-го класса опасности c_2 в зависимости от концентрации вещества 1-го класса опасности c_1 .

В области $c_i \leq 1$, представляющей практический интерес для оценки соответствия воды, включающей смесь загрязняющих веществ, x_i тем больше, чем меньше токсичность вещества. Из рис. 1 видно, каким образом расширяется область допустимых значений концентрации i -го вещества при увеличении этого коэффициента в диапазоне 1...2.

Если $c_\Sigma = c_1 + c_2^2$, то дисперсии функций распределения концентрации могут быть записаны аналитически:

$$\sigma_1^2 = \frac{1}{4} \cdot \delta_1^2 \cdot c_1^2, \quad \sigma_2^2 = \left(\frac{1}{8} \delta_2^4 + \delta_2^2\right) c_2^4$$

Таблица 5

Вероятность ложных заключений о соответствии показателей качества воды правилу $c_1 + c_2^2 \leq 1$ при $\delta_1 = \delta_2 = 30\%$

$c_1 \rightarrow$ $c_2 \downarrow$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,1	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	5,7	25
0,3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	2,6	18,6	47
0,316	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3,3	21	50
0,447	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3	20	50	
0,548	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4,5	22	50		
0,632	< 2,5	< 2,5	< 2,5	7	24	50			
0,707	< 2,5	2,5	10	27	50				
0,775	5	14	30	50					
0,838	17,6	32	50						
0,894	34	50							
0,95	50								

Соответствующие значения величины β_Σ приведены в табл. 5. Видно, что допустимая для принятия надежного решения о соответствии концентрация менее опасного вещества (c_2) увеличивается по сравнению с рассмотренным ранее случаем обычного уравнения суммации (табл. 1) тем заметнее, чем больше c_1 . Если при $c_1 = 0,1$ эта область ограничена точкой $c_2 \sim 0,7$ в обоих случаях, то при $c_1 = 0,9$ величина c_2 возрастает от 0,1 до 0,3.



Литература

1. Никаноров А.М. Научные основы мониторинга качества вод. С-Петербург: Гидрометеиздат, 2005. Гл. 9. 576 с.
2. Международный стандарт ИСО/МЭК 17000:2004. Оценка соответствия. Словарь и общие принципы.
3. А.И. Авербух, О.М. Розенталь. Метрологическое обеспечение контроля качества вод. Вода: химия и экология, №2, 2011, с. 60-66.
4. Farkas A. Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site / Farkas A., Salbnki J., Specziбр A. // *Water Research*, 2003. V. 37. P. 959-964.
5. Красовский Г.Н. Гигиенические и экологические критерии вредности в области охраны водных объектов / Г.Н. Красовский, Н.А. Егорова // *Гигиена и санитария*, 2000. № 6. С. 14-16.
6. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В.К. Шитиков, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
7. СанПиН 2.1.5.980-00 «Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к охране поверхностных вод».

Ключевые слова:

эффект суммации, оценка соответствия, норматив погрешности измерений, приписанная характеристика погрешности, вероятность ложных заключений

8. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
9. МИ 1317-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях продукции и контроле их параметров
10. ГОСТ Р 51392-99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией
11. РМГ 29-99. Метрология. Основные термины и определения
12. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
13. ОНД-86. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий.



A.I. Averbukh, O.M. Rozental

CONFORMITY ASSESSMENT OF NATURAL AND DRINKING WATER, TAKING INTO ACCOUNT «THE SUMMATION EFFECT»

Conformity assessment of water is made with error risk which is the result of measurement error. It is established that for regulations adopted in the case of implementation of the "summation effect" for the typical errors attributed to the widespread drinking and natural water toxic pollutants can be assessed according to fairly low-risk only if the measured concentration is significantly different from the MPC. If the concentration of

at least 2 or 3 components lies in the range of $MPC \pm (0,2-0,3) MPC$, then the unknown risks goes up to 50%, which makes the probability of correct and incorrect assessment of compliance is almost equal. At the same time, increasing the number m of pollutants due to the appearance of new impurities involved in the "summation effect" slower rises this risk than that by increasing the concentration of already existing

components of a maximum of \sqrt{m} . Additional risk reduction in the scheme may limit the total content of different substances in the water by adjusting the exponent to which the concentrations are added.

Key words: summation effect, conformity assessment, measurement standard error, error probability of false conclusions

УПРАВЛЕНЧЕСКИЙ АСПЕКТ ресурсного обеспечения устойчивого РАЗВИТИЯ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

В статье рассматривается состояние и проблемы ресурсного обеспечения функционирования особо охраняемых природных территорий как объектов государственного регулирования. Результаты исследования выделяют и раскрывают совокупность основных управленческих аспектов для создания условий устойчивого развития и возможности их реализации на основе частно-общественно-государственного партнерства.

Целью исследования является рассмотрение возможностей создания условий устойчивого развития как основополагающего принципа развития России. Основной задачей исследования является выделение и раскрытие совокупности основных управленческих аспектов для создания условий устойчивого развития, в том числе оценка возможности их реализации на основе частно-общественно-государственного партнерства.

Природа и её богатства являются национальным достоянием, которые служат первоисточником для развития производительных сил и увеличения экономического потенциала страны, решения социальных проблем народа России. Эффективность этого естественного источника обеспечивают организационные, правовые, экономические, воспитательные меры, направленные на обеспечение ее должного качества, сохранения благоприятности окружающей природной среды. В этой связи взаимоотношения человека и общества с окружающей природной средой заслуживают самого пристального внимания. Данные вопросы широко обсуждаются и находят подтверждение актуальности на всех уровнях взаимодействия: каждое государство реализует свою политику в области охраны окружающей природной среды, вырабатываются общие

Л.В. Салова*,
кандидат
экономических наук,
доцент кафедры
«Менеджмент»,
Владивостокский
государственный
университет
экономики и сервиса



международные принципы и механизмы ее сохранения и устойчивого развития.

Реализация принципов устойчивого развития осуществляется, в том числе, через создание особо охраняемых природных территорий (ООПТ), которые являются подсистемой объекта (региона) в контексте государственного регулирования и объектом в контексте регионального управления. Выделение ООПТ позволяет решать как целый комплекс природоохранных задач национального масштаба, так и отдельные задачи экологического и социально-экономического характера в регионах, городах и местностях. Создание ООПТ обеспечивает сохранение ресурсов, в том числе уникальных и невозполнимых, их ценность в современном мире постоянно возрастает, что позволяет рассматривать ООПТ как регулирующую ресурсосберегающую систему.

Значительные перемены в российском обществе, изменения в законодательной базе, реформа административной системы, кризисные явления в экономике и финансовой

* Адрес для корреспонденции: Istar24@yandex.ru

сфере определяют необходимость совершенствования системы управления российскими особо охраняемыми природными территориями.

Рассмотрим взаимозависимую совокупность следующих основных управленческих аспектов ресурсного обеспечения функционирования ООПТ.

1. *Нормативно-правовое обеспечение.*

Основополагающим правовым документом, предопределяющим появление особо охраняемых природных территорий, является Конституция Российской Федерации, которой в части ст. 42 определено право человека на благоприятную окружающую среду, достоверную информацию о ее состоянии и на возмещение ущерба, причиненного его здоровью или имуществу экологическим правонарушением. В соответствии с соблюдением основного права человека – гражданина Российской Федерации разработан ряд федеральных нормативных актов, призванных обеспечить выполнение конституционных прав.

В Экологической доктрине Российской Федерации [1] определено, что устойчивое развитие страны, высокое качество жизни и здоровья ее населения, а также национальная безопасность могут быть обеспечены только при условии сохранения природных систем и поддержания соответствующего качества окружающей среды. Для этого необходимо формировать и последовательно реализовывать единую государственную политику в области экологии, направленную на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Сохранение и восстановление природных систем должно быть одним из приоритетных направлений деятельности государства и общества.

Ключевые слова:

особо охраняемые
природные
территории,
устойчивое развитие

Основным документом, регулирующим отношения в части охраны окружающей среды является № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» [2], которым обеспечивается, в том числе выполнение права человека, закрепленного Конституцией Российской Федерации.

Соблюдение качественного состояния окружающей природной среды и ее многообразия регулируется № 52-ФЗ «О животном мире» [3]. Закон регулирует отношения в области охраны и использования животного мира, а также в сфере сохранения и восстановления среды его обитания в целях обеспечения биологического разнообразия, устойчивого использования всех его компонентов, создания условий для устойчивого существования животного мира, сохранения генетического фонда диких животных и иной защиты животного мира как неотъемлемого элемента природной среды.

Кроме того, вопросы соблюдения качественного состояния окружающей природной среды регулирует № 133-ФЗ «Земельный кодекс» [4], определяющий приоритет охраны земли как важнейшего компонента окружающей среды перед ее использованием как средства производства, приоритет охраны жизни и здоровья человека перед затратами на ее обеспечение, приоритеты сохранения особо ценных земель и земель особо охраняемых территорий.

Одним из важных нормативных актов, регулирующих отношения в части охраны и использования окружающей природной среды, является № 200-ФЗ «Лесной кодекс» [5], в котором закреплены основные принципы обеспечения многоцелевого, рационального, непрерывного, неистощительного использования лесов для удовлетворения



потребностей общества в лесах и лесных ресурсах с учетом их глобального экологического значения.

Закрепление категорий, а также статуса особо охраняемых природных территорий, режимов природопользования нашло отражение в № 26-ФЗ «О природных лечебных ресурсах, лечебно-оздоровительных местностях и курортах» [6]. Закон регулирует отношения, возникающие в связи с использованием, развитием и охраной природных лечебных ресурсов как в пределах указанных особо охраняемых природных территорий, так и расположенных вне их границ, которые являются национальным достоянием народов Российской Федерации, предназначены для лечения и отдыха населения и относятся, соответственно, к особо охраняемым природным объектам и территориям, имеющим свои особенности в использовании и защите. Некоторые задачи, выполняемые ООПТ, нашли отражение в № 73-ФЗ «Об объектах культурного наследия (памятников истории и культуры) народов Российской Федерации» [7], который регулирует отношения в области сохранения, использования, популяризации и государственной охраны объектов культурного наследия народов Российской Федерации. Закон направлен на реализацию конституционного права каждого на доступ к культурным ценностям и конституционной обязанности каждого заботиться о сохранении исторического и культурного наследия, беречь памятники истории и культуры. Закон определяет возможности реализации прав народов и иных этнических общностей в Российской Федерации на сохранение и развитие своей культурно-национальной самобытности, защиту, восстановление и сохранение историко-культурной среды оби-

тания, защиту и сохранение источников информации о зарождении и развитии культуры.

Основополагающим нормативным актом, регулирующим деятельность непосредственно особо охраняемых природных территорий в Российской Федерации, является № 33-ФЗ «Об особо охраняемых территориях» [8], которым определяется понятие, категории и виды особо охраняемых природных территорий, органы управления и контроля в области их организации и функционирования, ответственность за нарушения режима природопользования, правила международного договора. Закон устанавливает общие положения основных категорий ООПТ, цели и задачи их создания и функционирования, порядок образования, установления режимов природопользования, особые правовые положения деятельности.

На уровне субъектов РФ и местных уровня разработаны региональные нормативно-правовые акты, регулирующие деятельность ООПТ в соответствии с федеральным законодательством и уточнением региональной и местной специфики в соответствии с правами, предоставленными федеральным законодательством.

2. Информационно-аналитическое обеспечение.

Основные функции по учету ООПТ осуществляются через ведение Государственного Кадастра особо охраняемых природных территорий, который включает основные сведения, в том числе статус территории, географическое положение и границы, режимы природопользования, эколого-просветительской, научной, экономической, исторической и культурной ценности.



Государственный кадастр ООПТ ведется в целях оценки состояния природно-заповедного фонда, определения перспектив развития сети данных территорий, повышения эффективности государственного контроля соблюдения соответствующего режима, а также учета данных территорий при планировании социально-экономического развития регионов. Порядок ведения государственного кадастра ООПТ устанавливается Правительством Российской Федерации. В рамках полномочий и ответственности субъектов РФ также формируется информация о составе и структуре ООПТ федерального значения, а также ведется учет объектов регионального уровня и местного значения. Между тем следует отметить, что если об объектах федерального уровня существуют специализированные информационные ресурсы, где размещены сведения об объектах федерального уровня – заповедниках, национальных парках, государственных природных заказниках, то на региональном уровне такая информация представлена в крайне ограниченном виде. В единичных случаях можно отметить существование информационных ресурсов, созданных как администрациями, осуществляющими управление ООПТ, так и общественными организациями, занимающимися охраной окружающей среды, пропагандирующими экологическое образование, организующими деятельность в сфере экологического туризма и др. Несмотря на представленность данных информационных ресурсов, можно отметить их разобщенность – так, например, поиск данных ресурсов в Internet возможен только через поисковую строку поисковых серверов. Также нужно отметить, что представленные данные, как правило, содержат только первичную и ограниченную информацию об объ-



екте, что затрудняет получение полной информации о возможностях и потенциале особо охраняемой природной территории.

3. Финансовое обеспечение.

Согласно закону «Об особо охраняемых природных территориях» [8] финансирование деятельности ООПТ осуществляется через закрепленные законом источники финансирования, к которым относят средства федерального, регионального, местного бюджетов, средства внебюджетных фондов, средства международных общественных природоохранных организаций, доходы от собственной деятельности.

Законодательством РФ определены два основных возможных источника финансирования природоохранных и экологических мероприятий, связанных с деятельностью, наносящей вред окружающей среде. Это плата за негативное воздействие на окружающую среду, а также штрафы и суммы по искам о возмещении вреда окружающей среде [1].

Ежегодно законами о Федеральном бюджете устанавливается повышающий коэффициент по этим платежам. В настоящее время Бюджетным кодексом утверждено следующее распределение платы за негативное воздействие: федеральный бюджет – 20 %, бюджет субъекта Федерации – 40 %, остается в местном бюджете – 40 %.

Согласно Бюджетному Кодексу РФ, штрафы и суммы по искам о возмещении вреда окружающей среде подлежат зачислению в местные бюджеты по месту нахождения органа или должностного лица, принявшего решение о наложении штрафа, если иное не предусмотрено федеральным законодательством. В законах о Федеральном бюджете ежегодно прописывается, что суммы по искам о возмещении вреда, причиненного окружающей природной среде, также зачисляются в местные бюджеты и являются источником дохода. Финансирование за счет средств бюджетов различных уровней определяется законом о бюджете, которым закрепляется строка бюджета, по которой осуществляется целевое финансирование природоохранных мероприятий и, в том числе, функционирование особо охраняемых природных территорий.

Расходы на охрану окружающей среды, начиная с 2005 г, Федеральный Закон о бюджетной классификации относит к разделу функциональной классификации расходов бюджетов 0600 «Охрана окружающей среды». Этот раздел включает подразделы: 0601 «Сбор и удаление отходов и очистка сточных вод»; 0602 «Охрана растительных и животных видов и среды их обитания»; 0603 «Прикладные научные исследования в

области охраны окружающей среды»; 0604 «Другие вопросы в области охраны окружающей среды».

Здесь следует отметить, что на федеральном уровне целевое финансирование природоохранной деятельности в целом и функционирования ООПТ можно оценить через размер планируемых расходов и соотнести эти суммы с другими статьями бюджетных расходов и общей суммой расходов бюджета. Как показывает практика, эти расходы определены в суммах, размер которых не покрывает значительную часть потребности в финансировании из-за приоритетности других расходов, а также из-за дефицита бюджета.

На уровне же субъектов РФ и на местных уровнях, как правило, ООПТ упоминаются лишь в общем разделе природоохранных мероприятий, а во многих случаях вообще не учитываются. Таким образом, можно сделать вывод, что бюджетное финансирование хотя и является условно постоянным источником финансирования деятельности ООПТ, на практике не покрывает их потребности. Одним из дополнительных источников финансирования являются средства экологических бюджетных фондов, которые осуществляют целевое финансирование природоохранных и экологических мероприятий.

Для преодоления противоречий в формировании бюджетных расходов на природоохранную и экологическую деятельность выработан некоторый опыт в развитии внебюджетных схем финансирования через развитие межотраслевых комплексных экологических программ. Как показывает опыт, участниками такого финансирования являются средства бюджетных фондов и средств предприятий, реализующих крупные региональные инвестиционные проекты.

Финансирование, осуществляемое за счет средств международных природоохранных организаций, в конце XX века действительно внесло существенный вклад в развитие деятельности особо охраняемых природных территорий в Российской Федерации. Между тем, в настоящее время, когда Россию рассматривают как полноправного участника международного сообщества, этот источник практически исчерпал себя вследствие изменения ориентиров и приоритетов этих организаций в пользу других, развивающихся государств.

Также федеральным законодательством определен еще один источник финансирования деятельности ООПТ – доходы от собственной деятельности, к которым относятся доходы от научной, рекреационной, природоохранной, просветительской, рекламно-издательской деятельности. В развитии



собственных источников финансирования заложен огромный потенциал, поскольку ресурсы ООПТ все более востребованы обществом. Между тем остаются нерешенными проблемы организации эффективной деятельности с целью получения доходов. Основными проблемами низкой эффективности в получении доходов от собственной деятельности являются: отсутствие квалифицированных кадров, недоступность инвестиций, низкая информационная и маркетинговая активность, неразвитость объектов инфраструктуры, отсутствие выстроенных сервисных технологий и др.

В целом можно отметить, что финансовое обеспечение деятельности ООПТ – это трехсторонний процесс. С одной стороны, на федеральном уровне созданы возможности для субъектов Федерации и местного управления. С другой стороны – отмечен нереализованный потенциал возможностей в формировании источников финансирования на региональном и местном уровне. С третьей – практически не использованы возможности получения доходов непосредственно от деятельности, осуществляемой на особо охраняемых природных территориях.

4. Кадровое и управленческое обеспечение.

Для того, чтобы значительно повысить эффективность менеджмента на особо охраняемых природных территориях, требуются развитие и укрепление профессиональных способностей и компетенций персонала и управленческих структур.

Круг новых проблем, встающих перед менеджерами ООПТ, расширяется и усложняется, а для их решения необходимы умения и навыки, что требует новых решений в части кадровой политики. Для совершенствования организационного развития ООПТ важно обеспечить систему преемственности поколений, привлекая к этой деятельности молодежь, создавая возможности для развития, продвигая привлекательность и жизнеспособность



способность карьеры в сфере управления ООПТ, показывая возможности организации предпринимательских структур для популяризации и продвижения продукции и услуг ООПТ.

5. Инфраструктурное и институциональное обеспечение.

Под институтами, регулирующими деятельность ООПТ, понимается совокупность государственных органов, осуществляющих государственный контроль и государственное управление в области их организации и функционирования. Полномочия институтов распределены в уровнях ответственности, определенной федеральным, региональным и местным законодательством.

На федеральном уровне основные функции по управлению ООПТ федерального значения осуществляет Министерство природных ресурсов и экологии РФ. При этом, в недавнем прошлом Председателем Совета Федераций РФ сделано заявление о «необходимости создания Федерального агентства по особо охраняемым территориям, специально уполномоченного осуществлять управление ими».

В рамках делегирования полномочий основные функции по управлению ООПТ регионального значения осуществляют органы исполнительной власти субъектов Федерации, как правило, в каждом регионе РФ созданы Управления природных ресурсов и охраны окружающей среды при администрации региона. Органы местного управления осуществляют управление и контроль в области организации и функционирования ООПТ местного значения.

Слово «инфраструктура» обозначает основание, фундамент, внутреннее строение экономической системы, ее функционирование, динамизм и равновесие, обеспечиваемые

деятельностью общественных и рыночных институтов. Каждый из них представляет собой специализированную организацию, которая действует в рамках особого рынка, эти институты связаны между собой и находятся в зависимости друг от друга. Любая инфраструктура, как экономическая категория, обязательно предполагает наличие некоторого «основного» процесса, по отношению к которому материально-вещественные и трудовые ресурсы, а также организационно-правовые формы деятельности являются вспомогательными, составляя содержание этой инфраструктуры. Под инфраструктурным обеспечением понимается совокупность специализированных организаций (объектов, институтов), помогающих разработке государственной политики в области организации и функционирования ООПТ.

Совпадение целей организаций инфраструктуры и институтов государственного регулирования обеспечивает формирование поля для общественно-государственного партнерства в обеспечении устойчивого развития ООПТ и способствует возникновению эффектов синергии.

6. Научно-методическое обеспечение.

Научно-методическое обеспечение деятельности ООПТ является одним из важнейших условий их успешного функционирования. В основном, научно-методический аппарат накоплен в области экологического и биологического мониторинга, природопользования и т.п. При этом экономический аспект реализуется через разработку экологических программ страны, региона включением в разделы программ социально-экономического развития городов и местностей.

Таким образом, частно-общественно-государственное партнерство в области обеспечения условий устойчивого развития ООПТ является выгодным для всех сторон. Причинами, инициирующими участие всех сторон партнерства в этом процессе, являются следующие.

Для органов государственной сферы управления:

- необходимость в осуществлении основных функций государства по обеспечению прав граждан на качественную окружающую среду;
- ограниченность бюджетного финансирования в сфере охраны природы и развития ООПТ;
- необходимость повышения воспроизводства, обеспечения населения качественными товарами и услугами, являющимися основой для повышения общественного благосостояния.

Для представителей делового сообщества:

- возможность получения доступа к уникальным ресурсам ООПТ;
- возможность создания уникальных товаров и услуг, их продвижение на рынке, удовлетворение спроса, имеющего высокий потенциал и др.

Для представителей образования и науки:

- возможность использования ресурсов ООПТ как базы для выстраивания образовательных программ подготовки кадров, проведения исследований;
- возможность создания разработок для дальнейшего трансфера технологий в рыночную среду и др.

Для рыночных агентов:

- возможность расширения спектра оказания инфраструктурных услуг;
- возможность получения дополнительных доходов от существующих и вновь созданных хозяйствующих субъектов;
- возможность от роста доходов и экономического благосостояния населения и др.

Для общественных и профессиональных организаций:

- возможность осуществления контроля использования ресурсов ООПТ;
 - возможность участия в информационном обмене, повышении экологической грамотности населения;
 - возможность решения глобальных и частных экологических задач по сохранению качества окружающей природной среды и др.
- Таким образом, частно-общественно-государственное партнерство в сфере ресурсного обеспечения устойчивого развития ООПТ позволяет учесть интересы всех заинтересованных сторон, выстроить механизмы, стимулирующие инновационную и предприни-

мательскую среду, повысить качество жизни человека и среды его обитания, создать основу для устойчивого развития особо охраняемых природных территорий.

Литература

1. Об одобрении Экологической доктрины Российской Федерации // Распоряжение Правительства РФ №1225-р от 31.08.2002г. [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».
2. Об охране окружающей среды от 10.01.2002 №7-ФЗ [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».
3. О животном мире от 22.03.1995 №52-ФЗ [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».
4. Земельный кодекс от 25.10.2001 №136-ФЗ [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».
5. Лесной кодекс от 08.11.2006 №200-ФЗ [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».
6. О природных лечебных ресурсах, лечебно-оздоровительных местностях и курортах от 23.02.1995 №26-ФЗ [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».
7. Об объектах культурного наследия (памятников истории и культуры) народов Российской Федерации от 24.05.2002 №73-ФЗ [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».
8. Об особо охраняемых природных территориях от 15.02.1995 №33-ФЗ [<http://www.consultant.ru>] / СПС «Консультант Плюс».



L.V. Salova

RESOURCE MANAGEMENT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF PROTECTED AREAS

The current state of resource management of protected natural territories as objects of state regulation are analysed. The results of the study revealed a set of core management

issues to create conditions for sustainable development and their feasibility based on public-private partnership.

Key words: protected areas, sustainable development

ОСОБЕННОСТИ разложения гербицида 2,4-Д в системе почва-вода-донные **ОТЛОЖЕНИЯ**

Установлено более ускоренное разложение гербицида 2,4-Д (2,4-Дихлорфеноксисукусная кислота) в лугово-аллювиальной почве (пойма р. Ока, Московская область), чем в речных донных отложениях и отсутствие этого процесса в воде в течение длительного периода времени. Кратное загрязнение почвы и донных отложений не оказывало существенного влияния на скорость разложения 2,4-Д в этих средах. Разложение 2,4-Д в воде проявлялось только при наличии донных отложений и оно усиливалось при уменьшении соотношения вода:донные отложения.



Введение

При обработке посевов пестицидами, как химическими средствами защиты растений, определенная их часть попадает на почву. При этом не исключается возможность миграции пестицида внутрипочвенным или поверхностным стоком в растворенной, эмульгированной или сорбированной на почвенных частицах форме и поступления в воду и донные отложения близлежащей реки. Следует отметить, что в проточной воде осаждение сорбированной формы пестицидов в донных отложениях выражено слабо. Иное положение складывается при замедленном течении, когда начинают формироваться обширные зоны заиления и когда пестициды, находящиеся в сорбированном состоянии на взвешенных частицах, выводятся из толщи воды и вследствие седиментации оседают на дно и накапливаются. В этой связи, для представления риска применения пестицида в водосборной площади, важное геоэкологическое значение имеет оценка разложения данного вещества в системе почва-вода-донные отложения как свидетельство ее самоочищающей способности. Однако оперативное получение такой информации возможно только в лабораторных условиях, позволяющих моделировать оптимальные условия разложения пестицида в исследуемых средах и коррект-

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

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

но вычленять действие отдельных факторов на этот процесс.

Основная цель настоящей работы состояла в оценке особенностей разложения гербицида 2,4-Д (2,4-Дихлорфеноксисукусная кислота) в системе почва-вода-донные отложения в лабораторных условиях (рис. 1).

Известно, что данный гербицид в форме эфиров и диметиламинной соли, а также в комбинации с другими препаратами применяется для борьбы с нежелательной растительностью на различных сельскохозяйственных (зерновых, кормовых, масличных, эфирномасличных) культурах [1].

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследований были выбраны лугово-аллювиальная почва (пойма р. Ока, Московская область), вода и донные отложения р. Ока, где последние с геохимической точки зрения представляют собой органо-минеральные образования. В первом опыте исследовали разложение 2,4-Д отдельно в почве, донных отложениях и речной воде при внесении вещества соответственно в дозах 50, 50 мг/кг

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

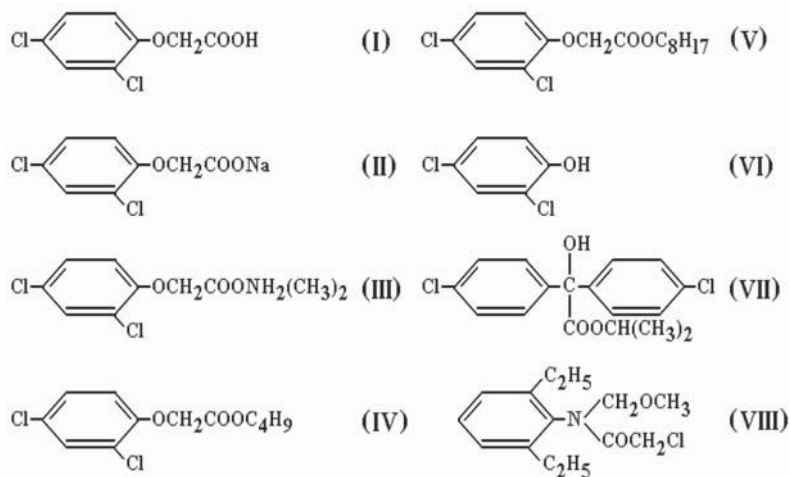


Рис. 1. Пестициды: I – 2,4-Дихлорфеноксиксусная кислота (2,4-Д); II – Натриевая соль 2,4-Д (агрион); III – Диметиламинная соль 2,4-Д (2,4-ДМА); IV – Бутиловый эфир 2,4-Д (бутапон); V – Октиловый эфир 2,4-Д (октапон); VI – 2,4-Дихлорфенол (2,4-ДХФ, метаболит 2,4-Д); VII – Изопропиловый эфир 4,4'-Дихлорбензиловой кислоты (хлорбензилат); VIII – N-Метоксиметил-2,6-ди(этил)хлорацетанилид (алахлор).

и 10 и 50 мг/л. Образцы почвы и донных отложений при влажности 100% капиллярной влагоемкости и температуре 28°C инкубировали в чашках Петри, а пробы воды здесь и далее – в колбах Эрленмейера. Во втором опыте изучали влияние кратного загрязнения почвы и донных отложений гербицидом в дозе 50 мг/кг на скорость его разложения. И наконец, в третьем опыте оценивали разложение 2,4-Д в дозе 50 мг/л в воде с добавлением в нее донных отложений в соотношении 10:1, 5:1, 1:1, и 0,4:1. В определенные сроки анализа из почвы и донных отложений методом центрифугирования извлекали их жидкую фазу (капиллярную влагу) и вместе с пробами воды определяли в них содержание 2,4-Д на жидкостном хроматографе высокого давления LIQUOPUMP 312/1 с UV ДЕТЕКТОР 308. Константу скорости разложения (k) 2,4-Д в различных средах рассчитывали по формуле $k = (\ln y_0/y)/t$, где y_0 – исходное содержание вещества, y – содержание вещества за время t .

Результаты и их обсуждение

Известно, что процесс разложения 2,4-Д в почве или донных отложениях характеризуется периодом, представляющим собой время, необходимое для развития в среде достаточно многочисленной популяции специфических микроорганизмов, разлагающих гербицид и когда концентрация вещества существенно не меняется [2].

После этого наступает стадия быстрого разложения гербицида, что связано с приобретением микроорганизмами способности использовать данное вещество в качестве субстрата, т.е. питательной среды для их роста. При этом микробиологическое разложение вещества происходит в жидкой фазе, где вещество уже находится или переходит в нее в результате десорбции из поглощенного твердой фазой состояния (рис. 2). Десорбцию вещества инициирует уменьшение его концентрации в жидкой фазе в результате разложения. Следует также отметить, что наиболее доступной для микроорганизмов является та часть пестицида, которая находится в капиллярной влаге, так как развитие клеток в почвах и донных отложениях проходит именно в капиллярах, заполненных водным раствором.

В первом опыте было установлено, что разложение 2,4-Д происходит быстрее в почве, чем в речных донных отложениях. Соответствующие значения константы скорости разложения вещества составили для почвы 0,803(0,747-0,841) и донных отложений 0,522(0,497-0,559) сут⁻¹. Эти различия в разложении 2,4-Д при практически одинаковых физико-химических свойствах почвы и донных отложений (рН 7,9-8,0, содержание $C_{общ}$ 3,3-3,7% и ила, т.е. частиц размером

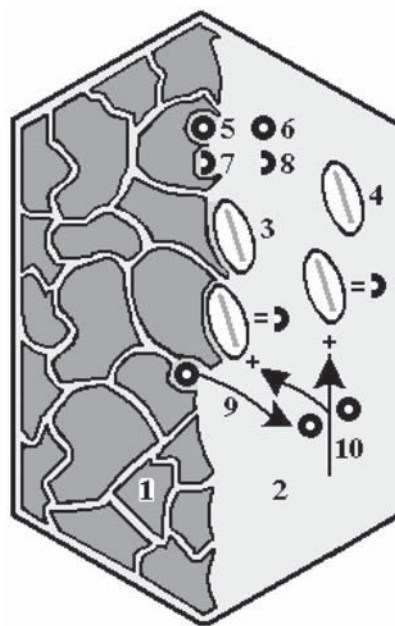


Рис. 2. Микробиологическое разложение гербицида 2,4-Д (2,4-Дихлорфеноксиксусная кислота) в почве и донных отложениях. 1 – Твердая фаза; 2 – жидкая фаза (капиллярная влага); 3 – адгезированная бактерия; 4 – бактерия в жидкой фазе; 5 – сорбированный гербицид; 6 – гербицид в жидкой фазе; 7 – сорбированный метаболит гербицида 2,4-ДХФ (2,4-Дихлорфенол); 8 – метаболит гербицида 2,4-ДХФ в жидкой фазе; 9 – десорбция гербицида; 10 – разложение гербицида.



<0,001 мм, 10,5-11,6%) можно объяснить относительной меньшей численностью в последних специфических микроорганизмов, приводящих к разложению вещества через 2,4-Дихлорфенол (2,4-ДХФ) и далее до диоксида углерода, воды и хлор-иона [2]. Образование 2,4-ДХФ из 2,4-Д наблюдалось и в ходе наших опытов, когда концентрация данного метаболита в жидкой фазе неуклонно возрастала с убылью содержания самого гербицида.

Между тем разложение 2,4-Д в речной воде за длительный период времени (>100 сут) не происходило. Это согласуется с классификацией по персистентности пестицидов в водной среде, по которой исследуемое вещество отнесено к высокостабильным соединениям [3]. Об опасности загрязнения водной среды 2,4-Д свидетельствуют санитарно-гигиенические нормативы, разработанные для данного гербицида. Так, предельно допустимые концентрации (ПДК) для диметиламинной и натриевой солей и бутилового эфира 2,4-Д в воде, составляют соответственно 0,2 и 1,0 и 0,5 мг/л [4, 5]. Концентрации веществ, вызывающие гибель 50% рыбы (СК₅₀) при заданной экспозиции для 2,4-Д, а также диметиламинной соли, бутилового и октилового эфиров 2,4-Д (эфирные формы в пересчете на кислоту) были соответственно 0,35-5,2 мг/л (при экспозиции 96 ч), 19,0 мг/л (при экспозиции 24 ч), 2,5 мг/л (при экспозиции 24 ч) и 2,0 мг/л (при экспозиции 48 ч).

Результаты второго опыта показали, что кратная обработка почвы и донных отложений 2,4-Д существенно не снижала самоочищающую способность этих сред. Так, значения константы скорости разложения при второй и третьей обработке гербицидом для почвы составили соответственно 0,646(0,646-0,646) и 0,744(0,719-0,756) сут⁻¹,

для донных отложений – 0,383(0,378-0,393) и 0,434(0,409-0,468) сут⁻¹. Как видно из этих показателей скорость разложения гербицида в донных отложениях при кратном загрязнении по-прежнему была ниже, чем в почве. В целом, отсутствие значительных изменений в самоочищающей способности этих сред от 2,4-Д можно связать с адаптацией специфических микроорганизмов к веществу. Предполагается, что этот феномен, выражаемый через увеличение численности микроорганизмов, разлагающих 2,4-Д, достигается трансмиссией плазмид (внехромосомных элементов дезоксирибонуклеиновой кислоты), содержащих генетическую информацию, необходимую для процесса разложения гербицида [6]. Так, в частности у штамма (чистой культуры) *Alcaligenas paradoxus*, характеризующегося ярко выраженной способностью разлагать 2,4-Д, была обнаружена трансмиссивная плазида рJP4, несущая генетическую информацию, которая обеспечивала осуществление процесса разложения гербицида.

В третьем опыте было установлено, что самоочищающая способность воды начинает проявляться только в присутствии донных отложений и за относительно короткий промежуток времени, составляющий не более 3 сут. При этом самоочищающая способность усиливается с сужением соотношения вода:донные отложения (10:1, 5:1, 1:1, 0,4:1). Значения константы скорости разложения 2,4-Д для соответствующих соотношений составляли 0,010 (0,007-0,014), 0,011 (0,005-0,016), 0,041 (0,036-0,047) и 0,522 (0,497-0,559) сут⁻¹, т.е. чем ближе по колонке водного объекта к донным отложениям, тем интенсивнее идет процесс разложения гербицида. Значимая роль донных отложений в самоочищающей способности водной среды объясняется тем, что их микроорганизмы по сравнению с обитателями водной толщи являются автохтонными, т.е. типичными и постоянными обитателями и более адаптированными к условиям водного объекта, чем последние. При этом концентрация микроорганизмов в донных отложениях, обычно на 2-4 порядка выше, чем в воде и поэтому осуществляемые ими процессы разложения гербицида протекают интенсивнее.

Существенное влияние донных отложений на самоочищающую способность водной среды от пестицидов было установлено ранее и другими исследователями. Так, в модельных опытах [7] добавление донных отложений в воду из р. Авон (Западная Австралия) также увеличивало скорость разложения 2,4-Д. Разложение акарицида хлорбензилата, применяемого для борьбы с рас-

тительными клещами, в воде из озер Кейюга и Сенека (штат Нью-Йорк, США), происходило только в присутствии донных отложений [8]. Содержание гербицида алаchlора начинало снижаться в воде из р. Олона (Италия) также при добавлении донных отложений [9].

Заключение

Таким образом, особенности разложения гербицида 2,4-Д в системе почва–вода–донные отложения заключаются в том, что вода является слабым звеном самоочищающей способности данной системы, так как разложение вещества не происходит в течение длительного периода времени даже при оптимальном режиме температуры. Поэтому при использовании 2,4-Д как химического средства защиты растений на склоновых территориях или вблизи водных объектов важно учитывать факт возрастания риска миграции вещества в системе почва–вода–донные отложения. В качестве основной профилактической меры, позволяющей уменьшить риск попадания гербицида в водные объекты, прежде всего, является запрещение его применения перед дождем или во время дождя. Для максимально возможного предотвращения поступления загрязненных гербицидом ливневых вод с сельскохозяйственных полей в водные объекты рекомендуется их прибрежные участки обваловывать, одерновывать или обсаживать кустарником.

Ключевые слова:

почва,
речная вода,
донные отложения,
гербицид 2,4-Д,
скорость разложения

Литература

1. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. 2010 год. Справочное издание. 804 с.
2. Лус М. Феноксилкарбонные кислоты // Разложение гербицидов. М.: Мир. 1971. С. 9-56.
3. Врочинский К.К. Стабильность пестицидов в воде // Химия в сельском хозяйстве. 1981. № 10. С. 43-45.
4. Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. 352 с.
5. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. М. 1993. 142 с.
6. Чкаников Д.И. Поведение 2,4-Д и других хлорфеноксикислот в почве // Агрехимия. 1983. № 12. С. 111-123.
7. Nesbitt H.J., Watson J.R. Degradation of the herbicide 2,4-D in river water - II. The role of suspended sediment, nutrients and water temperature // Water Research. 1980. V. 14. № 12. P. 1689-1694.
8. Wang Y.-S., Madsen E.L., Alexander M. Microbial degradation by mineralization or cometabolism determined by chemical concentration and environment // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 1985. V. 33. № 3. P. 495-499.
9. Galassi S., Provini A., Mangiapan S., Benfenati E. Alachlor and its metabolites in surface water // Chemosphere. 1996. V. 32. № 2. P. 229-237.



R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

2,4-D HERBICIDE DEGRADATION IN SOIL-WATER-BOTTOM SEDIMENT SYSTEM

Degradation of 2,4-D herbicide is proved to be more effective in meadow-alluvial soil (floodplain of the Oka river, Moscow region), than in river bottom sediments. The degradation process doesn't take place in water body through long

period of time. Multiple pollution of soil and bottom sediments did not render essential influence on rate of 2,4-D degradation. Degradation of 2,4-D in water was shown only in the presence of bottom sediments and it amplified at

narrowing water/bottom sediments correlation.

Key words: soil, river water, bottom sediments, 2,4-D herbicide, degradation rate

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

в тканях и органах рыб рода *Abramis* Куйбышевского водохранилища

Показаны особенности содержания и распределения тяжелых металлов (Fe, Zn, Cu, Cr, Pb) в мышцах, жабрах, чешуе, сердце, печени, гонадах рыб рода *Abramis* (лещ, синец) в возрасте восьми лет, обитающих в Куйбышевском водохранилище. Установлено влияние факторов (пол, тип питания) на уровень содержание тяжелых металлов в тканях и органах исследуемых видов рыб.

Введение

Рыбы являются важным звеном в трофической организации экосистемы. В течение всего онтогенеза рыб металлы из окружающей среды и кормовых компонентов поступают и аккумулируются в различных органах и тканях. Загрязнение воды в Куйбышевском водохранилище значительно превышает предельно допустимые концентрации (ПДК): по меди - в 3,0 раза, по цинку - в 2,7, по железу - в 1,3 [1]. Проблема аккумуляции токсикантов в тканях и органах основных промысловых видов рыб Куйбышевского водохранилища стоит очень остро в связи с использованием их в пищу населением [2]. Поэтому контроль аккумуляции тяжелых и токсичных металлов (Zn, Cu, Cr, Pb, Fe) в рыбах Куйбышевского водохранилища актуален и необходим.

Цель работы – исследовать содержание тяжелых металлов (Zn, Cu, Fe, Cr, Pb) и их распределение в тканях и органах промысловых видов рыб рода *Abramis* Куйбышевского водохранилища в зависимости от характера биотопа и пола гидробионта

Материалы и методы исследования

Прослеживая способность металлов к накоплению в тканях и органах рыб, необходимо учитывать их трофический уровень, определяющий механизм

А.С. Ваганов*,
аспирант
кафедры «Химия»,
ГОУ ВПО
Ульяновский
государственный
технический
университет



поступления и особенности накопления металлов. В этой связи для изучения микроэлементного состава выбрано два вида рыб, относящихся к роду *Abramis*, которые занимают различные экологические ниши: 1 – лещ (*Abramis brama* (Linnaeus, 1758)), бентофаг; 2 – синец (*A. ballerus* (Linnaeus, 1758)), зоопланктофаг.

Определение возраста леща и синца производили по спилам первого луча дорсального плавника, щуки – первого луча вентрального плавника. Пол рыбы и стадия зрелости определяли в ходе исследования гонад.

В период 2009-2010 гг. были организованы экспедиции по натурному обследованию выбранной акватории Куйбышевского водохранилища (Ундоровский плёс). Сбор ихтиологического материала осуществляли постановкой ставных сетей на глубину от 8 до 15 м.

Для физико-химического анализа использовали дифференцированные пробы различных тканей и органов исследуемых рыб:

* Адрес для корреспонденции: waganovas@mail.ru

мышцы, жабры, чешуя, печень, гонады. Для получения статистически достоверных результатов для каждой пробы использовали от 18 до 25 особей. Этой операцией достигалось количественное интегрирование каждой пробы. После отбора проб исследуемых гидробионтов (лещ, синец) органы и ткани рыбы упаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили в морозильной камере холодильника согласно ГОСТ 7631-85.

Валовое содержание ТМ (Fe, Zn, Cu, Pb, Cr) в пробах биологических образцах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Спектр-5М» по методике ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02. Пробоподготовку биологического материала для физико-химического анализа проводили согласно ГОСТ 26929-94. Результаты анализов обрабатывали с помощью программы Microsoft Excel.

Результаты и их обсуждение

Накопление элементов в тканях и органах рыб зависит от абиотических условий, занимаемой экологической ниши, пола и возраста. Лещ и синец являются близкими в систематическом отношении видами рыб, которые отличаются в трофических и топических предпочтениях [3].

На рис. 1 представлено содержание тяжелых металлов (ТМ) в тканях и органах леща (8+) Куйбышевского водохранилища. Установленные нормативные показатели содержания ТМ в продовольственном сырье и пищевых продуктах (ПДК, мг/кг): железа – 30,0; цинка – 40,0; меди – 10,0; хрома – 1,0; свинца – 1,0 [4].

Содержание всех исследуемых ТМ в тканях и органах самок леща (8+) выше, чем у самцов. Содержание хрома, меди и свинца во всех исследуемых тканях и органах леща (8+) находится в пределах ПДК.

В результате исследования выявлено превышение нормативов у самок и самцов леща по железу в сердце, печени и гонадах. Приоритетное превышение ПДК железа наблюдается у самок в следующих органах: сердце – 1,5 ПДК; печень – 8,1 ПДК; гонады – 1,6 ПДК. Превышение ПДК цинка в органах у самок и самцов леща наблюдается в равной степени одинаково: сердце – 1,3 ПДК, печень – 2,3 ПДК.

В распределении ТМ по тканям и органам самок леща отмечаются некоторые особенности, которые можно представить в виде следующего ряда убывания: мышцы – Zn>Fe>Cu>Cr>Pb; сердце – Zn>Fe>Cu>Pb>Cr; печень – Fe>Zn>Pb>Cu>Cr; жабры, чешуя и гонады – Fe>Zn>Cu>Pb>Cr. У сам-

цов леща ряд содержания ТМ по тканям и органам следующий: мышцы – Zn>Fe>Cu>Cr>Pb, сердце – Zn>Fe>Cu>Pb>Cr, жабры – Fe>Zn>Pb>Cu>Cr, чешуя и гонады – Fe>Zn>Cu>Pb>Cr, печень – Fe>Zn>Pb>Cu>Cr. Более высокое содержание меди наблюдается в мышцах и печени леща. Выявлено также высокое содержание хрома в мышцах и значительное его содержание в жабрах и чешуе, что может говорить о возможности его попадания в организм леща сорбцией из окружающей среды.

В наибольшей степени свинец в организме леща аккумулируется в печени и сердце. Значительное его содержание отмечено также в жабрах и чешуе, что возможно, указывает на два пути поступления этого поллютанта в организм рыбы: трофический и сорбционный.

Повышенное содержание железа и цинка в исследуемых органах леща, вероятно, объясняется их физиологической важностью для организма рыб. Железо играет значительную роль в дыхательной функции за счет включения в состав дыхательного пигмента. Количество гемоглобина и, следовательно, железа в тканях и органах зависит от актив-

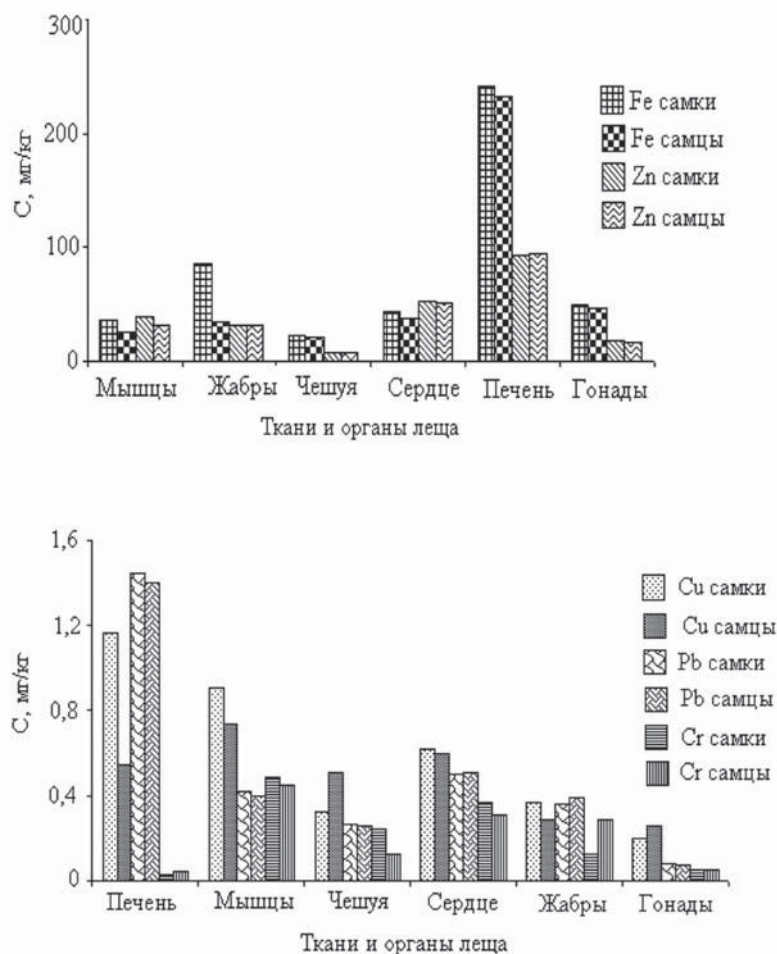


Рис. 1. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах леща Куйбышевского водохранилища, мг/кг сырой массы (2010 г.).

ности организма. Цинк является активатором карбоксилаз [5].

Хром и свинец – это физиологически неактивные металлы, обладающие выраженным токсическим эффектом. Их содержание в воде Куйбышевского водохранилища, не превышает ПДК [6].

На рис. 2. показано содержание ТМ в тканях и органах синца (8+) Куйбышевского водохранилища. Во всех исследуемых органах и тканях синца содержание хрома и меди не превышает установленные нормативы ПДК. У самок синца железо в пределах ПДК содержится в чешуе; у самцов – в чешуе и мышцах. Превышение ПДК свинца наблюдается в печени у самок – 1,5 ПДК, у самцов – 1,4 ПДК. Содержание цинка превышает установленные нормативы в сердце и печени: у самок (сердце – 1,3 ПДК; печень – 2,3 ПДК), у самцов (сердце – 1,3 ПДК; печень – 2,4 ПДК).

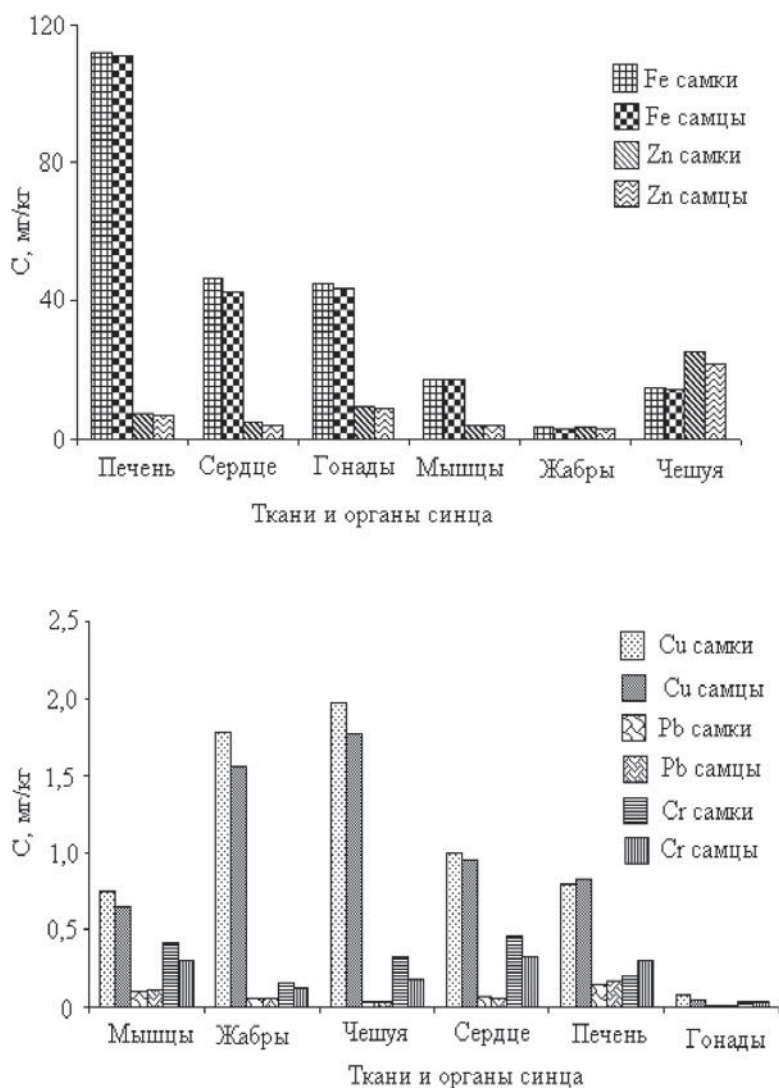


Рис. 2. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах синца Куйбышевского водохранилища, мг/кг сырой массы (2010 г.).

Характер распределения поллютантов у самок и самцов сходен и может быть представлен в виде следующих рядов убывания: мышцы, сердце, жабры и гонады – Fe>Zn>Cu>Cr>Pb; чешуя – Zn>Fe>Cu>Cr>Pb; печень – Fe>Zn>Cu>Pb>Cr. В литературе по исследуемой теме отмечается избирательное накопление ТМ различными органами рыб, причем наиболее интенсивно накопление элементов происходит в органах, контактирующих с водой - чешуе, жабрах [7].

Распределение меди по органам синца выглядит следующим образом: чешуя→жабры→сердце→печень→мышцы→гонады. Наибольшая концентрация меди у синца наблюдается в чешуе и жабрах, что, возможно, свидетельствует о сорбционном характере поступления этого металла в организм синца. Вместе с тем установленное высокое содержание меди в печени и мышцах показывает характер её аккумуляции в организме синца. Высокое содержание хрома отмечается в мышцах, при этом у самок его концентрация выше. Аккумуляция свинца отмечается, в основном, в печени и мышцах синца.

Заключение

Установлено, что содержание всех исследуемых ТМ в тканях и органах самок леща (8+), самок синца (8+) выше, чем у самцов. Во всех исследуемых тканях и органах рыб рода *Abramis* установлено максимальное содержание железа (8,1 ПДК), минимальное – хрома (0,04 ПДК).

Превышение предельно допустимых концентраций в исследуемых тканях и органах рыб рода *Abramis*, обитающих в Куйбышевском водохранилище, отмечено для железа и цинка. Во всех исследуемых органах леща (8+), синца (8+) в пределах нормативов ПДК содержатся медь и хром. Специфика аккумуляции свинца наблюдается в печени у самок и самцов синца; в организме леща (8+) содержание этого металла находится в пределах ПДК.

Представлено распределение ТМ в организмах рыб рода *Abramis*, характеризующееся неоднородностью, что определяется физико-химическими свойствами элементов, функциональными особенностями тканей и органов, эколого-биологическими характеристиками изучаемых видов рыб. Аккумуляция ТМ у леща наблюдается, в основном, в печени (железо, цинк, медь и свинец); в мышцах – хром. Установленная закономерность аккумуляции ТМ у синца следующая: в печени – железо и свинец; в чешуе – цинк и медь; в мышцах и сердце – хром.

Литература

1. Информационный бюллетень о состоянии поверхностных водных объектов, водохозяйственных систем и сооружений на территории Ульяновской области за 2009 год / Комитет природных ресурсов Ульяновской области. Отдел водных ресурсов по Ульяновской области. Ульяновск, 2010. 32 с.
2. Розенберг Г.С. Волжский бассейн: экологическая ситуация и пути рационального природопользования / Г.С. Розенберг, Г.П. Краснощеков. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1996. 249 с.
3. Ваганов А.С. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах леща Куйбышевского водохранилища / А.С. Ваганов, Е.С. Ваганова, Е.С. Климов // Тез. докл. Всерос. научно-практической конф. «Экологические проблемы промышленных городов», Саратов, 2011. Саратов: СГТУ, 2011. С. 32-34.
4. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.3.2.560-96 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов». Утв. постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 24 октября 1996 г. N 27. 15 с.
5. Степанова Н.Ю. Фактора и критерии оценки экологического риска для устойчивого функционирования Куйбышевского водохранилища. Автореф. дис..... д-ра биол. наук. Ульяновск, 2008. 44 с.

Ключевые слова:

тяжелые металлы
в рыбах рода
Abramis,
распределение
поллютантов
по органам
гидробионтов



6. Евланов И.А. Этапы антропогенного воздействия на ихтиофауну Средней Волги / И.А. Евланов, С.В. Козловский, А.К. Минеев // Тез. докл. науч.-практ. конф. «Взаимодействие природы и человека на границе Европы и Азии», Самара. 1996. С. 90-92.
7. Батоян В.В. Микроэлементы в рыбах Куйбышевского водохранилища / В.В. Батоян, В.Н. Сорокин // Экология, 1989. № 6. С. 81-83.



A.S. Vaganov

HEAVY METALS DISTRIBUTION IN TISSUES AND ORGANS OF ABRAMIS GENUS FISH OF KUIBYSHEV RESERVOIR

Peculiarities of heavy metal (Fe, Zn, Cu, Cr, Pb) distribution have been shown in muscles, gills, scales, heart, liver, gonads of *Abramis* genus fish (bream, blue bream) at the age

of eight years, living in the Kuibyshev reservoir. The influence of such factors as gender and food on the level of heavy metals in tissues and organs has been studied.

Key words:

heavy metals, genus *Abramis* fish, pollutants in aquatic bodies