

Название журнала	ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	10



	Название статьи	Страницы	Цит.
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ			
	СТОЙКИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЮГО-ВОСТОЧНОМ РАЙОНЕ АЗОВСКОГО МОРЯ Галиулин Р.В., Галиулина Р.А.	3-8	1
	ИЗОМОРФИЗМ СИСТЕМОФОРМИРУЮЩИХ ПРИЗНАКОВ Р. ДОН Шаврак Е.И.	9-16	1
	ИОННЫЙ СТОК РЕК СЕВЕРНОГО ПРИОХОТОМОРЬЯ Ушаков М.В.	17-20	1
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ			
	РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ Р. ТОМЬ Русских И.В., Гулая Е.В., Кадычагов П.Б., Дучко М.А.	21-27	0
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД			
	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ МАЛОМУТНЫХ ЦВЕТНЫХ ВОД В СЛОЕ ВЗВЕШЕННОГО ОСАДКА. ЧАСТЬ 2 Журба М.Г.	28-34	0
	ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОЗОНА ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ И ДЕТОКСИКАЦИИ СОЛЕННЫХ ВОД Разумовский С.Д., Андреев В.М., Гриневич Т.В., Константинова М.Л., Коровина Г.В., Кузнецова Н.В.	35-39	0
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ			
	ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ Баренбойм Г.М., Чиганова М.А.	40-46	12
ГИДРОБИОЛОГИЯ			
	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВОДУ ВЕЩЕСТВ С МАКРОФИТАМИ: МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПУСТИМЫХ НАГРУЗОК Остроумов С.А., Соломонова Е.А.	53-60	2
	МИКРОФИТОБЕНТОС САПРОПЕЛЯ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ РЕГЕНЕРАЦИИ ЛЕЧЕБНОЙ ГРЯЗИ Шкундина Ф.Б., Зарипова А.Г.	61-65	2
	МЕЖГОДОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЗООПЛАНКТОНА ОЗЕРА ХАР-УС, ДУРГУНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА И РЕКИ ЧОНОХАРАЙХ, МОНГОЛИЯ Крылов А.В., Мендсайхен Б.	66-72	1
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ			
	АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Остафейчук Н.В.	73-77	0
	МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЛИНЫ СЕРГИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАК СОРБЕНТА ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ Везенцев А.И., Добродомова Е.В., Перистая Л.Ф., Воловичева Н.А., Перистый В.А.	78-84	2
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ			
	ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АНИОННОГО СОСТАВА И ОБОБЩЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ТАЛЫХ ВОД КАК СРЕДСТВО КОНТРОЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В УСЛОВИЯХ МЕГАПОЛИСА Елипашева Е.В., Колобаева В.Е., Куликов П.Н., Сергеев Г.М.	85-90	0

ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

	О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ФОНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕГО ДЕЙСТВИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ. ЧАСТЬ 2 <i>Артамонов А.А., Пруцкая Л.Д., Мисин В.М.</i>	91-95	0
SHORT COMMUNICATIONS			
	РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД <i>Краснова Т.А., Соловьев Н.В.</i>	96-98	0
	ВЛИЯНИЕ СТОКОВ С ТЕРРИТОРИИ Г. СМОЛЕНСК НА ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ МАЛЫХ ВОДОТОКОВ <i>Анкинович И.В., Шкаликов В.А.</i>	99-105	0
	ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ СВИНОВОДЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ <i>Свинцов А.П., Польшов К.Е.</i>	106-112	2
	ВЛИЯНИЕ КАРАБАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО КОМБИНАТА НА СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В РЫБЕ АРГАЗИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА <i>Давыдова Н.А., Нохрин Д.Ю., Грибовский Ю.Г.</i>	114-118	1

СТОЙКИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ соединения в юго-восточном районе **АЗОВСКОГО МОРЯ**

Проведены анализ и обобщение информации по стойким хлорорганическим соединениям (дихлордифенилтрихлорметилметан, гексахлорциклогексан, полихлорбифенилы), обнаруживаемым в юго-восточном районе Азовского моря. Обозначены экологический риск загрязнения данными соединениями, факторы и меры, соответственно, увеличивающие и уменьшающие этот риск.

Введение

К числу значимых экологических проблем современности следует отнести продолжающееся обнаружение в окружающей среде широко и длительно применявшихся в прошлом в сельском хозяйстве и здравоохранении пестицидов – дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ) и гексахлорциклогексана (ГХЦГ), в промышленности – специальных ингредиентов, таких как полихлорбифенилы (ПХБ) (рис. 1). Чрезвычайно высокая стойкость данных химических соединений в окружающей среде явилась причиной образования их импактных зон на суше и в прибрежной части морей, характеризующихся аномально высоким содержанием по сравнению с фоновыми количествами веществ в почве, воде и донных отложениях. Примером импактных зон на суше и в море является юго-восточный район Азовского моря (рис. 2).

Основная цель данной работы состояла в анализе и обобщении информации по стойким хлорорганическим соединениям (ДДТ, ГХЦГ, ПХБ), обнаруживаемым в юго-восточном районе Азовского моря.

Результаты и их обсуждение

Пестициды ДДТ и ГХЦГ

О значительных масштабах загрязнения окружающей среды, в частности ДДТ, свидетельствует факт, что за более чем 50 лет его применения в сельском хозяйстве и здраво-

Р.В. Галиулин*,
доктор
географических наук,
ведущий научный
сотрудник,
ФГБУН Институт
фундаментальных
проблем биологии
Российской
академии наук

Р.А. Галиулина,
научный сотрудник,
ФГБУН Институт
фундаментальных
проблем биологии
Российской
академии наук



охранении в мире было использовано свыше 5 млн. т, что привело к образованию региональных педогеохимических аномалий этого пестицида. Вследствие этого в настоящее время наблюдают его поступление из загрязненной почвы в воду, растения, пищевые цепи животных, птиц, рыб и человека и накопление в его тканях, крови и грудном молоке [1]. Так, исследования [2], проведенные еще в 1990-х гг. в дельте р. Кубань показали, что ДДТ и его метаболиты ДДЭ и ДДД были обнаружены в почвах под рисом, пшеницей, капустой, виноградниками и садами и их суммарное максимальное содержание достигало, соответственно, 3,6; 1,2; 2,0; 0,9 и 21,9 предельно допустимой концентрации, ПДК (100 мкг/кг).

Чрезвычайно высокая стойкость ДДТ в почве определяется экзотичностью структуры его молекулы для микроорганизмов, которые метаболизируют различные химические соединения до степени глубокой деструкции, а также отсутствием необходимого для этого процесса оптимального сочетания показателей температуры, влажности,

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

ми. Для самок осетровых рыб были характерны такие признаки патологии, как изменения параметров детоксикационной системы печени, содержания белка во всех тканях, асинхронность созревания ооцитов (яйцеклеток) и т.п. Хлорорганические пестициды в рыбе передаются по пищевой цепи к человеку как потребителю рыбы речного и морского промысла, увеличивая частоту злокачественных новообразований, вызывая патологию крови, печени и другие заболевания.

Ингредиенты промышленного использования ПХБ

ПХБ представляют собой хлорпроизводные бифенила, содержащие в молекуле от одного до десяти атомов хлора, что выражается в существовании 10 гомологов. Не имея, в отличие от ДДТ, этанового мостика между кольцами, ПХБ более устойчивы к действию факторов окружающей среды [7]. ПХБ могут поступать в окружающую среду в результате утечек из трансформаторов, конденсаторов, теплообменников или гидравлических систем, выщелачивания и испарения из различных технических установок, а также в результате сброса жидких промышленных отходов [8]. Отмечено использование ПХБ в прошлом в качестве наполнителей пестицидных препаратов. Поэтому не случайным оказалось обнаружение ПХБ в дельте р. Кубань, в почвах под садами и виноградниками в количествах до 11,5 и 41,1 ориентировочно допустимой концентрации (60 мкг/кг) [2].

Потенциальными источниками ПХБ в почве и воде могут быть также широко применявшийся в прошлом в рисоводстве пестицид пропанид и его основной метаболит 3,4-дихлоранилин [9]. Так, согласно [10], под действием солнечного света в водных растворах пропанида могут образовываться дихлорбифенилы. В опытах [11] была показана возможность бактерии *Escherichia coli* с нитратредуктазной ферментативной системой превращать 3,4-дихлоранилин в присутствии нитратов, через стадию diaзониевого катиона, в ди-, три- и тетрахлорбифенилы.

Предполагается, что значительная часть произведенного во всем мире ПХБ (1,1-1,2 млн. т) поступила в пресные и морские воды и вследствие этого загрязненность ПХБ донных отложений водных объектов мира всегда существенно больше, чем хлорорганическими пестицидами [7, 12, 13]. Это подтверждается информацией, представленной на *рис. 1*, где доля образцов донных отложений с соотношением $\Sigma\text{ПХБ}/\Sigma\text{ДДТ} > 1$ в водных объектах дельты р. Кубань была преобладающей (84 %) [2]. ПХБ, также как и хлорорганические

пестициды, мигрируют с водной массой на значительные расстояния в растворенной, адсорбированной на взвеси и в коллоидальной формах. Водные организмы способны накапливать ПХБ, причем их концентрация в водорослях, планктоне и рыбе находится в тесной корреляции с их содержанием в донных отложениях [8]. Действие ПХБ, например, на рыбу, носит кумулятивный характер, и их токсичность увеличивается по мере уменьшения степени хлорирования препаратов [14]. Исследования [6], проведенные в юго-восточном районе Азовского моря, показали, что по аналогии с хлорорганическими пестицидами, в осетре и судаке наибольшее количество ПХБ накапливалось в печени и гонадах по сравнению с мышцами, в то время как в сельди максимальное содержание ПХБ обнаруживалось в ее мышцах и печени. ПХБ, загрязняя рыбу, передаются по пищевой цепи к человеку и вызывают злокачественные новообразования печени [14, 15].

Факторы, увеличивающие экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями

К числу факторов, увеличивающих экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями можно отнести присутствие в ней нефтепродуктов и синтетических поверхностно-активных веществ, с которыми они могут взаимодействовать и что усиливает их токсический эффект. Показано, что хлорорганические пестициды, приносимые в море реками в виде взвешенных частиц, растворяются в нефтепродуктах, которыми загрязнены воды, и существенно угнетают фотосинтез морского фитопланктона (до 95 %), что приводит к уменьшению первичной продукции на обширных участках моря [16]. На основании изучения распределения хлорорганических пестицидов в различных водных объектах юго-восточного района Азовского моря была установлена закономерность увеличения концентрации данных соединений в воде, загрязненной нефтепродуктами [17]. Более того, исследования [6], проведенные в том же районе, установили факт накопления нефтяных углеводородов (парафиновых, нафтеновых, ароматических) в рыбе. При этом максимальное содержание углеводородов отмечалось у осетра, судака и сельди в печени. Концентрация полициклических ароматических углеводородов, оцениваемая в единицах бенз(а)пирена, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ (типичного канцерогенного вещества), четко коррелировала с изменениями в органах судака, т.е. количество этих соединений в мышцах, печени и гонадах особей с патологией крови

и печени было больше в 1,6-2,0 раза, чем в особях с отсутствием выраженных признаков заболеваний.

В водной среде благодаря присутствию синтетических поверхностно-активных веществ может происходить перераспределение хлорорганических соединений, т.е. их переход из объема воды на поверхность с формированием пленки микроскопической толщины, характеризующейся чрезвычайно высоким содержанием соединений и, следовательно, усилением их токсического воздействия на организмы [18]. Известно, что одним из свойств поверхностно-активных веществ является их способность к солюбилизации – растворению в водной среде соединений, в обычных условиях плохо растворимых в воде, к которым относятся рассматриваемые стойкие хлорорганические соединения.

Другим фактором увеличения экологического риска является вторичное загрязнение воды хлорорганическими соединениями из донных отложений, обычно при соотношении содержания данных соединений в донных отложениях и водной массе больше 1. Исследования [19-21], проведенные в юго-восточном районе Азовского моря, показали, что содержание α -, γ - и β -изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов, ПХБ, а также нефтепродуктов и синтетических анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ в донных отложениях было на 3-4 порядка выше, чем в воде.

Согласно [22], содержание хлорорганических пестицидов в донных отложениях повторяет среднегодовой показатель их количества в водной массе с отставанием на один год. Наиболее интенсивное загрязнение воды происходит в период всплывания (вспучивания) донных отложений под влия-

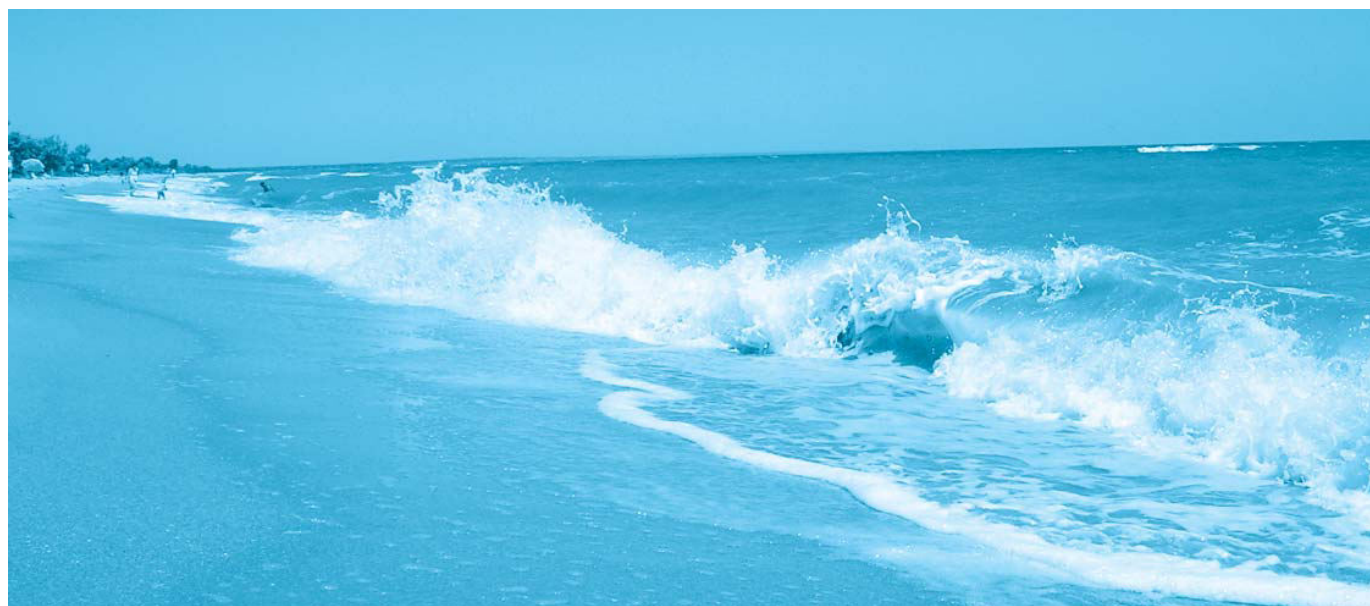
Ключевые слова:

юго-восточный район
Азовского моря,
стойкие
хлорорганические
соединения,
почва,
вода,
донные отложения,
рыба,
экологический риск

нием накопившихся газов. Кроме того, в мелководном Азовском море (средняя глубина 14 м, максимальная 18,5 м) во время штормов за год происходит многократное взмучивание и переосаждение 2 сантиметрового верхнего слоя донных отложений, как наиболее активно взаимодействующего с водной толщей моря и содержащего пестициды, накопленные в течение более одного года [23]. Десорбция в воду поглощенных остаточных количеств пестицидов из донных отложений не исключается и при резком изменении (увеличении) температуры или рН. Подтверждением вышесказанного служат данные, полученные в работе [17]: придонный слой воды водных объектов юго-восточного района Азовского моря содержал больше хлорорганических пестицидов, чем верхние водные слои без учета пленки микроскопической толщины на поверхности воды, образуемой при взаимодействии пестицидов с синтетическими поверхностно-активными веществами.

Меры, уменьшающие экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями

Анализ литературы показал, что к числу профилактических и ремедиационных мер, уменьшающих экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями в юго-восточном районе Азовского моря, можно отнести следующие: 1) интенсификацию микробиологического самоочищения загрязненных соединениями почв сельскохозяйственных угодий путем внесения в них большого количества (не менее 1 %) доступного энергетического субстрата (навоза крупного рогатого скота или измельченной биомассы люцерны) и после-



дующего поддержания почв в затопленном или водонасыщенном состоянии в течение теплого времени года; 2) исключение из использования для повторного орошения коллекторно-дренажных вод при наличии в них соединений в количествах выше ПДК; 3) экскавацию и утилизацию загрязненных соединениями донных отложений из коллекторно-дренажной сети, а также прибрежной части моря; 4) использование самоочищающей способности водных экосистем от соединений путем отвода загрязненных коллекторно-дренажных вод через биоплато, т.е. водотоки, заросшие высшими водными растениями и замедленной скоростью течения воды на пути к крупным водным объектам; 5) санитарно-гигиенический мониторинг за содержанием соединений в поверхностной воде, речной и морской рыбе; 6) безотлагательную разработку санитарно-гигиенических нормативов для соединений в донных отложениях, как источнике вторичного загрязнения воды, позволяющих контролировать экологическую ситуацию в прибрежной части моря.

Заключение

Таким образом, обнаружение остаточных количеств хлорорганических пестицидов ДДТ и ГХЦГ, а также ингредиентов промышленного использования ПХБ в почве, воде, донных отложениях и рыбе юго-восточного района Азовского моря объясняется их чрезвычайно высокой стойкостью и продолжающимся поступлением из давно образованных педо- и бентальных геохимических аномалий. Не исключено поступление в окружающую среду пестицидов из их могильников, а ПХБ – в составе промышленных выбросов. Существует ряд факторов, увеличивающих экологический риск загрязнения воды хлорорганическими соединениями. Однако эту проблему можно успешно решить посредством оперативного проведения комплекса профилактических и ремедиационных мер.

Литература

1. Мельников Н.Н. Органические соединения хлора в окружающей среде / Н.Н. Мельников, С.Р. Белан // *Агрохимия*. 1998. № 10. С. 83-93.
2. Galiulin R.V. Organochlorinated compounds (PCBs and insecticides) in irrigated agrolandscapes of Russia and Uzbekistan / Galiulin R.V., Bashkin V.N. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1996. V. 89. P. 247-266.

3. Galiulin R.V. Review: behavior of persistent organic pollutants in the air-plant-soil system / Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2002. V. 137. P. 179-191.
4. Бобовникова Ц.И. Загрязнение почв и некоторые элементы баланса хлорорганических пестицидов в ряде районов Советского Союза / Ц.И. Бобовникова, Е.П. Вирченко, С.Т. Малахов // *Загрязнение атмосферы, почвы и растительного покрова*. М.: Гидрометеоиздат, 1980. Вып. 10 (86). С. 33-38.
5. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в мае 2002 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, Б.С. Летников // *Метеорология и гидрология*. 2002. № 8. С. 105-110.
6. Кленкин А.А. Загрязнение приоритетными токсикантами промышленных рыб юго-восточной части Азовского моря / А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 9. С. 39-46.
7. Сурнина Н.Н. Некоторые аспекты загрязнения объектов окружающей среды полихлорированными бифенилами и терфенилами / Н.Н. Сурнина, В.В. Тарасов // *Журнал экологической химии*. 1992. № 2. С. 5-20.
8. Тутельян В.А. Полихлорированные бифенилы / В.А. Тутельян, Н.В. Лашнева. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1988. Вып. 107. 62 с.
9. Соколов М.С. Гербициды в рисоводстве / М.С. Соколов, Л.Л. Кныр, А.П. Чубенко. М.: Наука, 1977. 143 с.
10. Tanaka F.S. Detection of halogenated biphenyls from sunlight photolysis of chlorinated herbicides an aqueous solution / Tanaka F.S., Hoffer B.L., Wien R.G. // *Journal of Pesticide Science*. 1985. V. 16. № 3. P. 265-270.
11. Corke C.T. Diazonium cations as intermediates in the microbial transformation of chloroanilines to chlorinated biphenyls, azo compounds, and triazens / Corke C.T., Bunce N.J., Beaumont A.L., Merrick R.L. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1979. V. 27. № 3. P. 644-646.
12. Афанасьев М.И. Фоновое содержание хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в природных средах (по мировым данным). Сообщение 6 / М.И. Афанасьев, Ю.А. Буйволов, Н.К. Вулых, А.Н. Загрузина // *Мониторинг фонового загрязнения природных сред*. Л.: Гидрометеоиздат. 1991. Вып. 7. С. 57-80.
13. Amend L.J. Critical evaluation of PCB remediation technologies / Amend L.J., Lederman P.B. // *Environmental Progress*. 1992. V. 11. № 3. P. 173-177.

14. Полихлорированные бифенилы и терфенилы. Женева: ВОЗ, 1980. Вып. 2. 98 с.
15. Robertson L.W. Do structure-activity relationships for the acute toxicity of PCBs and PBBs also apply for induction of hepatocellular carcinoma? Robertson L.W., Shberhorn E.M., Glauert H.P., Schwarz M., Buchman A. // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1991. V. 10. № 6. P. 715-726.
16. Брагинский Л.П. Пестициды и жизнь водоемов. Киев: Наукова думка. 1972. 227 с.
17. Буков Н.Н. Загрязненность персистентными пестицидами коллекторно-дренажных вод рисовых систем и природных водоемов юго-восточного Приазовья // *Проблемы защиты растений на Северном Кавказе*. Краснодар, 1991. С. 82-84.
18. Ильин И.Е. Гигиенические основы перераспределения химических и биологических загрязнителей в водной среде // *Гигиена и санитария*. 1985. № 3. С. 7-11.
19. Кленкин А.А. Динамика загрязнения стойкими хлорорганическими пестицидами и полихлорбифенилами юго-восточного района Азовского моря / А.А. Кленкин, Л.И. Короткова, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 10. С. 48-54.
20. Кленкин А.А. Современная оценка нефтяного загрязнения юго-восточного района Азовского моря / А.А. Кленкин, Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 9. С. 30-39.
21. Кленкин А.А. Загрязненность юго-восточного района Азовского моря тяжелыми металлами и синтетическими поверхностно-активными веществами / А.А. Кленкин, И.В. Кораблина, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 10. С. 41-48.
22. Семенов А.Д. Проблемы загрязнения Азовского моря пестицидами // *Экологический вестник России*. 2005. № 12. С. 55-60.
23. Семенов А.Д. Пестицидное загрязнение и его роль в снижении рыбопродуктивности Азовского моря / А.Д. Семенов, Е.В. Сапожникова, С.Э. Грибанова // *Экология*. 1998. № 6. С. 483-486.



R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

PERSISTENT ORGANOCHLORINATED COMPOUNDS IN SOUTH-EAST REGION OF THE AZOV SEA

Analysis and generalization of information on persistent organochlorinated compounds (DDT, HCH, PCBs) detected in south-east region of the Azov sea were carried out. Ecological risk of present compounds contamination, factors and measures correspondingly increasing and decreasing this risk were indicated.

Key words: south-east region of the Azov sea, persistent organochlorinated compounds, soil, water, bottom sediments, fish, ecological risk, factors, measures.



ИЗОМОРФИЗМ

СИСТЕМОФОРМИРУЮЩИХ

ПРИЗНАКОВ р. Дон

Рассмотрен комплекс системоформирующих признаков р. Дон, включающий в себя метеорологические и гидрохимические характеристики. Количественно охарактеризован их изоморфизм, проявляющийся в сходстве временных рядов температур воздуха, а также в корреляции гидрохимических режимов сопряженных водохозяйственных участков. Показана возможность использования показателей изоморфизма для индикации уровня внутрисистемной сбалансированности речной системы.

Введение

Водосборные бассейны рек с генетически ярко выраженной стадийностью развития и общим системообразующим фактором – речным стоком, являются высокоинтегрированными, иерархически естественным образом выстроенными природными системами. Их состояние определяется сложным комплексом системоформирующих признаков, взаимосвязи между которыми обуславливают внешние признаки функционирования систем и каналы обмена с окружающей средой. Вследствие эволюционной заданности развития любой системы ее элементы, тождественные по генетическим свойствам, должны обладать сходством одноименных характеристик или, в соответствии с терминологией системного анализа, изоморфизмом (от *греч.* *isos* – «равный» и *morphe* – «форма». «Два объекта-системы одной и той же системы называются изоморфными, если между их элементами можно установить взаимно-однозначное соответствие, при котором рассматриваемые свойства одной системы переходят в отмеченные свойства другой системы» [1]. Максимальной степенью системного сходства является тождество, а его наиболее распространенной формой – неполное сходство [2].

В ходе своего эволюционирования природно-техногенная система может развиваться по прогрессивному или регрессивному пути. Для первого направления характерно умень-

Е.И. Шаврак*,
кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии, Волгодонский инженерно-технический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

шение внутрисистемных противоречий за счет поддержания и усиления генетически заданных отношений между однородными элементами системы, т.е. усиления их сходства. Напротив, при регрессивном пути наблюдается снижение общего уровня внутрисистемной сбалансированности [3]. Как следствие, инициируется процесс детериорации системы, сопровождающийся уменьшением степени изоморфизма. Таким образом, показатели изоморфизма, характеризующие степень сходства одноименных характеристик элементов одной и той же системы, могут быть использованы для оценки уровня внутрисистемной организованности, а их пространственно-временная динамика – для определения соответствующих тенденций развития системы.

Целью данной работы является идентификация пространственных особенностей изоморфизма отдельных элементов (водохозяйственных участков) одной из крупнейших рек России р. Дон. Оценивалась степень сходства показателей, отражающих процессы формирования количественных и качественных характеристик речного стока. Их комплекс включает в себя множество параметров, отличающихся между собой по масштабу и природе системоформирующих факторов. В связи с этим область исследования ограничили анализом сходства климатических условий, определяемых, в основном, действием природных факторов внеземного и глобального происхождения, а также рассмотрением изоморфизма гидрохимических режимов, обусловленных локальными, региональными особенностями и внутрисистемными процессами.

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

Материалы и методы исследования

При исследовании изоморфизма рассматривались два вида информации – климатическая и гидрохимическая.

В качестве источника метеоданных использованы архивы Государственного фонда данных о состоянии природной среды [4]. Сделана выборка результатов многолетних регулярных метеонаблюдений за температурой воздуха (**ТВ**) и количеством осадков (**КО**), проводившихся на 5 станциях Гидрометслужбы, расположенных в бассейне р. Дон. В их число входили станции, расположенные в городах Тамбов, Воронеж, Калач-на-Дону, Цимлянск, Ростов-на-Дону и имеющие одноименные названия. Границы рассматриваемых периодов определялись имеющейся в Госфонде информацией. В данной работе анализировались временные ряды среднегодовых, среднемесячных (взятых для каждого года отдельно), усредненных дневных значений (для каждого месяца отдельно) ТВ (1954-2008 гг.) и КО (1966-2008 гг.). В *табл. 1* приведены характеристики метеостанций, а также периоды и продолжительность рассматриваемых временных рядов.

Идентификация изоморфизма гидрохимических режимов проводилась как для р. Дон и основных притоков на всем ее протяжении от истока до устья, так и более подробно для Цимлянского водохранилища (**ЦВ**), расположенного между г. Калач-на-Дону и г. Цимлянск, и его приточности. Информация о рассматриваемых створах и притоках приведена в *табл. 2* и *3*.

Для характеристики гидрохимических особенностей р. Дон использованы результаты систематических наблюдений, проводимых Донским бассейновым водным управлением и Северо-Кавказским межрегиональным территориальным управлением Росгидромета в период 2001-2008 гг. [5], а также данные гидрохимического мониторинга ЦВ (2000-2009 гг.), осуществляемого аккредито-

Ключевые слова:

изоморфизм,
Дон,
температура воздуха,
гидрохимический
режим,
внутрисистемная
сбалансированность

ванной лабораторией ФГУ «Управление водными ресурсами Цимлянского водохранилища», и результаты собственных исследований [6].

В связи с тем, что перечень анализируемых в пробах речной воды веществ неодинаков, годовые объемы наблюдений недостаточны по частоте наблюдений, в некоторых створах имеются пропуски в отдельные годы нами рассматривался изоморфизм для определенного набора компонентов, охарактеризованных значениями, усредненными за несколько лет.

В этот набор, включающий основные ионы, органические вещества, биогенные элементы, тяжелые металлы, входит 11 ингредиентов: сульфаты, магний, ХПК, БПК₅, нефтепродукты, азот аммонийный, азот нитритный, фосфор фосфатов, железо общее, медь, цинк. В качестве расчетного периода усреднения концентраций выбран период 2004-2007 гг., отличающийся наибольшей полнотой информации по всем рассматриваемым створам и притокам. В исследованиях использованы средние (медианные) концентрации ингредиентов.

Идентификацию изоморфизма характеристик сравниваемых объектов осуществляли путем установления сходства между их одноименными показателями. В этих целях использовали корреляционно-регрессионный анализ (непараметрический метод Спирмена и параметрический метод Пирсона) и фрактальный R/S-анализ. В качестве характеристик изоморфизма рассматривали только статистически значимые взаимосвязи. Оценка значимости проводилась с помощью «нулевой гипотезы» P_0 , утверждающей, что зависимость отсутствует. Значимыми считались те взаимосвязи, для которых $P_0 \leq 0,05$, т.е. гипотеза о наличии связи подтверждается с вероятностью $100(1 - P_0) \geq 95\%$.

На первом этапе исследования с помощью непараметрической статистики, отличающейся меньшей чувствительностью к виду



Таблица 1

Источники и виды используемой метеоинформации

Характеристики метеостанций			Характеристики временных рядов			
Название	Координаты	Расстояние от истока р. Дон, км	Ряды ТВ		Ряды КО	
			Период (гг.)	Число лет	Период (гг.)	Число лет
Тамбов	52°72'N; 41°42' E.	346	1954-2008	57	1966-2008	43
Воронеж	51°70' N; 39°20' E.	467	1954-2008	57	1966-2008	43
Калач-на-Дону	48°41'N; 43°32'E	1368	1960-2008	49	1966-2008	43
Цимлянск	47°44'N; 42°15'E	1547	1954-2008	57	1966-2008	43
Ростов	47°16'N; 39°49'E	1825	1954-2008	57	1966-2008	43

Таблица 2

Створы и притоки р. Дон

Характеристики створов р. Дон			Характеристики притоков		
Условное обозначение	Географическое расположение	Расстояние от истока р. Дон, км	Условное обозначение	Название	Расстояние от истока р. Дон, км
А	Входной створ участка «р. Дон, граница Тульской и Липецкой области – граница Липецкой и Воронежской области»	32	а	Красивая Меча	225
Б	Замыкающий створ участка «р. Дон, граница Тульской и Липецкой области – граница Липецкой и Воронежской области»	369	б	Сосна	262
В	Замыкающий створ участка «р. Дон, граница Липецкой и Воронежской области – г. Лиски»	588	в	Воронеж	467
Г	Замыкающий створ участка «р. Дон, г. Лиски – выше г. Богучар»	915	г	Битюг	673
Д	Замыкающий створ участка «р. Дон, выше г. Богучар – г. Калач-на-Дону»	1368	д	Хопер	947
			е	Медведица	1078
			ж	Иловля	1266
Е	Замыкающий створ участка «р. Дон, г. Калач-на-Дону – ЦВ, у плотины»	1547	з	Чир	
Ж	Замыкающий створ участка «р. Дон, ЦВ, у плотины – выше впадения р. Северский Донец»	1561	и	Северский Донец	1652
			к	Сал	1705
З	Замыкающий створ участка «р. Дон, выше впадения р. Северский Донец – ниже х. Колузаево»	1831	л	Маныч	1771

Таблица 3

Створы и притоки ЦВ

Характеристики створов ЦВ			Характеристики притоков ЦВ	
Условное обозначение	Географическое расположение	Расстояние от истока р. Дон, км	Условное обозначение	Название
D	р. Дон, г. Калач-на-Дону	1368	d	Донская Царица
F	ЦВ, х. Логовский	1440	f	Лиска
			g	Мышковка
			h	Чир
			i	Солоная
G	ЦВ, пгт. Нижний Чир	1425	j	Есауловский Аксай
Н	ЦВ, х. Красноярский	1470		
J	ЦВ, х. Кривской	1502	k	Курмоярский Аксай
К	ЦВ, ст. Жуковская	1520	m	Россошь
			n	Цимла
Е	р. Дон, нижний бьеф ЦВ	1561		

распределения статистических данных и объему выборки, оценивали взаимосвязи между одноименными характеристиками пространственно сопряженных (расположенных друг за другом при движении по водотоку) элементов бассейна р. Дон. В состав входили метеостанции, речные створы и устья боковых притоков. Полученные в результате анализа значения рангового коэффициента корреляции Спирмена K_S использовали в качестве одного из показателей степени изоморфизма. При значениях $K_S \leq 0,3$ эта степень оценивалась как незначительная, $0,3 < K_S \leq 0,7$ – умеренная, $0,7 < K_S \leq 0,9$ – высокая, $K_S \geq 0,9$ – очень высокая.

Второй и третий этапы исследования осуществляли только для временных рядов климатических характеристик, что объясняется недостаточностью объема используемой статистической гидрохимической информации. На втором этапе с помощью параметрической статистики проводили регрессионный анализ статистически значимых взаимосвязей. В соответствии с [7] определялись коэффициенты уравнений линейной регрессии, описывающие угол наклона линии тренда и соответствующие скорости изменения параметра, а также другие статистические характеристики (отношение величины коэффициента наклона к стандартной ошибке его определения (t-статистика); отношение среднего квадрата значений параметров к среднему квадрату остатков (критерий Фишера F); коэффициент детерминации R^2).

На третьем этапе анализа использовали фрактальный анализ, позволяющий сопоставить устойчивость изменений, характерных для сравниваемых временных рядов. Метод основан на зависимости нормированного размаха параметра от величины приращения времени [8, 9]. Значение нормированного размаха изменяет масштаб по мере увеличения приращения времени согласно значению степенной зависимости, которое обычно называют показателем Херста (**H**). Чем больше значение H, тем устойчивее наблюдаемая тенденция, тем более детерминированной она является. Ряды, для которых H равно 0,5, имеют независимое распределение данных, характеризуются нулевым средним и дисперсией, равной 1. Временные последовательности с $H > 0,5$ относятся к классу персистентных, сохраняющих эффект долговременной памяти. Случай $H < 0,5$ характеризуется антиперсистентностью. Антиперсистентная система проходит меньшее расстояние, чем случайная, т.е. она должна меняться чаще, чем вероятностный процесс [8]. В связи с требованиями к длине временного ряда, предъявляемыми в R/S анализе

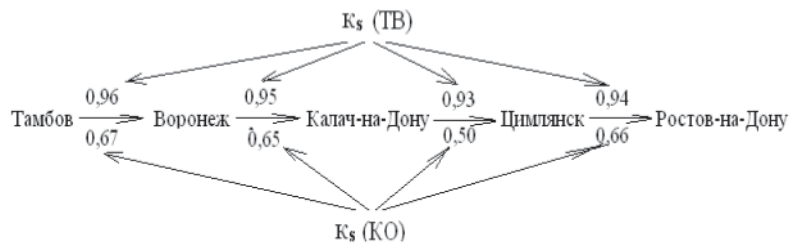


Рис. 1. Показатели изоморфизма климатических характеристик.

(он должен включать в себя не менее 500 значений), исследование устойчивости последующим сопоставлением показателей проведено только для рядов среднесуточных ТВ 3 метеостанций из 5, представленных в табл. 1 – для Воронежа, Цимлянска и Ростова-на-Дону. Для всех остальных рассматриваемых метеостанций в архивах Госфонда соответствующая информация отсутствует.

Результаты и их обсуждение

Изоморфизм климатических условий

Сходство временных рядов среднегодовых ТВ.

На рис. 1 показаны значения коэффициентов Спирмена для взаимосвязей между временными рядами среднегодовых значений ТВ (K_S , период 1954-2008 гг.) и среднегодовых значений суммарного КО (K_S , 1966-2008 гг.). Из приведенной информации можно сделать вывод, что степени изоморфизма режимов температуры воздуха и количества осадков для всех рассматриваемых станций существенно отличаются. В то время как сходство температурных режимов оценивается как очень высокое ($K_S = 0,93 - 0,96$), связи между количеством осадков являются статистически незначимыми ($p \geq 0,05$), умеренной силы.

Тем не менее, необходимо отметить уменьшение степени изоморфизма как для рядов ТВ, так и для рядов КО на участке Калач-на-Дону – Цимлянск. Это может быть обусловлено трансформированием гидрологического режима р. Дон на этом участке с речного на озерный.

Сезонные особенности. В ходе регрессионного анализа особенностей температурных изменений на территории водосборного бассейна р. Дон установлено, что в январе, марте и апреле периода 1954-2008 гг. на большинстве рассматриваемых метеостанций наблюдались статистически значимые межгодовые изменения ТВ. На рис. 2 приведены значения углов наклона трендов, соответствующие скоростям изменения ТВ ($^{\circ}\text{C}/\text{год}$) в эти месяцы. Как видно из рис. 2, в марте сходство временных рядов ТВ наблюдается на большей

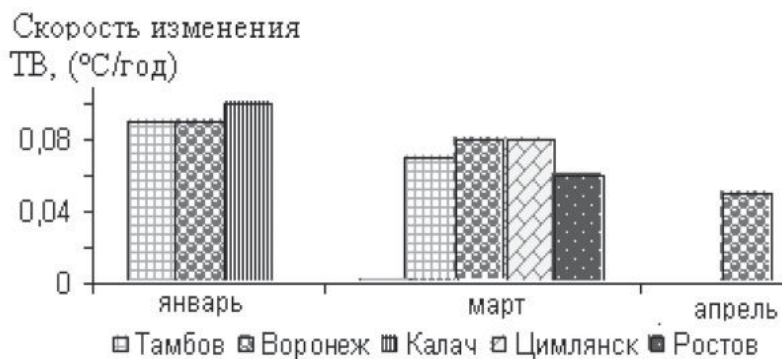


Рис. 2. Сезонный изоморфизм рядов ТВ.

части водосборного бассейна р. Дон (для 4 метеостанций из 5). В среднем межгодовой рост ТВ в этом месяце составлял в рассматриваемый период 0,07 °С/год. В меньшей степени тождественность сезонных климатических особенностей (для 3 станций из 5) выражена в январе. Средняя скорость роста ТВ на водосборе р. Дон в этом месяце равна 0,09 °С/год. Апрельское межгодовое потепление отмечается только на метеостанции Воронеж.

Необходимо отметить сходство сезонных климатических особенностей метеостанций Тамбова и Воронежа, выражающееся в однонаправленных температурных изменениях как в январе, так и в марте. К ожидаемым последствиям установленных трендов можно отнести повышение ТВ на территории водосбора в начале года при относительной стабильности летне-осенних температур.

Согласно современным научным представлениям сезонные особенности изменения ТВ во многом предопределяются единым механизмом формирования температурных полей в почве. Наблюдаемое на территории водосбора р. Дон потепление в холодный период характерно для территорий с высокой теплопроводностью почв [10].

Фрактальная устойчивость изоморфизма температурных режимов. В ходе фрактального анализа установлено, что среднегодовые значения показателя Н в 1954-2008 гг. составляли, соответственно, для рядов ТВ $0,63 \pm 0,01$, для рядов КО $0,56 \pm 0,02$. В связи с тем, что последовательности ТВ обладают большей фрактальностью, в работе приведены результаты только их анализа. Информация, представленная на рис. 3, свидетельствует о высокой степени изоморфизма фрактальных свойств климатических режимов, иными словами, степени их детерминированности. Величина K_S , характеризующая взаимосвязь между значениями показателя Н для метеостанций Воронежа и Цимлянска, равна 0,76, для Цимлянска и Ростова – 0,94. Необходимо отметить, что значимые поло-

жительные линейные тренды межгодовых изменений ТВ, отмечаемые в марте на большей части водосборного бассейна р. Дон (рис. 2), обладают высоким уровнем фрактальности. Значения показателя Н, характеризующие временные ряды ТВ в этом месяце, составляют 0,74-0,8, что свидетельствует о том, что идентифицированное на большей части водосбора реки межгодовое повышение ТВ в марте являлось в 1954-2008 гг. устойчивым процессом и с высокой долей вероятности может продолжаться в будущем.

Таким образом, в ходе проведенных исследований, установлен системный изоморфизм температурных климатических условий на различных участках водосбора р. Дон, заключающийся в тесной взаимосвязи временных рядов среднегодовых температур, межгодовом детерминированном росте ТВ в январе и марте, сходстве фрактальных свойств рядов ТВ, то есть тождественности обуславливающих их факторов.

Изоморфизм гидрохимических режимов

На рис. 4 представлены значения коэффициентов Спирмена K_S , характеризующих сходство гидрохимических режимов створов и притоков р. Дон. Их условные обозначения соответствуют таковым в табл. 2.

Как видно из рис. 4, степень гидрохимического сходства сопряженных створов р. Дон подвержена резким изменениям и колеблется от очень высокой в начале водотока (створы А и Б) до нулевой в его устьевой части (створы Ж и З). На протяжении от истока до устья р. Дон идентифицировано три участка, на которых отмечено проявляющееся через уменьшение показателя K_S нарушение преемственности гидрохимических режимов. Это участки между створами Б и В, Е и Ж, Ж и З.

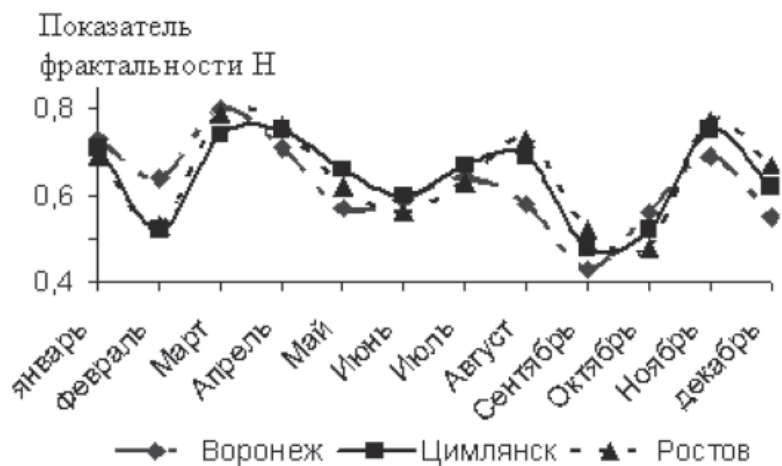


Рис. 3. Динамика показателя фрактальности Н для рядов ТВ.



Рис. 4. Характеристики взаимосвязей между гидрохимическими режимами сопряженных элементов системы р. Дон.

В ходе анализа их геоэкологических особенностей установлено, что по сравнению с остальными участками они испытывают более значительное техногенное воздействие. В границах этих водохозяйственных участков находятся крупные промышленные центры г. Воронеж (между створами Б и В) и г. Ростов-на-Дону (между створами Ж и З), а также г. Волгодонск и Ростовская атомная станция (между створами Д и Е). Указанные муниципальные образования входят в структуру водохозяйственного комплекса р. Дон, осуществляя при этом водоотведение в речную систему поверхностного и очищенного хозяйственного стока. Сброс загрязненных сточных вод с территории г. Воронеж составил в 2007 г. 150,6 млн. м³ [11], с территории г. Ростов-на-Дону – 119,31 млн. м³, с территории г. Волгодонск – 15,8 млн. м³ (данные 2009 г.) [12]. Помимо этого, на участке р. Дон между створами Ж и З ее воды смешиваются с водой рек Северский Донец, Сал, Маныч. Вследствие особенностей территории водосбора этих рек их гидрохимический состав имеет ряд существенных отличий по сравнению с р. Дон, в частности, повышенную минерализацию.

Уменьшение степени изоморфизма свидетельствует о том, что мощность внутрисистемных экологических связей меньше силы воздействующих факторов внешнего, прежде всего, техногенного происхождения. Вследствие этого наблюдается процесс внутренней перестройки гидрохимического режима. При этом если величина внешней нагрузки находится в пределах допустимого эволюционно сформированного порога развития речной системы, то возникает адаптация системы с частичным восстановлением изоморфизма ее элементов. Как видно из рис. 4, это направление реализуется на Верхнем Дону (створы В-Е).

В том случае, если нагрузка превышает допустимый порог, реализуется бифуркационный механизм. Структурные элементы теряют устойчивость, степень изоморфизма уменьшается до минимума. В данном направлении происходят системные изменения гидрохимического режима на участке Нижнего Дона между створами Ж и З.

К наиболее значительным их последствиям следует отнести резкое (почти в 2 раза) увеличение содержания в донской воде сульфатов, меди, нефтепродуктов [5].

Анализ показателей изоморфизма притоков р. Дон свидетельствует о значимом сходстве только гидрохимических режимов водотоков, формирующих состав р. Дон в верховьях и устьевой части. Необходимо отметить р. Воронеж (приток «в» на рис. 4), системный изоморфизм которой по отношению к расположенным выше притокам выражен в минимальной степени. На наш взгляд, наряду с комплексом причин природного происхождения этот факт может быть объяснен значительностью техногенного воздействия на р. Воронеж на ее водосборе [13].

В бассейне р. Дон находится 27 водохранилищ с объемом свыше 10 млн. м³ [5]. Наиболее крупным из них является ЦВ, образованное в долине р. Дон в 1952 г. Его водохозяйственный комплекс включает в себя водный транспорт, объекты промышленного и хозяйственно-питьевого водоснабжения, атомной и гидроэнергетики, сельского хозяйства, рекреационной сферы.

В приплотинной части ЦВ сконцентрирована основная часть этого комплекса, представленная городами Волгодонск и Цимлянск с населением более 200 тыс. человек, Ростовской атомной станцией, Цимлянской ГЭС и др. Большинство объектов расположено на участке между створами К и Е. На рис. 5 представлены показатели сходства гидрохимических режимов сопряженных участков ЦВ и притоков (условные обозначения приведены в табл. 3).

Степень системного изоморфизма для ЦВ в основном может быть оценена как очень высокая. Исключение составляет участок приплотинного плеса, расположенный между створами К и Е. На нем происходит снижение показателя K_S почти на 10 % по сравнению с предыдущим участком. Поскольку крупных боковых притоков на этом участке нет, наиболее вероятной причиной такого уменьшения внутрисистемной сбалансированности является влияние техногенных факторов. Анализ вклада в загряз-

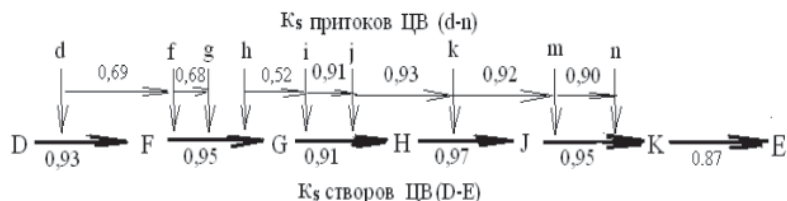


Рис. 5. Характеристики взаимосвязей между гидрохимическими режимами сопряженных элементов ЦВ.

нение приплотинного плеса ЦВ различных источников, проведенный нами ранее [14], позволяет сделать вывод, что наиболее значительное воздействие оказывают высокозагрязненные ливневые стоки с территории г. Волгодонск. В среднем их объем составляет 6-7 млн. м³/год.

Гидрохимические режимы притоков ЦВ (d-i) характеризуются степенью сходимости от умеренной до очень высокой. При этом системный изоморфизм приточности в центральной и приплотинной частях ЦВ (водотоки i-n) выражен в большей степени, чем в верхней (водотоки d-h). Поскольку формирование внутрисистемных взаимосвязей происходит под действием окружающей среды, можно предположить, что указанная особенность обусловлена сходством системформирующих факторов.

Заключение

Степень и пространственная стабильность системного сходимости характеристик р. Дон зависят от масштаба и природы формирующих их факторов. Изоморфизм метеопараметров, обусловленный, преимущественно, факторами внеземного и глобального происхождения, выражается в большей степени, чем сходство гидрохимических режимов, формирующихся под действием факторов локального и регионального происхождения.

Изоморфизм ТВ проявляется в тесной взаимосвязи среднегодовых ТВ, сходством сезонных трендов среднемесячных ТВ и тождественностью фрактальных свойств среднесуточных ТВ. Для временных рядов КО отмечено умеренное сходство.

Степень гидрохимического изоморфизма р. Дон варьирует от очень высокой в начале

водотока до нулевой в его устьевой части. Уменьшение сходимости наблюдается на участках с наиболее значительным техногенным воздействием (месторасположения городов Воронеж, Ростов-на-Дону, Волгодонск). Сопутствующая этому перестройка гидрохимических режимов происходит по двум механизмам – адаптационному и бифуркационному. Первый, приводящий к частичному восстановлению изоморфизма, реализуется ниже г. Воронеж. Второй развивается в устьевой части р. Дон и способствует резкому уменьшению сходимости состава донской воды по сравнению с вышерасположенным створом.

Гидрохимическое сходство сопряженных створов ЦВ оценивается как очень высокое, за исключением приплотинного участка. Здесь происходит снижение степени изоморфизма почти на 10 % по сравнению с предыдущим створом. Наиболее вероятной причиной этого является загрязнение воды поверхностными стоками г. Волгодонск.

Установлены значительные различия гидрохимического сходимости боковой приточности р. Дон. Степень изоморфизма р. Воронеж минимальна. На наш взгляд, наряду с комплексом причин природного происхождения этот факт может быть объяснен значимостью техногенного воздействия на р. Воронеж. Высокая степень сходимости отмечается для водотоков, формирующих состав р. Дон в верховьях и устьевой части, а также в центральной и приплотинной частях ЦВ.

Таким образом, показана возможность использования показателей изоморфизма для индикации уровня внутрисистемной организованности речной системы, установления ее участков, не справляющихся с внешней нагрузкой, определения механизмов дальнейшего эволюционирования системы.



Литература

1. Блауберг И.В. Системный подход как современное общенаучное направление / И.В. Блауберг, Б.Г. Юдин. М.: Наука, 1986. 300 с.
2. Урманцев Ю.А. Поли- и изоморфизм в живой и неживой природе // Вопросы философии. 1968. № 12. С. 77–88.
3. Федоров М.М. Проблемные исследования в системе природопользования. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2004. 304 с.
4. Специализированные массивы данных для климатических исследований <http://www.meteo.ru/tech/aisori> (дата обращения 10.12.2011).
5. Проект Схемы комплексного использования и охраны водных объектов бассейна р. Дон. http://www.donbv.ru/picturesto_4704263skiovo (дата обращения 18.10.2011).
6. Шаврак Е.И. Малые реки как источник загрязнения воды в Цимлянском водохранилище // Вода: химия и экология. 2011. № 3. С. 9-13.
7. Бриллинджер Д. Временные ряды. Обработка данных и теория. М.: Мир, 1980. 536 с.
8. Петерс Э.Э. Фрактальный анализ финансовых рынков. М.: Изд-во «Интернет-трейдинг», 2004. 285 с.
9. Шаврак Е.И. Фрактальный анализ временных рядов средней температуры воздуха в Ростовской области // Материалы IV Международ. науч.-практ. конф. Наука в современном мире. М.: Изд-во «Спутник+», 2011. С. 191-194.
10. Холоден Е.Э. Роль теплопроводности почвы в формировании разнонаправленности тенденций изменения температуры воздуха / Е.Э. Холоден, О.М. Морина, С.А. Лобанов, В.Т. Старожилов // Экологические системы и приборы. 2011. № 9. С.37-42.
11. Куролап С.А. Медико-экологический атлас Воронежской области / С.А. Куролап, Н.П. Мамчик, О.В. Клепиков и др. Воронеж: изд-во «Истоки», 2010. 167 с.
12. Экологический вестник Дона. «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2009 году» // Ростов-на-Дону: изд-во «Альгаир», 2010. 370 с.
13. Корчагина В.А. Геоэкологическая экспресс-оценка качества поверхностных водных ресурсов Ближнего Подворонезья / В.А. Корчагина, Т.И. Прожорина, С.А. Куролап // Вестник ВГУ, Серия География, геоэкология. 2008. № 2. С. 64-70.
14. Шаврак Е.И. Исследование влияния Волгоградской АЭС на экологическое состояние Приплотинного плеса Цимлянского водохранилища / Е.И. Шаврак, В.М. Сапельников, И.А. Генераленко // Изв. ВУЗов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2010. Спец. вып. С. 160-167.

E. I. Shavrak

ISOMORPHISM OF SYSTEM-FORMING FEATURES OF THE RIVER DON

Complex of system-forming features of the river Don including meteorological and hydrochemical characteristics was viewed. Their isomorphism appearing as time series similarity and correlation of hydrochemical modes of associated water-resource regions was quantitatively described. Possibility of applying isomorphism parameters to detection of endogenous equilibrium level for river system was shown.

Key words: isomorphism, Don, atmospheric temperature, hydrochemical mode, endogenous equilibrium.

ИОННЫЙ СТОК РЕК СЕВЕРНОГО ПРИОХОТОМОРЬЯ

Дана гидрохимическая характеристика рек Северного Приохотоморья, двумя независимыми способами подсчитан суммарный ионный сток рек в Северную часть Охотского моря.

Введение

В конце 60-х годов XX века был произведен подсчет суммарного ионного стока рек СССР в Тихий океан [1]. В настоящей работе ставится цель на основе современных данных о стоке рек и минерализации речных вод подсчитать суммарный ионный сток рек Северного Приохотоморья.

Рассматриваемый район расположен на Северо-Востоке России. В данной работе под Северным Приохотоморьем понимается территория бассейнов рек Охотского моря от водосбора р. Парень с востока до западной границы бассейна р. Тауя (рис. 1).

Реки исследуемого района, а также прилегающая часть Охотского моря являются местами обитания морских, пресноводных рыб, водорослей, морских беспозвоночных и млекопитающих [2], а эти ресурсы чувствительны к качеству воды. Ионный сток рек, являясь частью экзогенных процессов, участвует в сносе вещества с материка в Мировой океан. Поэтому вопросы качества речной воды, количества переносимого ею растворенных веществ имеют значительное научно-практическое значение.

Гидрометеорологические условия

Характерной особенностью рассматриваемой территории, с которой формируется ионный сток, является холодный климат, прерывистое распространение многолетней мерзлоты. Лесной ландшафт на горных хребтах и нагорьях сменяется тундрой, каменистыми пустынями (гольцами).

Типичными для рассматриваемой территории являются муссоны. Зимой, вследствие сильного выхолаживания, над сушей образуется антициклон, определяющий малооблачную погоду и низкую температуру; над Охотским морем располагается область низкого давления, циклоны с более теплыми

М.В. Ушаков*,
кандидат
географических наук,
научный сотрудник,
ФГБУН
Северо-Восточный
комплексный научно-
исследовательский
институт
Дальневосточного
отделения Российской
академии наук



воздушными массами. Такое расположение барических образований обуславливает устойчивое перемещение холодных масс воздуха с суши на море – зимний муссон. Летом над нагретой сушей устанавливается низкое давление, а над морем – высокое, что обуславливает воздушные потоки, направленные с моря на сушу – летний муссон [3]. Средняя годовая температура воздуха ниже нуля ($-2,5 \div -7,2$ °C). Наиболее холодным является январь, самым теплым – июль.

Осадки в течение всего года определяются циклонической деятельностью, внутримассовые осадки, обусловленные сильным прогревом, вносят незначительный вклад в годовую сумму.

Внутригодовое распределение стока рек отличается значительной неравномерностью. В теплую часть года (май-октябрь) протекает основная масса воды (94-99 %). В зимние месяцы сток незначителен.

В период половодья проходит в среднем 35-55 % суммарного стока за год. Сток формируется главным образом за счет снеготаяния, доля дождевых вод не велика, подземный сток практически отсутствует. Гидрографы половодья характеризуются зачастую пилообразной, формой. Волна половодья нередко сливается с последующими дождевыми паводками.

Дождевые паводки проходят в период середина июня – сентябрь. Как правило, в сред-

* Адрес для корреспонденции: mvilorich@narod.ru

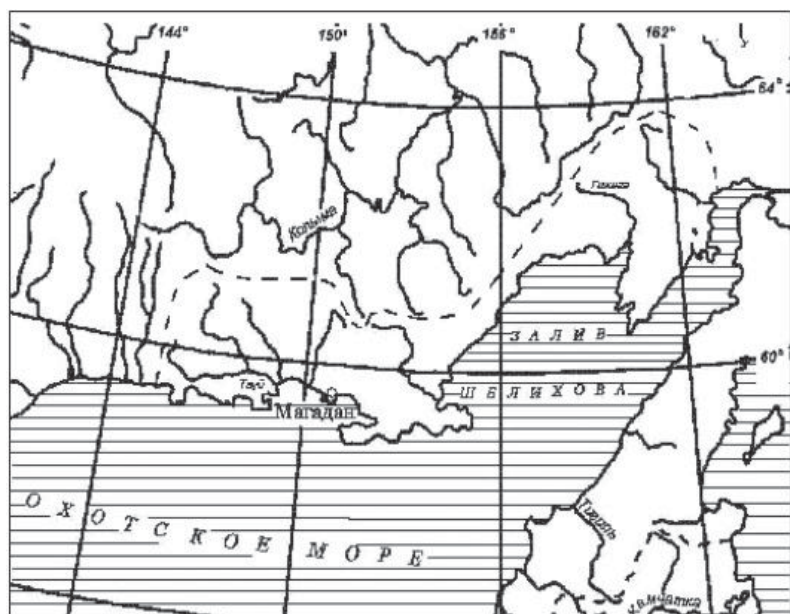


Рис. 1. Карта-схема Северного Приохотоморья. Пунктиром оконтурена рассматриваемая водосборная площадь.

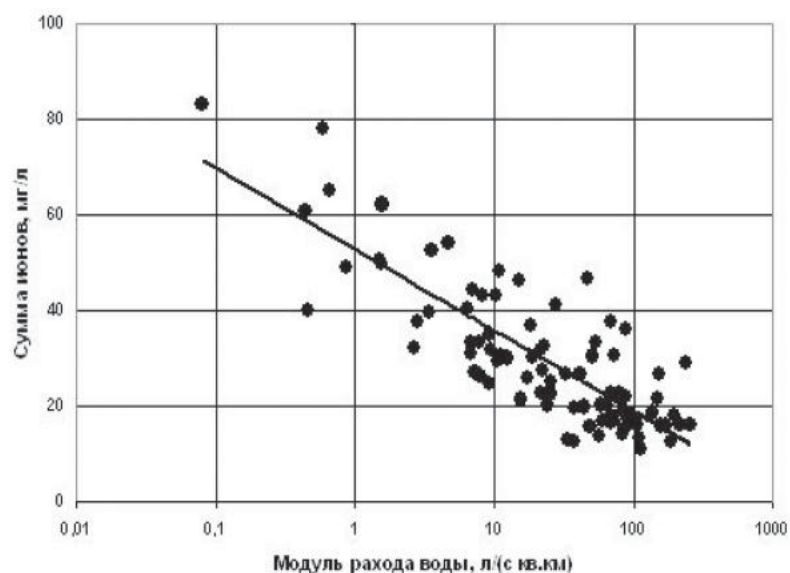


Рис. 2. Связь суммы ионов Σm в воде с стоком рек Северного Приохотоморья.

Таблица 1

Сведения о гидрологических постах с данными о химическом составе вод

№ пп	Река – пункт	Расстояние от устья, км	Площадь водосбора, км ²	Год начала гидрохимических наблюдений
1	Гижига – в 20 км от устья	20	11700	1955
2	Дукча – устье	1,1	330	1961
3	Магаданка – устье р. Каменушка	9	74,7	1957
4	Каменушка – в 3,3 км выше плотины	6,4	58,8	1962
5	Хасын – п. Хасын	67	682	1942
6	Тауй – с. Талон	36	25100	1941

нем за год наблюдается от одного-двух до трех-пяти паводков.

В летне-осенний период в связи с оттаиванием деятельного слоя доля подземного стока начинает увеличиваться.

Наименьшие расходы воды за период открытого русла могут наблюдаться в любой летний месяц, преимущественно во второй половине лета и перед появлением на реке осенних ледовых явлений. Продолжительность летних меженных периодов, как правило, незначительна. В меженные периоды реки в основном питаются подземными водами.

Зимняя межень наблюдается со второй половины октября до начала мая. В этот период реки питаются исключительно грунтовыми водами.

Гидрохимический режим и ионный сток рек

Для подсчета ионного стока рек Северного Приохотоморья были взяты многолетние данные по шести гидрологическим постам Колымского управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (табл. 1).

Благодаря холодному гумидному климату воды рек рассматриваемой территории по степени минерализации являются ультрапресными, по преобладающим ионам в соответствии с классификацией [1] относятся к гидрокарбонатно-кальциевому типу. Кислотность рН в течение года и по территории меняется слабо и лежит в пределах 6,0 – 7,2. Состав растворенных веществ в рассматриваемых пунктах отбора проб имеет сходные черты. Содержание растворенного кислорода в течение года практически не меняется. Повышенное содержание углекислого газа отмечается в периоды весеннего половодья, летне-осенней и зимней межени. С момента пика весеннего половодья до конца зимней межени концентрации ионов Ca^{2+} , $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, Cl^{-} HCO_3^{-} постепенно растут, содержание

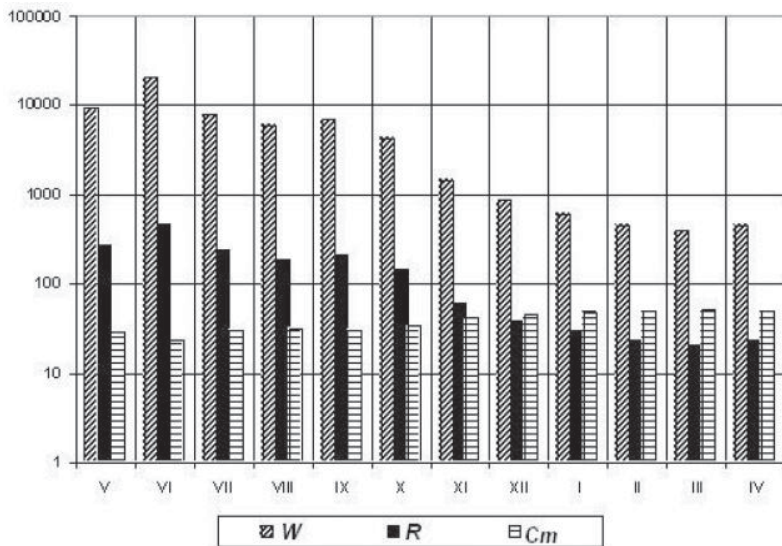


Рис. 3. Внутригодовое распределение водного стока W (млн. m^3), ионного стока R (тыс. т) и минерализации C_m (мг/л) рек Северного Приохотоморья.

ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} слабо меняется. Повышенные концентрации кремния Si отмечаются в летние месяцы, особенно в период дождевых паводков. Увеличение содержания ионов NO_3^- и железа происходит в период дождевых паводков и летне-осенней межени. Концентрация ионов NO_2^- в течение года остается на одном уровне. Содержание фосфора практически не меняется за исключением весеннего половодья, когда его концентрация значительно снижается. В многолетнем ходе среднегодовых концентраций растворенных веществ тренды не прослеживаются. С увеличением удельного речного стока сумма ионов (минерализация) C_m (мг/л) уменьшается (рис. 2).

$$C_m = 52,7 - 7,33 \ln M \quad (\text{корреляционное отношение } \rho = 0,83), \quad (1)$$

где M – модуль расхода воды ($л/(с \cdot км^2)$). В работе [4] было установлено, что суммарный сток рек с изучаемой территории в среднем составляет $59,9 км^3/год$ ($14,4 л/(с \cdot км^2)$ или $1900 м^3/с$). Пользуясь формулой (1), можно подсчитать среднемноголетний ионный сток рек Северного Приохотоморья (табл. 2, рис. 3), он составляет $1,7$ млн. т/год.

По данным рассматриваемых пунктов получены уравнения связи суммы ионов C_m (мг/л) с расходом воды Q ($м^3/с$) вида

$$C_m = aQ^b, \quad (2)$$

где параметры a и b приведены в табл. 3. Параметры уравнения a и b прямо пропорциональны площади водосбора F (рис. 4)

$$a = 50,7 \ln(\lg F), \quad (\rho = 0,93), \quad (3)$$

$$b = 0,049 \lg F - 0,36, \quad (\rho = 0,84). \quad (4)$$

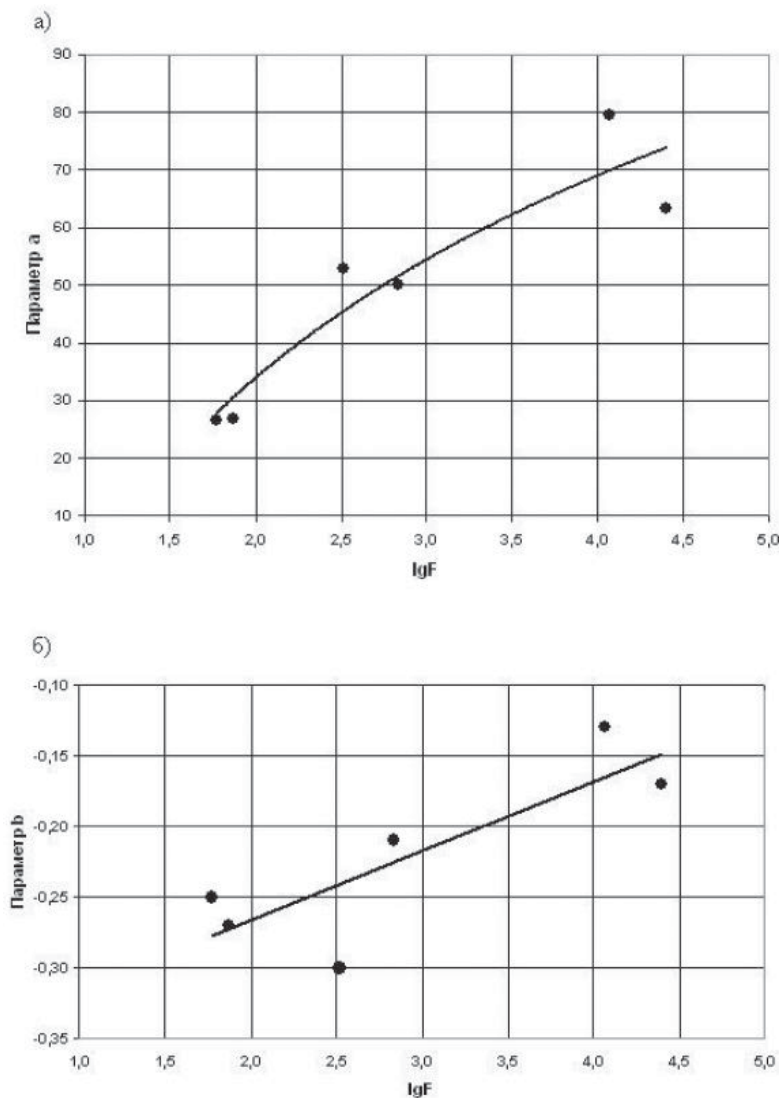


Рис. 4. Связь параметров a и b в уравнении (2) с площадью водосбора F ($км^2$).



Таблица 2

Внутригодовое распределение водного и ионного стока рек Северного Приохотоморья (водосборная площадь 132300 км²)

Характеристика	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	Год
Водный сток, км ³	9,50	20,8	7,92	6,01	6,99	4,36	1,45	0,85	0,60	0,45	0,40	0,46	59,9
Модуль расхода воды, л/(с·км ²)	26,8	60,6	22,3	17,0	20,4	12,3	4,23	2,39	1,68	1,41	1,13	1,33	14,4
Сумма ионов, мг/л	28,6	22,6	29,9	31,9	30,6	34,3	42,1	46,3	48,9	50,2	51,8	50,6	33,2
Ионный сток, тыс. т	270	470	240	190	210	150	61	39	29	23	21	23	1700

Таблица 3

Параметры уравнений регрессии связи суммы ионов К_и (мг/л) с расходом воды Q (м³/с) по отдельным рекам Северного Приохотоморья

№ пп	Река – пункт	a	b	Корреляционное отношение ρ
1	Гижига – в 20 км от устья	79,6	-0,13	0,86
2	Дукча – устье	53,0	-0,30	0,94
3	Магаданка – устье р. Каменушка	26,9	-0,27	0,88
4	Каменушка – в 3,3 км выше плотины	26,6	-0,25	0,87
5	Хасын – п. Хасын	50,1	-0,21	0,90
6	Тауй – с. Талон	63,3	-0,17	0,84

Учитывая формулы (3), (4), для всей водосборной площади Северного Охотоморья уравнение (2) будет иметь вид

$$C_m = 82,8Q - 0,11 \quad (5)$$

Среднегодовая концентрация ионов в речных водах рассматриваемой территории при среднемноголетнем расходе 1900 м³/с будет составлять C_м = 36,1 мг/л, а ионный сток – 1,9 млн. т/год, что на 12 % больше предыдущего результата (табл. 2).

Ключевые слова:

ионный сток,
расход воды,
минерализация,
концентрация

Заключение

В результате проведенного исследования получена оценка ионного стока рек Северного Приохотоморья двумя независимыми способами, которые дают схожие результаты.

За окончательную оценку ионного стока можно принять величину 1,8 млн. т/год; для сравнения – по оценкам [1] суммарный ионный сток рек с территории СССР в Тихий океан составляет 31,23 млн. т/год.

Литература

1. Алекин О.А.. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
2. Ландшафты, климат и природные ресурсы Тауйской губы Охотского моря. Владивосток: Дальнаука, 2006. 525 с.
3. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 19. Северо-Восток. Л.: Гидрометеиздат, 1969. 282 с.
4. Лобанов С.А. Ресурсы речных вод Магаданской области и их многолетняя изменчивость / С.А. Лобанов, М.В. Ушаков. // География и природные ресурсы. 2008. № 3. С. 86-89.

M.V. Ushakov

ION SINK OF THE RIVERS ASSOCIATED WITH NORTH PART OF THE OKHOTSK SEA

Hydrochemical characteristic of the rivers associated with North part of the Okhotsk Sea was given. Total river ion sink to North part of the Okhotsk Sea was calculated by two independent ways.

Key words: ion sink, water flow, salinity, concentration.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ р. Томь

Представлены результаты определения суммарного содержания углеводов и их компонентного состава в воде и донных отложениях р. Томь. Выявлены основные группы органических соединений: алканы, полициклоароматические углеводороды (нафталины, бифенилы, фенантрены, флуорантены, бензфенантрены, бенз(а)пирен), ароматические углеводороды (алкилбензолы, стирол), фталаты, которые имеют как природное, так и антропогенное происхождение. Рассчитаны коэффициенты техногенности для воды и донных отложений.

Введение

Экологическое состояние окружающей среды является одной из наиболее острых социально-экономических проблем в мире. Почвенный покров, водоемы и атмосфера – основные ресурсы жизнедеятельности человека – в первую очередь страдают от химических загрязнений, поэтому их состояние важно для характеристики природной среды.

Р. Томь можно рассматривать как объект для исследования процессов, происходящих с органическими веществами в речной системе, поскольку располагающиеся на её берегах крупные промышленные центры находятся на довольно больших расстояниях друг от друга и чередуются с малоосвоенными территориями, представляющими собой самовосстанавливающиеся участки водной системы. К тому же, от г. Новокузнецк и ниже по реке роза ветров перпендикулярна направлению течения, следовательно, зоны загрязнения не размыты, а достаточно локализованы.

На берегах р. Томь расположено несколько крупных городов – Томск, Юрга, Кемерово, Новокузнецк, в каждом из которых находятся металлургические и химические заводы, крупные ТЭЦ, а также ряд промышленных

предприятий, специализирующихся на добыче угля. Промышленные выбросы предприятий, работающих на угле, являются основными источниками полициклоароматических углеводородов (ПАУ). Известно, что эти соединения медленно деградируют и в течение долгого времени накапливаются в донных отложениях. ПАУ, их многочисленные производные и аналоги являются сильнейшими химическими трансформерами биосферы, вызывающими в живых организмах различные онкогенные, мутагенные, токсикогенные и другие изменения. Именно поэтому ПАУ являются самым опасным классом органических веществ в речной системе [1].

Работы по изучению химического состава р. Томь проводились и ранее [2, 3], но в этих работах авторы в основном определяли концентрации неорганических веществ и суммарные концентрации нефтепродуктов.

На протяжении нескольких лет нами проводился экологический мониторинг бассейна р. Томь. В работе [4] приведены данные по суммарному содержанию углеводов, а также концентрации индивидуальных органических веществ в бассейне р. Томь за 2005 г. Опасность загрязнения речной воды связана не только с непосредственным ее использованием, но и с проникновением органических компонентов в приповерхностные и подземные воды, которые во многих городах являются источником питьевой воды. Поэтому контроль состояния речной воды очень важен, в первую очередь, для сохранения здоровья населения [5].

В данной работе представлены результаты анализа воды и донных отложений р. Томь на содержание органических примесей.

И.В. Русских*,

научный сотрудник,
ФГБУН Институт
химии нефти
Сибирского
отделения Российской
академии наук

Е.В. Гулая,

младший научный
сотрудник, ФГБУН
Институт химии нефти
Сибирского
отделения Российской
академии наук

П.Б. Кадычагов,

научный сотрудник,
ФГБУН Институт
химии нефти
Сибирского
отделения Российской
академии наук

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

Пробы были отобраны в 2011 г. от г. Междуреченск до пос. Козюлино выше и ниже по течению практически для каждого из исследованных населенных пунктов. Пробы у пос. Оськино, р. Обь были отобраны для сравнения и оценки загрязнения, попадающего из р. Томь в р. Обь. На *рис. 1* представлена карта-схема расположения точек пробоотбора.

М. А. Дучко,
магистрант, ФГБОУ
ВПО Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет

Групповой и индивидуальный состав органических соединений исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в соответствии с [8]. Работа выполнена с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия) с кварцевой 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.

Индивидуальные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали данные, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST-5, насчитывающую более 163 тыс. наименований.

Материалы и методы исследования

Определение суммарной концентрации углеводов в пробах воды и донных отложений проводили методом ИК-спектрометрии в соответствии с [6, 7]. В работе использовали ИК-Фурье спектрометр NICOLET 5700 (разрешение 4 см⁻¹, число сканов пробы 64), регистрацию спектров проводили в диапазоне частот 3100-2700 см⁻¹, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, изготовленных из NaCl.

Рис. 1. Карта-схема района исследования р. Томь. 1 – выше г. Междуреченск; 2 – выше г. Новокузнецк; 3 – нижний мост г. Новокузнецк; 4 – выше г. Кемерово; 5 – ниже г. Кемерово; 6 – выше г. Юрга; 7 – ниже г. Юрга; 8 – выше г. Томск; 9 – ниже г. Томск; 10 – устье р. Томь, пос. Козюлино; 11 – р. Обь, пос. Оськино.



Результаты и их обсуждение

Суммарное содержание углеводов в воде и донных отложениях р. Томь определено методом ИК-спектрометрии (*табл. 1*). Практически во всех пробах воды концентрации углеводов выше ПДК (в 1,2–13,4 раз). Минимальная концентрация углеводов обнаружена в р. Обь, пос. Оськино, а максимальное их количество наблюдается в р. Томь ниже г. Кемерово. По результатам анализа донных отложений в соответствии с классификацией [9] к категории «умеренно загрязненные» (0,025–0,055 г/кг) относятся участки: выше г. Юрга, ниже г. Томск, пос. Козюлино и Оськино. В категорию «загрязненные» (от 0,055 до 0,205 г/кг) попадают все остальные участки. В воде и донных отложениях были выявлены основные группы загрязняющих веществ: алканы, ПАУ (нафталины, бифенилы, фенантроны, флуорантены, бензфенантроны, бенз(а)пирен), ароматические углеводороды (алкилбензолы, стирол), фталаты. Суммарные концентрации всех обнаруженных классов веществ приведены в *табл. 2* и *3*.

Во всех исследованных пробах воды и донных отложений наблюдается преобладание легких алканов нормального строения (до C₂₀ включительно) над тяжелыми (от C₂₁

Таблица 1

Концентрация углеводов в воде и донных отложениях р. Томь

№ пробы	Место пробоотбора	Концентрация углеводов	
		в воде*, мг/дм ³	в донных отложениях, г/кг
1	р. Томь, выше г. Междуреченск	1,44±0,35	0,06±0,02
2	р. Томь, выше г. Новокузнецк	1,64±0,39	0,11±0,03
3	р. Томь, ниже г. Новокузнецк	1,21±0,29	0,11±0,03
4	р. Томь, выше г. Кемерово	0,92±0,22	0,07±0,02
5	р. Томь ниже г. Кемерово	4,02±0,96	0,12±0,03
6	р. Томь, выше г. Юрга	0,65±0,16	0,03±0,01
7	р. Томь, ниже г. Юрга	0,47±0,11	0,15±0,04
8	р. Томь, выше г. Томск	1,02±0,25	0,06±0,02
9	р. Томь, ниже г. Томск	0,42±0,10	0,04±0,01
10	Устье р. Томь, пос. Козюлино	0,36±0,09	0,05±0,01
11	р. Обь, пос. Оськино	0,28±0,07	0,04±0,01

*Предельно допустимые концентрации (ПДК) нефтепродуктов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для хозяйственных нужд составляет 0,3 мг/дм³

и более), что характерно для свежих (недеградированных) разливов нефтепродуктов. Ниже по течению как в воде, так и в донных отложениях легких алканов становится меньше, чем тяжелых, что свидетельствует о более высокой степени деградации попавшего в реку нефтяного загрязнения. На рис. 2 и 3 в качестве примера представлены молекулярно-массовые распределения алканов в пробах донных отложений и воды, отобранных выше и ниже г. Новокузнецк и г. Юрга, как на участках реки с максимальным содержанием всех идентифицированных классов органических веществ.

Общая картина распределения ароматических и полициклоароматических углеводов в воде и донных отложениях совпадает с результатами, полученными для алканов. Концентрации большинства соединений максимальны в донных отложениях ниже городов Новокузнецк и Юрга, поскольку ароматические и полициклоароматические

Таблица 2

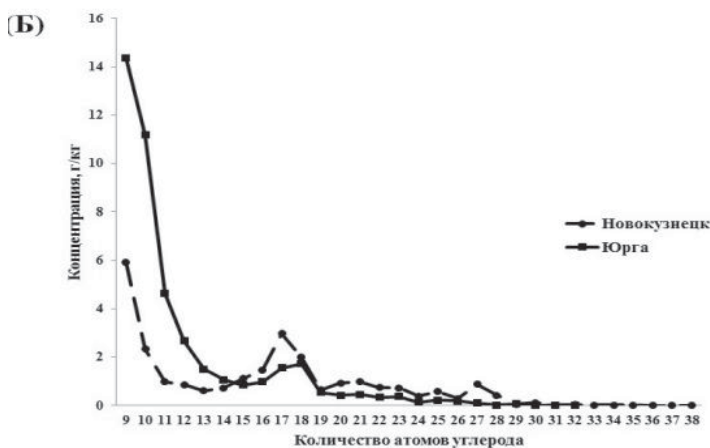
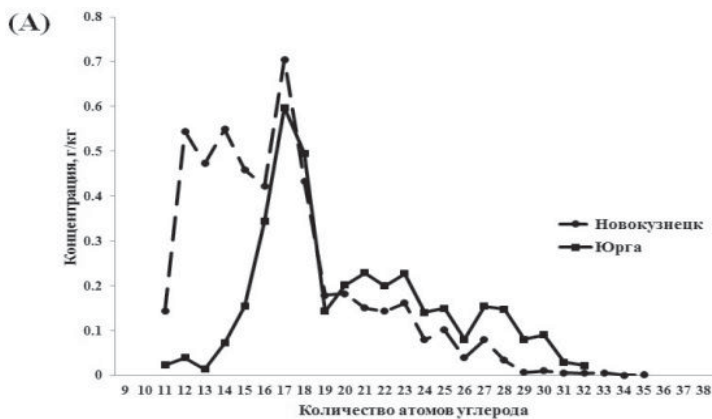
Концентрации органических веществ в донных отложениях р. Томь, мг/кг

№ пробы	А	Н	БФ	Ф	ФЛ	БФ	ФТ	С	АБ	БП
1	10,53	0,36	0,03	0,05	0,02	<0,01	17,40	0,03	4,18	<0,01
2	4,93	0,56	0,01	0,01	<0,01	<0,01	22,26	<0,01	0,63	<0,01
3	25,87	7,78	1,15	1,36	0,19	0,08	56,69	0,05	8,20	0,02
4	7,75	1,26	0,01	0,08	0,01	<0,01	30,19	0,02	1,93	<0,01
5	5,99	0,62	0,02	0,05	0,01	<0,01	2,64	0,04	1,86	<0,01
6	3,65	0,23	0,05	0,36	0,37	0,09	38,75	<0,01	3,56	0,23
7	43,42	2,19	0,07	0,50	0,46	0,33	65,43	0,21	18,23	0,24
8	5,44	0,40	0,01	0,11	0,04	<0,01	55,67	0,02	3,52	0,03
9	6,77	0,83	0,02	0,12	0,09	0,01	19,97	<0,01	1,78	0,03
10	12,66	2,89	0,16	0,38	0,24	0,02	68,29	0,02	3,79	0,15
11	4,62	0,20	0,03	0,02	<0,01	<0,01	16,93	0,01	4,93	<0,01

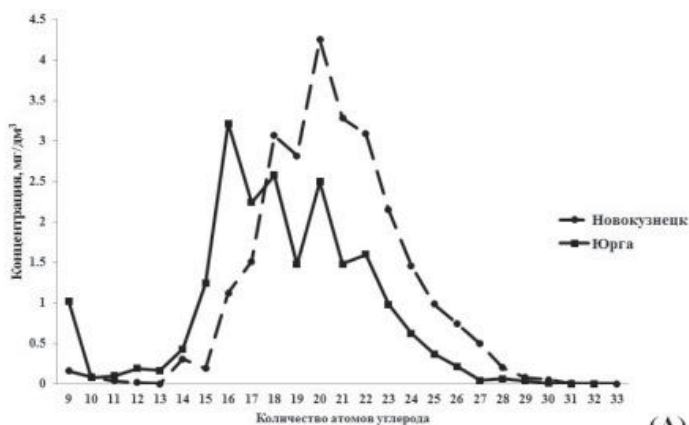
А – алканы, Н – нафталины, БФ – бифенилы, Ф – фенантрены, ФЛ – флуорантены, БФ – бензфенантрены, ФТ – фталаты, С – стирол, АБ – алкилбензолы, БП – бенз(а)пирен.

Таблица 3Концентрации органических веществ в воде р. Томь, мкг/дм³

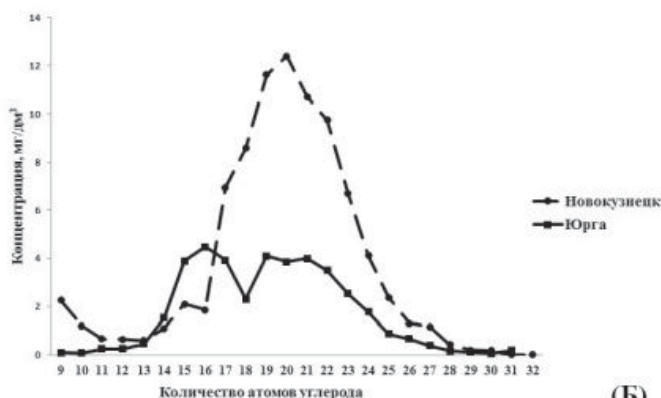
№ пробы	А	Н	БФ	Ф	ФЛ	БФ	ФТ	С	АБ	БП
1	21,94	0,04	0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,55	0,79	0,06	< 0,01
2	26,15	0	0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,26	0,14	0,02	0
3	8,69	0,19	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	2,01	2,30	0,17	< 0,01
4	6,29	0	0,04	0,05	< 0,01	< 0,01	8,24	1,23	0,28	< 0,01
5	29,12	0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3,44	1,11	0,11	< 0,01
6	20,68	0,06	0	0,01	< 0,01	< 0,01	1,58	2,19	0,10	< 0,01
7	39,48	0	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	1,42	0,09	0,18	< 0,01
8	35,79	1,62	0,07	0,07	< 0,01	0	15,44	8,79	0,47	0,01
9	19,26	0,15	0,02	0,03	< 0,01	< 0,01	1,26	0,01	0,05	< 0,01
10	25,43	0,17	0,05	0,01	< 0,01	< 0,01	0,12	1,11	0,51	< 0,01
11	5,86	0	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,09	< 0,01	0,02	< 0,01



↑ **Рис. 2.** Молекулярно-массовое распределение алканов в пробах донных отложений, отобранных выше (А) и ниже (Б) г. Новокузнецк и г. Юрга.



(А)



(Б)

углеводороды практически не растворимы в воде и имеют тенденцию аккумулироваться в донных отложениях непосредственно рядом с местом их выброса. Высокие концентрации органических соединений в пробах воды, отобранных выше городов Томск и Кемерово, можно также объяснить выбросами с промышленных предприятий, которые к моменту отбора проб воды смыты и, адсорбируясь на взвешенных частицах, опустились ниже по течению. Для всех классов ароматических соединений были рассчитаны концентрации незамещенных и метилзамещенных продуктов. В донных отложениях концентрация метилнафталинов максимальна в пос. Козюлино, диметилбифенилов – выше г. Междуреченск, флуорантена – ниже г. Кемерово; в воде наибольшее содержание бифенила наблюдается выше г. Кемерово, бензфенантрена – в пос. Оськино, алкилбензолов – в пос. Козюлино. Высокие концентрации флуорантена и бифенила в районе г. Кемерово можно объяснить тем, что этот город является крупным промышленным центром, который также вносит свой вклад в общее загрязнение реки.

В воде и донных отложениях на всех исследуемых участках наблюдается значительное преобладание фталатов и алкилбензолов. Общее содержание фталатов в донных отложениях максимально в пос. Козюлино, в воде – выше г. Томск.

На *рис. 4* приведены гистограммы, отражающие суммарное содержание ПАУ в пробах донных отложений и воды, отобранных ниже г. Новокузнецк, в которых преобладают нафталины, что характерно для всех исследованных проб. На *рис. 5* в качестве примера приведены гистограммы, отражающие содержание нафталина и его производных в пробах донных отложений и воды, отобранных ниже г. Новокузнецк. Во всех пробах наблюдается преобладание метилзамещенных гомологов нафталина. Преобладание метилзамещенных гомологов наблюдается также для бифенилов, фенантронов и бензфенантронов, что свидетельствует о свежем загрязнении [1]. Данные по содержанию алканов, циклических и ароматических соединений, полученные методом ХМС, в целом согласуются с результатами ИК-спектрометрии по суммарному содержанию углеводородов.

В качестве индикатора антропогенного загрязнения природной среды ПАУ принято рассматривать бенз(а)пирен [10]. Считается,

← **Рис. 3.** Молекулярно-массовое распределение алканов в пробах воды, отобранных выше (А) и ниже (Б) г. Новокузнецк и г. Юрга.

что фоновый уровень его содержания в чистых водоемах и почвах не превышает 1-3 нг/г; загрязнение 20-30 нг/г считается умеренным, а от 30 до 100 нг/г – значительным. Согласно этой классификации исследуемые участки р. Томь выше и ниже г. Юрга, а также пос. Козюлино считаются значительно загрязненными. Концентрации бенз(а)пирена в донных отложениях, отобранных в г. Междуреченск, выше г. Новокузнецк, выше и ниже г. Кемерово, а также в пос. Оськино соответствуют фоновому уровню, все остальные участки р. Томь можно отнести к умеренно загрязненным. Максимальная концентрация бенз(а)пирена в донных отложениях наблюдается ниже г. Юрга, в воде – выше г. Томск, что может свидетельствовать о свежем выбросе ПАУ.

Различные классы органических соединений в воде и донных отложениях могут быть как антропогенного, так и природного происхождения. Для оценки уровня антропогенной нагрузки используют коэффициенты техногенности [11]. К техногенным ПАУ относят флуорантен, пирен, бенз(а)пирен, к природным – хризен, трифенилен, фенантрен, перилен. Соотношение так называемых «техногенных» и «природных» ПАУ называют коэффициентом техногенности (К). Если $K < 1$, то в акватории преобладают углеводороды природного происхождения, если $K \geq 1$ (вплоть до 10-20) – то в акватории преобладают техногенные углеводороды. Коэффициенты техногенности для исследованных в данной работе проб воды и донных отложений были рассчитаны по формуле [1, 12] и приведены в табл. 4:

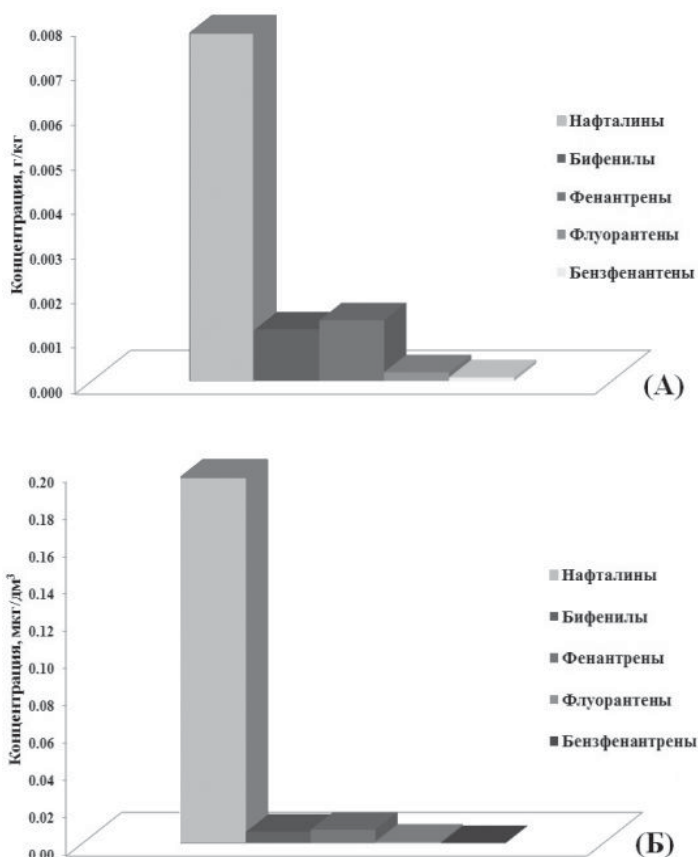
$$K = \frac{FL + P + BP/PL + F + XP}{...}$$

где ФЛ – флуорантен, П – пирен, БП – бенз(а)пирен, ПЛ – перилен, Ф – фенантрен, ХР – хризен.

Коэффициенты техногенности для проб донных отложений, отобранных ниже г. Кемерово и выше г. Юрга являются максимальными и больше 1, что свидетельствует о преобладании техногенных углеводородов на этих участках. Для проб воды самые высокие К наблюдаются в пос. Оськино и ниже г. Томск.

Для оценки динамики изменения фонового содержания органических соединений за 2007, 2008, 2009, 2011 гг. проанализировали пробы воды и донных отложений р. Обь,

Рис. 5. Концентрация алкилнафталинов в пробах донных отложений (А) и воды (Б), отобранных ниже г. Новокузнецк. →



↑ **Рис. 4.** Распределение ПАУ в пробах донных отложений (А) и воды (Б), отобранных ниже г. Новокузнецк.

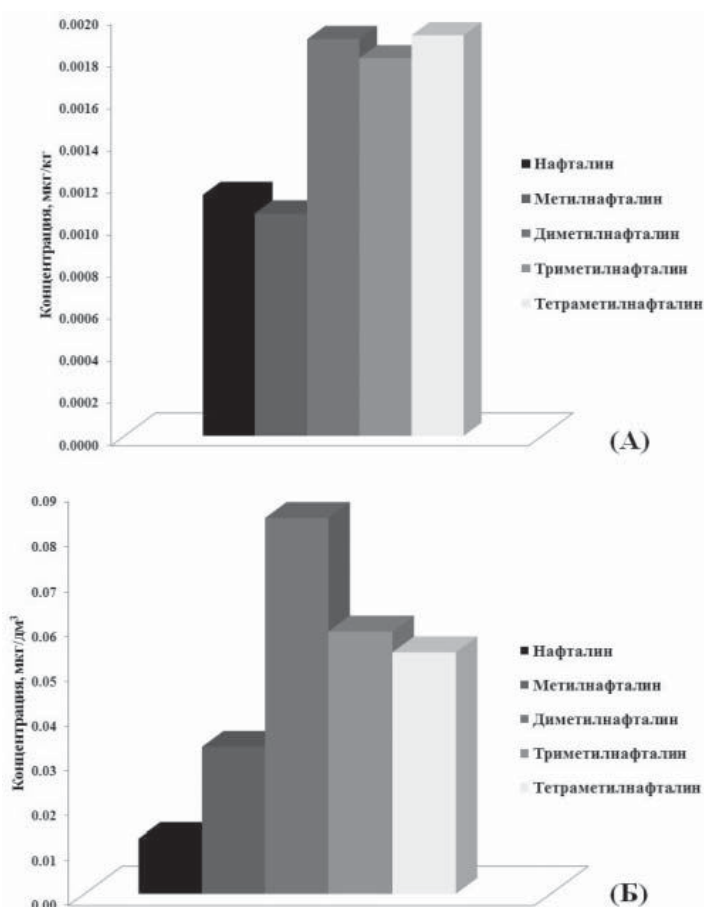
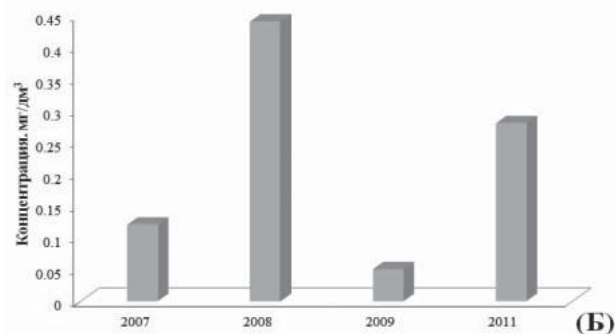
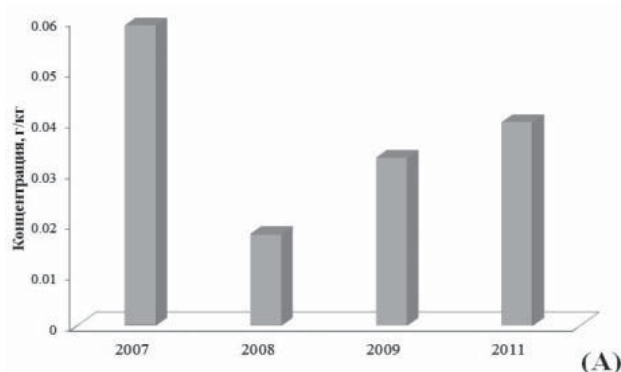


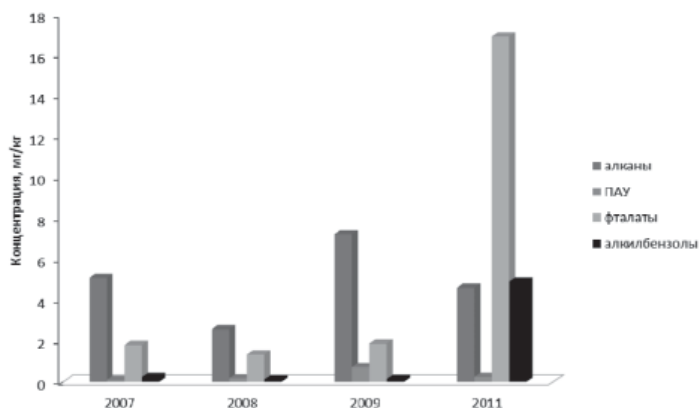
Таблица 4

Коэффициенты техногенности для донных отложений и воды р. Томь, 2011 г.

№ пробы	Коэффициент техногенности	
	в донных отложениях	в воде
1	0,738	0,081
2	0,911	0,341
3	0,377	0,486
4	0,390	0,217
5	1,391	0,329
6	1,055	0,107
7	0,934	0,195
8	0,943	0,112
9	0,883	0,916
10	0,890	0,622
11	0,124	1,333



↑ **Рис. 6.** Суммарные концентрации углеводов в донных отложениях (А) и воде (Б), отобранных в пос. Оськино в 2007, 2008, 2009 и 2011 гг.



отобранных у пос. Оськино. Изменение суммарного содержания углеводов в донных отложениях и в воде с течением времени показано на гистограммах (рис. 6). Так, суммарная концентрация углеводов в воде варьирует от 0,05 до 0,44 мг/дм³, максимально превышая ПДК в 1,47 раз (в 2008 г.). В донных отложениях содержание углеводов находится в пределах 0,018-0,059 г/кг, что позволяет отнести этот участок реки, в соответствии с классификацией [9], к «загрязненному» (в 2007 г.) и «умеренно загрязненному» (в 2009 и 2011 гг.). На рис. 7 приведены гистограммы, показывающие изменение содержания некоторых классов соединений (алканов, ПАУ, фталатов и алкилбензолов) в донных отложениях. Максимальная концентрация алканов наблюдалась в 2007 г., ПАУ – в 2009 г., фталатов и алкилбензолов – в 2011 г. Результаты исследования органических примесей воды и донных отложений р. Томь, проведенного в 2011 г., в целом не расходятся с результатами, полученными в 2005 г. и близки как по качественному, так и по количественному составу [4]. Молекулярно-массовые распределения алканов имеют сходный характер, максимальные концентрации алканов и ПАУ также наблюдаются в районе г. Юрга и г. Новокузнецк, фталатов – ниже г. Томск, что свидетельствует о стабильной экологической обстановке в этом регионе.

Заключение

Методами хромато-масс- и ИК-спектрометрии был исследован качественный и количественный состав органических примесей в воде и донных отложениях р. Томь. Идентифицированы основные классы соединений: алканы, ПАУ (нафталины, бифенилы, фенантроны, флуорантены, бензфенантроны, бенз(а)пирен), ароматические углеводороды (алкилбензолы, стирол) и фталаты. Для всех исследованных проб воды и донных отложений были рассчитаны суммарные концентрации органических примесей и коэффициенты техногенности. Полученные результаты указывают на то, что основными источниками загрязнения р. Томь являются промышленные центры, наибольший вклад вносят города Новокузнецк и Юрга. Максимальное содержание органических загрязнителей было обнаружено в пробах донных отложений, отобранных ниже

← **Рис. 7.** Концентрации алканов, ПАУ, фталатов и алкилбензолов в донных отложениях пос. Оськино в 2007, 2008, 2009 и 2011 гг.

г. Новокузнецк и г. Юрга, а в воде – выше г. Кемерово и г. Томск. Коэффициенты техногенности максимальны для проб донных отложений, отобранных ниже г. Кемерово и выше г. Юрга. Для воды самые высокие коэффициенты техногенности рассчитаны для проб, отобранных в пос. Оськино и ниже г. Томск.

Литература

1. Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. Л: Гидрометеоиздат. 1988. 224 с.
2. Эколого-биогеохимические исследования в бассейне Оби. Под редакцией В.В. Зуева, А.В. Куровского, С.Л. Шварцева. Томск: ООО «Издательство РАСКО». 2002. 390 с.
3. Конторович А.Э. Органические микропримеси в пресных водах бассейнов Томи и Верхней Оби / А.Э. Конторович, С.Л. Шварцев, В.А. Зуев, Н.М. Рассказов, Ю.П. Туров // Геохимия. 2000. № 5. С. 533-544.
4. Кадычагов П.Б. Особенности распределения органических примесей в природных водах и донных осадках бассейна реки Томь / П.Б. Кадычагов, И.В. Русских, Е.А. Белицкая // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 7. С. 35-40.
5. Гриценко А.И. Экология. Нефть и газ / А.И. Гриценко, Г.С. Аكوпова, В.М. Максимов. М.: Наука. 1997. 597 с.
6. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой

Ключевые слова:

пробы воды и донных отложений, алканы, полициклоароматические углеводороды (ПАУ), ИК-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия (ХМС)

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.

7. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК спектрометрии. ПНД Ф 14.1:2.5-95. М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации, 2004. 15 с.

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

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

10. Ильницкий А.П. Канцерогенные вещества в окружающей среде / А.П. Ильницкий, В.Г. Клубков, В.С. Мищенко. М.: Гидрометеоиздат, 1978. 72 с.

11. Туров Ю.П. Многомерный анализ данных в нефтяной геохимии и химии окружающей среды / Ю.П. Туров, М.Ю. Гузньева. Сургут. Гос. Ун-т. – ООО «Типография «Печатное дело», Ханты-Мансийск 2010. 212 с.

12. Немировская И.А. Углеводороды в экосистеме Японского моря // Геохимия. 1999. № 1. С. 44-50.

I.V. Russkikh, E.V. Gulaya, P.B. Kadychagov, M.A. Duchko

ORGANIC COMPOUNDS DISTRIBUTION IN SURFACE WATERS AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE TOM` RIVER

This article represents results on evaluation of total hydrocarbon content and their component composition in water and bottom sediments of the river Tom. Basic organic compound groups of nature or human origin were detected: alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalenes, diphenyls, phenanthrenes, fluoranthenes, benzophenanthrenes, benzapyrenes), aromatic hydrocarbons (alkyl benzenes, styroles), phthalates. Technogenic coefficients for water and bottom sediments were calculated.

Key words: water and bottom sediments samples, alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), IR spectrometry, gas chromatography mass spectrometry.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ МАЛОМУТНЫХ ЦВЕТНЫХ ВОД В СЛОЕ ВЗВЕШЕННОГО ОСАДКА

Часть 2

Изложены физико-химические и гидромеханические основы формирования стабильного взвешенного слоя в осветлителях со слоем взвешенного осадка, эксплуатируемых на маломутных высокоцветных холодных водах. Отражены пути повышения санитарно-гигиенической надежности осветлителей со слоем взвешенного осадка. Приведена методика и расчетные зависимости для определения гидравлических и технологических параметров работы осветлителей.

Гидравлические условия функционирования взвешенного слоя осадка

На структурные характеристики формирующегося взвешенного слоя и избыточного осадка, непрерывно удаляемого из коридоров осветления в осадкоуплотнитель через перепускные окна, влияют следующие основные факторы: степень полноты коагуляционного процесса, включающего дозирование растворов коагулянта и флокулянта в исходную воду (I), их смешение (II), отдувка свободной и агрессивной углекислоты (III), рециркуляция осадка, осуществляемая в пределах зоны функционирования взвешенного слоя в коридоре (IV), равномерность и гашение энергии при распределении воды по площади коридора осветлителя (V), критическая скорость восходящего потока осветляемой воды (VI).

Изменение гидравлической нагрузки по обрабатываемой воде и температуры воды в процессе одного цикла очистки и недостаточная равномерность распределения воды по площади осветлительной зоны вызывают завихрения и циркуляционное движение отдельных струй водного потока в пределах взвешенного слоя и вынос наиболее легких хлопьев за пределы его границы. При низких

значениях щелочности, температуры, рН и мутности воды эти явления наблюдаются наиболее часто.

Достичь устойчивой и эффективной работы взвешенного слоя в такие периоды становится весьма сложно из-за разницы в плотностях коагулянта и частиц взвеси в исходной воде, а также отрицательного влияния углекислоты, образующейся в результате взаимодействия коагулянта с гидрокарбонатами при больших применяемых дозах коагулянта для обесцвечивания воды. Вследствие последнего наблюдается частичная флотация наиболее легкой неустойчивой взвеси, которая и приводит к ее выносу в зону, расположенную над верхней границей взвешенного слоя.

На *рис. 1* представлена технологическая схема работы коридорного осветлителя с выносным осадкоуплотнителем и фильтром с плавающей загрузкой, а на *рис. 2* – динамика формирования высоты слоя взвешенного осадка во времени.

Кривые 1-3 на *рис. 2* характеризуют роль скорости восходящего потока обрабатываемой воды в коридорном осветлителе, а кривая 4 – (для сравнения) демонстрирует формирование слоя сильно зашламлённого осадка, образующегося при большом содержании взвешенных веществ в исходной воде (до 300-400 мг/л) и удовлетворительных условиях коагуляции и хлопьеобразования в осветлителе с донным осадкоуплотнителем [1].

Теоретические основы процесса очистки воды в осветлителе со взвешенным осадком (ОВО) наиболее полно представлены в работах [1-3], а их экспериментальное подтверждение – в работах [1, 4-7].

М.Г. Журба*,

доктор технических наук, профессор, руководитель Центра инноваций в области водоснабжения и водоотведения, ОАО «Мосводоканал НИИПроект»

* Адрес для корреспонденции: fonsvit@bk.ru

Основными структурными характеристиками сформированного взвешенного слоя осадка являются вязкость, плотность гетерофазной системы и удельная концентрация твердой фазы в единице объема жидкости (γ_1), г/см³, равная:

$$\gamma_1 = \frac{G}{l_g f}, \quad (9)$$

где G – масса твердой фазы в осадке, г; l_g – конечная высота слоя осадка, см; f – площадь зоны сформированного слоя взвешенного осадка, см².

До определенной величины давления (P) слоя осадка и воды над ним при деформации структурирования (уплотнения) этой системы γ_1 может определяться по формуле:

$$\gamma_1 = \gamma_0 + aP, \quad (10)$$

где γ_0 – содержание твердой фазы по массе в единице объема неуплотненного осадка, г/см³, т.е. при отсутствии дополнительного давления P ; a – коэффициент уплотнения.

Объемная концентрация, равная доле объема контактной среды, заполненной взвесью, определяется из выражения:

$$C_0 = \frac{C_g}{\gamma_0}, \quad (11)$$

где C_g – массовая концентрация взвеси, равная сухому остатку.

Характер изменения массовой концентрации по высоте сформировавшегося слоя зависит не только от степени скоагулированности частиц взвеси при их определенной начальной концентрации в исходной воде, но и от равномерности распределения входных скоростей потока воды в нижней зоне образующегося слоя, условий образования вихревых потоков [1, 8] и гидравлических условий отвода избытка хлопьевидного осадка в осадкоуплотнитель. Диапазон изменения таких концентраций может быть весьма большим (рис. 3).

Важными характеристиками сформированного слоя взвешенного осадка являются также степень структурно-механической гидратации взвеси (Γ_g), выражаемая формулой:

$$\Gamma_g = \frac{\gamma}{\gamma_0} - \frac{\gamma}{\gamma_T}, \quad (12)$$

где γ_T – плотность частиц твердой фазы, г/см³, и диаметр образующихся хлопьев во взвешенном слое d_{xl} [2]:

$$d_{xl} = 0,136 \sqrt{\frac{\nu u_c a_f}{(\gamma - 1)}}, \quad (13)$$

где u_c – скорость осаждения частиц, см/с; $\gamma = 1 + 0,6\gamma_0$ – плотность взвешенных частиц, г/см³; a_f – коэффициент формы частиц, принимаемый для хлопьевидной взвеси, равным 1,65 – 2,0; ν – вязкость воды.

Как видно из формулы (10), содержание твердой фазы в слое взвешенного осадка существенно повышается с увеличением давления выше располагаемых слоев осадка в процессе водообработки.

В верхней части слоя осадка, где производится отвод его избытка в осадкоуплотнитель (рис. 1), величина $P_{кр} = P_{min}$, где P_{min} относится только к сформированной структуре взвешенного слоя и слоя воды над ним. В пространстве от границы расположения окон до водоотводящих трубопроводов очищенной воды движение самых легких частиц взвеси происходит в разбавленном объеме неуплотненного осадка. В этом объеме осаждение или вынос отдельных мелких хлопьев и коллоидных частиц подчиняется закону соотношения сил тяжести (G_c) и сопротивления осаждения шарообразной частицы (R_c):

$$G_c = \frac{\pi d^3}{6} m (\gamma_c - \gamma) g, \quad (14)$$

где d – диаметр частиц твердой фазы; m – пористость слоя; g – ускорение свободного падения; γ_c и γ – плотность частиц взвеси и воды, соответственно.

$$R_c = \psi_c v_c^2 d^2 \nu, \quad (15)$$

где ψ_c – коэффициент сопротивления частицы при стесненном ее осаждении; v_c – скорость движения воды в порах взвешенного слоя; ν – вязкость воды.

После отвода части осадка с пористостью слоя $m \rightarrow 1$ через осадкоприемные окна скорость осаждения частицы в выше расположенном пространстве u_c приближается к скорости ее свободного падения u_r . При равенстве G_c и R_c эти скорости определяются из формулы:

$$u_c = u_r = \sqrt{\frac{\pi d^2 (\gamma_c - \gamma) g}{6 \psi_c \nu}}. \quad (16)$$

Такому же закону подчиняются и процессы осаждения взвешенных хлопьев в зоне осветления воды в осадкоуплотнителе. Эффект осаждения их будет возрастать с увеличением пути восходящего движения воды ($l_{в.у}$) и глубины осаждения ($l_{ос.у}$). (рис. 1).

С точки зрения потенциальной водоочистной способности «идеальным» может считаться слой взвешенного осадка в случае

равномерного распределения твердой фазы по всей его высоте. Однако на практике достичь такого условия не представляется возможным из-за уменьшения $P_{кр}$ с увеличением высоты слоя. Поэтому степень осветления воды в слое в пространстве над перепускными окнами и предотвращение чрезмерного выноса части хлопьев в трубопроводы осветленной воды будет зависеть от неких критических значений концентрации и плотности твердой фазы в верхней части образовавшегося слоя над границей отвода из него избыточной части осадка в осадкоуплотнитель.

Уменьшению выноса части хлопьев в зоны расположения водоотводящих труб осветленной воды будет способствовать увеличение P , создаваемого за счет дополнительного сопротивления R_3 . Такое сопротивление может быть обеспечено при размещении в этих зонах слоев плавающей гранулированной загрузки. В этом случае при задержании частиц взвеси со временем будет возрастать и давление P_3 над слоем взвешенного осадка. Тогда:

$$\Sigma P_{кр} = P_{мин} + P_3 = (\gamma_0 + 0,6\gamma) + P_3 \cdot (17)$$

Эксперименты, выполненные нами на плавающих загрузках из гранул пенополистирола со средним их диаметром от 0,67 до 5,85 мм и интервалах изменения чисел Рейнольдса от 0,25 до 323 [9], позволили получить расчетную формулу для определения P_3 при восходящем фильтровании со скоростью $v_{э.б}$:

$$P_3 = \gamma \frac{P_{э.б} \cdot v_{э.б}^3}{\mu g m_{э.б}^3} \left(\frac{0,19 Re_{э.б}^2 + 5,04 Re_{э.б} - 0,23}{Re_{э.б}^3} \right) l_t, (18)$$

С увеличением продолжительности (t) работы ОВО с фильтром с плавающей загрузкой потери напора в загрузке будут возрастать:

$$h_t = h_{о.в.} + b_t, (19)$$

где $h_{о.в.}$ – потери напора в чистой загрузке, b_t – величина прироста потерь напора во времени, м/ч.

Для обеспечения одинакового эффекта очистки воды в зонах осветления (з.о.) коридора и осадкоуплотнителя (з.оу) важно соблюдать равенство скоростей восходящего потока в них перед плавающими загрузками одинакового состава:

$$v_{з.о.} = v_{з.оу} (20)$$

Это равенство обеспечивается соблюдением соотношения распределения расходов воды

и площадей коридора осветления ($f_{кор.о}$) и осадкоуплотнения ($f_{оу}$).

$$Q_{ОВО} = Q_{кор.о.} + Q_{оу}, (21)$$

$$v_{з.о.} = \frac{Q_{з.о.}}{f_{кор.о}} \approx \frac{Q_{з.оу}}{f_{оу}} \approx v_{з.оу}. (22)$$

Соотношение площадей зон осветления и уплотнения осадка определяется из рекомендуемого по технологическим соображениям распределения расходов воды между этими зонами в пределах:

$$Q_{з.оу} = (0,15 \div 0,2) Q_{ОВО}. (23)$$

Размещение плавающего фильтрующего слоя одинаковой высоты с одинаковым грансоставом загрузки в верхней части коридоров осветления и осадкоуплотнителя [10] позволяет не только существенно уменьшить отрицательное воздействие возможных изменений режима гидравлических нагрузок на слой взвешенного осадка и увеличить концентрацию твердой фазы в верхних его слоях, но и дополнительно очистить воду перед поступлением ее в водоотводящие трубы.

Особенностью очистки высокоцветных низкотемпературных маломутных вод в ОВО является то, что разница в концентрации твердой фазы и плотности твердых частиц в начале взвешенного слоя и в точке его отвода через перепускные окна больше, чем при очистке высокомутных вод с большим содержанием взвешенных минеральных частиц.

Эту разницу частично можно компенсировать рециркуляцией наиболее концентрированной нижней части осадка взвешенного слоя и добавлением в обрабатываемую воду перед ОВО мелкодисперсного песка (рис. 1). Создание комбинированного взвешенного слоя, в нижней части которого формируется небольшой слой из взвешенного мелкозернистого песка со 100 % расширением ($l_p \approx 0,5$ м) и образующихся хлопьев, а в верхней его части ($l_{эз} = 1,2 - 2,2$ м) только из скоагулированных хлопьев взвеси также будет способствовать более стабильному режиму функционирования взвешенного слоя. В этой же нижней конусной части осветлителя целесообразно размещение эжекторных малогабаритных устройств, работающих только за счет разности давлений воды до и после них. Гидравлический расчет элементов конструкций ОВО с такими устройствами должен производиться на вторую критическую скорость потока воды через взвешенный слой мелкозернистого песка, соизмеримой со скоростью

тиями фильтрования воды через плавающие загрузки в пределах $v_{cp} = 3,5 - 4$ м/ч. Это позволит увеличить скорость восходящего потока перед слоем осадка до $v_g = 1,0 - 1,2$ мм/с. Таким образом, в общем случае интенсификация работы коридорных осветлителей со взвешенным осадком может быть достигнута за счет обеспечения:

- ♦ оптимальных режимов коагулирования и флокулирования низкотемпературных высокоцветных маломутных вод с одновременной отдувкой избыточной CO_2 ;
 - ♦ стабильности подачи расхода воды в зоны формирования слоя взвешенного осадка за счет оборудования осветлителей воздухоотделителями и регуляторами расхода;
 - ♦ рециркуляции наиболее концентрированной части осадка в нижних границах взвешенного слоя;
 - ♦ устройства в зоне осветленной воды (над перепускными окнами) фильтрующего слоя из легких полимерных гранул, легко промываемого нисходящим потоком осветленной воды из общего надфильтрового пространства без нарушения режимов работы основного слоя взвешенного осадка;
 - ♦ равномерности подачи исходной воды, отвода избыточной части осадка в осадкоуплотнитель и отвода осветленной воды из коридора осветления и осадкоуплотнителя.
- Для рассматриваемой категории очищаемых природных вод на осветлителях коридорного типа представляется вполне обоснованным устройство на станции дополнительной (вопреки рекомендациям СНиП 2.04.02-84) камеры хлопьеобразования, которая может быть совмещенной со смесителем, оборудованным механической мешалкой с регулируемым числом оборотов.

Закономерности процесса осветления воды в слое взвешенного осадка

При изменении гидродинамических условий обтекания частиц взвеси и хлопьев с увеличением их концентрации в фиксированном по высоте взвешенном слое имеет место сжатие осадения частиц. Эффективность такого осадения во многом зависит от пористости взвешенного слоя. При достижении восходящей скорости потока суспензии v_g своего критического значения, при котором она будет равна величине гидравлической крупности частицы U , псевдооживленный слой перестает существовать. В работе [2] экспериментально установлена связь между отношением $\beta = v_g/U$ и объемной концентрацией хлопьев ($C_{об}$) в слое осадка:

$$\lg \beta = \lg \frac{v_g}{U} = -K_{zx}(1-m) = -K_{zx}C_{об}, \quad (24)$$

где K_{zx} – параметр гидродинамической характеристики хлопьев осадка; m – пористость псевдооживленного слоя. Формула справедлива при значениях $\beta < 0,25$ и $K_{zx} = 1 \div 3$. С изменением пористости слоя по его высоте изменяется и скорость осаждения твердых частиц в нем:

$$\frac{U_{e1}}{U_{e2}} = \frac{m_1 v_2}{m_2 v_1}, \quad (25)$$

где U_{e1}, U_{e2}, m_1, m_2 – скорости осаждения и пористости элементарных слоев взвешенного осадка, соответственно; v_1, v_2 – молярная вязкость жидкости при m_1 и m_2 .

В диапазоне объемной концентрации взвеси $C_{об} = 0 - 0,25$ скорость осаждения может быть определена по формуле:

$$u = u_r (1 - 3,5 C_{об}), \quad (26)$$

где u_r – удельная скорость свободного осаждения частиц взвеси.

$$C_{об} = \frac{C_e}{\gamma_0}, \quad (27)$$

а γ_0 – удельная концентрация взвеси на единицу объема слоя.

При $C_{об} \geq 0,25$ осадок превращается в вязкую массу, приводя к нарушению нормального режима работы осветлителей.

В основу физико-химических представлений задержания взвеси разной дисперсности и устойчивости во взвешенном слое осадка лежат процессы, характерные для контактной коагуляции в зернистом слое. Степень извлечения загрязнений зависит от площади поверхности твердой фазы в единице объема контактной среды и соотношения скорости диффузии частиц в этой среде. В ней изменение концентрации примесей в очищаемой воде (C_o) за промежуток времени (t) может быть выражено дифференциальным уравнением:

$$\frac{dC}{dt} = -bC_o C^*, \quad (28)$$

где b – параметр, характеризующий интенсивность контактной коагуляции частиц. Подставляя в (28) значения:

$$dt = \frac{dl}{v_g}, \quad (29)$$

и разделяя переменные:

$$\frac{dC}{C_o} = -b \frac{C^*}{v} dl, \quad (30)$$

после интегрирования получают формулу для определения эффективности очистки воды

$$\frac{C_{ex}}{C_o} = e^{-b \frac{C^* l}{v}} \quad (31)$$

В (28), (30-31) весовая концентрация осадка C^* находится по формуле:

$$C^* = \gamma C_{об}^*, \quad (32)$$

где γ – содержание сухого вещества в структуре хлопьев.

Принимая по рекомендациям [2] средние значения параметра гидродинамической характеристики хлопьев осадка $K_{zx} = 2,75$, параметр γ находят из зависимости:

$$\gamma = -2,75 \frac{C^*}{lg \frac{v}{u}}, \quad (33)$$

Для цветных маломутных низкотемпературных вод K_{zx} должны уточняться технологическими испытаниями для каждого водоисточника. Параметр b в формулах (28)-(30) определяется экспериментально по предварительно построенному в результате технологического моделирования графику вида $lg v_g \cdot lgu = f(Cx)$.

При изменении качества исходной воды, режимов ее коагулирования, специфики хлопьеобразования и скоростей восходящего потока v_g в зоне осветления такое моделирование приходится производить каждый раз по-новому. Учитывая, что структура взвешенного слоя в течение рабочего цикла (до момента продувки коридора осветления) постоянно изменяется как во времени, так и по высоте слоя, эффект очистки во взвешенном слое логичнее прогнозировать по зависимости, найденной с помощью теории размерностей, используемой для зернистых фильтров [9]:

$$\frac{C_1}{C_2} = k \left(\frac{l_g}{v_g t} \right)^\lambda, \quad (34)$$

где k и λ – коэффициенты, учитывающие структурные свойства слоя взвешенного осадка и изменения качества исходной воды, найденные по результатам обработки экспериментальных данных; C_1, C_2 – концентрация взвешенных веществ в воде перед слоем и после слоя взвешенного осадка.

Сущность технологического расчета осветлителей со взвешенным осадком без рециркуляторов и фильтра доочистки заключается в нахождении оптимального соотношения скорости восходящего потока и гидравлической крупности взвеси (v_g/U) в различные периоды года и его связи с весовой концентрацией осадка ($C_{об}^*$). Это соотношение, как уже отмечалось ранее, определяет эффективность осветления воды, выраженную через величину C_2/C_1 и высоту слоя взвешенного осадка.

Ключевые слова:

качество воды, реагенты, воздухоотделители, слой взвешенного осадка, скорости восходящего потока, фильтры доочистки, равномерность подачи и распределения воды по площади осветлителя, расчетные зависимости

Высоту зоны осветления воды над слоем осадка назначают из гидродинамических условий его функционирования $h_{з.о} = f(v, l_o)$. На рис. 4 в качестве примера приведены графики изменения показателей качества осветленной воды, на рис. 5 – графики потерь напора во взвешенном слое при реагентной обработке воды в зависимости от скорости восходящего потока осветляемой воды и высоты слоя взвешенного осадка.

Как видно из рис. 4, с увеличением скорости восходящего потока более 0,6 мм/с мутность воды после слоя взвешенного осадка 1,5 мг/л достигает 18 мг/л и более. При «вялой» коагуляции и недостаточной концентрации твердой фазы и плотности частиц в слое (например, при очистке высокоцветных маломутных вод с низкой щелочностью и без рециркуляции осадка) величина мутности может достигать более 25 мг/л. При такой мутности воды в зоне коридора осветлителя, расположенного выше осадкоотводящих окон, свободное осаждение мелкодисперсных частиц подчиняется соотношению, аналогичному для вертикальных отстойников. Основой метода моделирования процесса осаждения взвеси для этого случая является подобие кривых ее выпадения при разных значениях высот осаждения:

$$\frac{t_n}{t_m} = \left(\frac{h_n}{h_m} \right)^2, \quad (35)$$

где t_n, h_n – продолжительность и высота отстаивания, соответственно, в натуре; t_m, h_m – в модели.

По такому же закону будет происходить осаждение и в зоне осадкоуплотнителя. Выше взвешенного слоя, в пространстве между осадкоприемными окнами и фильтрующим слоем плавающей загрузки, эффект очистки, определяемый соотношением C_2/C_3 (рис. 1), может быть найден аналогично определению эффективности осаждения взвеси в вертикальном отстойнике. Рекомендуемые скорости восходящего потока для коагулируемой взвеси в этой зоне находятся в пределах $v_p = 0,6 - 1,2$ мм/с [1, 11].

Принимая эти значения по формуле (36), можно определить площадь зоны осветления одного коридора:

$$F = \frac{\beta q}{3,6v}, \quad (36)$$

где $\beta \approx 1,5$ – коэффициент, учитывающий объемное использование зоны; q – расчетный расход воды поступающей в коридор осветления ОВО.

С увеличением сопротивления и роста потерь напора в плавающей загрузке фильтра в рас-

смагиваемом промежуточном пространстве при определенных значениях $v_p \leq u_0$ образуется вторичный динамичный, но менее концентрированный взвешенный слой. При $v_p > u_0$ вся оставшаяся мелкодисперсная взвесь будет выноситься на фильтр.

Расчеты по определению критической скорости осаждения показывают, что эффект их осаждения зависит как от диаметра частиц с одинаковой плотностью, так и от степени кинетической и агрегатной остаточной их устойчивости [9].

При устройстве в верхней части слоя осветленной воды в коридоре осветлителя и в осадкоуплотнителе фильтров с плавающей пенополистирольной загрузкой эффект дальнейшей доочистки воды в них определяется из выражения:

$$\frac{C_3}{C_2} k \left(\frac{l_3}{v_\phi t_n} \right)^\lambda \left(\frac{d_{cp}}{v_\phi t_n} \right)^\beta \left(\frac{\sum h}{v_\phi t_n} \right)^\gamma, \quad (37)$$

где C_2 и C_3 – содержание взвешенных веществ после и перед слоем загрузки; l_3 – толщина слоя загрузки; d_{cp} – средний диаметр вспененных гранул полистирола; $\sum h$ – потери напора в загрузке за фильтроцикл с продолжительностью t_n ; v_ϕ – скорость фильтрования.

Устройство в зонах осветленной воды фильтров с плавающей загрузкой позволяет стабилизировать технологический режим работы комбинированного сооружения «осветлитель со слоем взвешенного осадка + фильтр с плавающей загрузкой (ОВО+ФПЗ)» со скоростями до 3-4 м/ч.

Заключение

В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований разработана методика гидравлических и технологических расчетов нового комбинированного сооружения ОВО+ФПЗ.

Выбор окислителей, коагулянтов и флокулянтов, используемых на первой стадии подготовки цветных маломутных вод перед осветлителями со взвешенным осадком, должен производиться с учетом сезонного изменения качества воды в водоисточнике в периоды весеннего снеготаяния на водосборных площадях и осенних паводков. Определяющими показателями качества воды в эти периоды являются низкие значения щелочности и температуры воды; увеличение окисляемости, цветности и содержания углекислоты, дополнительно образующейся в процессе коагулирования и солевой состав. Поддержание в течение межпродувочных циклов работы ОВО стабильного структурированного взвешенного слоя обеспечивается своевременной отдувкой CO_2 , непрерывной рециркуляцией слоя осадка в коридорах осветлителя, а также регулированием скорости восходящего потока, равномерности поступления исходной воды на ОВО и непрерывного отвода части хлопьевидного осадка в осадкоуплотнитель.

Доказана эффективность упрочнения и концентрирования взвешенного слоя путем создания дополнительного сопротивления движению осветленной воды в пространстве между осадкоотводящими окнами (или трубами) и трубопроводами отвода очищенной воды в сборные карманы ОВО. Такое сопротивление и, следовательно, увеличение давления столба жидкости над слоем взвешенного осадка предложено обеспечить устройством в этом пространстве фильтров с плавающей загрузкой, в которых одновременно осуществляется доочистка воды от мутности, цветности, окисляемости и остаточного алюминия.

Рассмотрены пути интенсификации и доказана возможность эффективной работы ОВО+ФПЗ на низкотемпературных маломутных цветных водах со скоростями восходящего потока в слое взвешенного осадка до 0,8 – 1,1 мм/с.



Литература

1. Радциг В.А. Влияние гидравлических условий хлопьеобразования на ход осветления воды / В.А. Радциг, Т.И. Барышникова // Сб. трудов Уральского политехнического института, № 35 «Очистка природных и сточных вод». М.: Госиздат литературы по строительству и архитектуре, 1953. С. 48-65.
2. Кургаев Е.Ф. Осветлители воды. М.: Стройиздат, 1986. 171 с.
3. Водоснабжение на железнодорожном транспорте (Под ред. Азерьера С.Х.). В 2 т. М.: Трансжелдориздат, 1940. 504 с.
4. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
5. Фрог Б.Н. Исследование процессов очистки высокоцветных маломутных вод для нужд тепловых электростанций. Автореферат дис.... канд. техн. наук. М.: МИСИ, 1972. 20 с.
6. Файншиль Я.Л. Исследование основных закономерностей работы камер хлопьеобразования со слоем взвешенного осадка. Автореферат дис.... канд. техн. наук. М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1970. 24 с.
7. Первов Г.Г. Исследование методов моделирования и интенсификации работы осветлителей. Автореферат дис.... канд. техн. наук. М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1963. 28 с.
8. Доросинский Г.П. Щелевой осветлитель / Сб. трудов Уральского политехнического института, № 35 «Очистка природных и сточных вод». М.: Гос.издат литературы по строительству и архитектуре, 1953. С. 81-96.
9. Журба М.Г. Водоочистные фильтры с плавающей загрузкой. М.: Научн. изд. 2011. 536 с.
10. Журба М.Г., Говорова Ж.М., Говоров О.Б. Осветлитель-фильтр для очистки воды. Патент на изобретение RU № 2339425 С1, В01D 21//08. Бюл. № 33, 27.11.2008. Патент №2339425 РФ (Журба М.Г., Говорова Ж.М., Говоров О.Б.). Осветлитель – фильтр для очистки воды. Заявлено 15.05.2007 г. Опубликовано 27.11.2008 г. Бюл. №33. Приоритет 15.05.2007 г.
11. Клячко В.А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. М.: Госиздат литературы по архитектуре, строительству и строительным материалам, 1962. 819 с.



M.G. Zhurba

PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF CLOUDY WATER TREATMENT IN LAYER OF SUSPENDED SEDIMENT. Part 2

Physico-chemical and hydro-mechanical basis for a stable layer formation of suspended sediments in lighters used in cloudy colored waters are analyzed. Some ways to improve the hygienic safety of lighters with a layer of suspended sediment are discussed. Methods and calculated characteristics of hydraulic and technological parameters of the lighters have been presented.

Key words: water quality, chemicals, air purge, suspended sediment layer, upstream speed, pre-treatment filters, water supply and distribution over the area of lighters, calculated correlations



ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОЗОНА для обеззараживания и детоксикации **СОЛЕННЫХ ВОД**

Исследовано поведение озона в водных системах, содержащих примеси минеральных солей, в основном хлоридов, и его действие на органические вещества и микрофлору. Проведено сравнение эффективности активности использования озона в пресной и соленых водах. Показано, что несмотря на меньшую устойчивость озона в минерализованной воде, он способен активно разрушать токсичные органические примеси и инактивировать микроорганизмы.

Введение

Минерализованные воды составляют основную массу воды на Земле. Это, прежде всего, воды морей и океанов, воды глубинных подземных горизонтов и многие другие. Они используются для охлаждения технологических установок, при эксплуатации рыбопроизводящих ферм на морском побережье, устричных плантаций, в плавательных бассейнах [1-3]. Вода, используемая в этих объектах, требует подготовки, которая помимо прочих операций включает стадии детоксикации и обеззараживания [4, 5]. Последние, как правило, состоят в обработке воды небольшими дозами хлора или гипохлорита натрия [4]. В процессах подготовки пресной воды для питья или для плавания наряду с упомянутыми реагентами все шире используется озон [6, 7]. У озона есть преимущества по сравнению с хлором и гипохлоритом, например, более высокая способность убивать некоторые особо резистентные патогенные микроорганизмы [8]. Применительно к обеззараживанию и детоксикации вод, содержащих минеральные соли, особенно хлориды, перспективы применения озона не вполне ясны. Отрицательной особенностью поведения озона, растворенного в соленой воде по сравнению с пресной водой, является его ускоренное раз-

ложение. В связи с этим возникает вопрос: не будет ли озон в соленой воде разлагаться неэффективно, не обеспечивая достаточного обеззараживания и разрушения токсичных примесей. В литературе имеется достаточно много сведений об угнетающем действии остаточных продуктов после растворения озона в морской воде на микрофлору [6, 7]. Однако разделить наблюдаемые эффекты и соотнести их с активностью озона и продуктов его реакции с примесями в воде не представлялось возможным. С целью выявления активности самого озона в минерализованных водах нами было проведено исследование действия озона на фенол – распространенную токсичную примесь в загрязненных промышленных и даже в природных водах, и на морскую бактерию *Pseudoalteromonas espejiana*. Ниже приведены результаты этого исследования

Материалы и методы исследования

Исходные материалы и реагенты. Озон синтезировали из кислорода в электрическом разряде [9]. Начальные концентрации озона в опытах меняли в пределах 3–5 мг/л. Скорость подачи газовой смеси в реактор составляла 50 мл/мин.

Хлористый натрий (NaCl) использовали реактивный, марки «осч», *бромистый калий* (KBr) – «хч», *Фенол* (C₆H₆O) – «хч».

Воду для опытов готовили специально по методике [9]. В подготовленной таким образом воде растворяли требуемое количество хлоридов.

Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически при длине волны света 254 нм. Опыты проводили в стеклянном барботажном реакторе, оборудованном пористым

С.Д. Разумовский*,

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

В.М. Андреев,

доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

* Адрес для корреспонденции: razum@sky.chph.ras.ru

дном, через которое в реактор поступала озono-кислородная смесь. В реактор помещали 5 мл чистой воды и насыщали раствор озонoм путем барботирования озонированного кислорода в течение 10 мин, затем в реактор вводили 1 мл раствора солей известной концентрации, рассчитанной таким образом, чтобы в растворе оказались нужные концентрации хлоридов. После введения солей подачу озono-кислородной смеси продолжали до установления постоянной концентрации озона на выходе из реактора. Затем в реактор вводили в одной серии опытов фенол в виде водного раствора, в другой – рассчитанные количества микрофлоры в виде взвеси в воде. При исследовании действия озона на фенол реакцию проводили до исчерпания исходного фенола (отмечали по нарастанию концентрации озона на выходе из реактора, микрофлору озонировали 10 мин.

Бактериальная культура. В опытах были использованы морские бактерии *Pseudoalteromonas espejiana* [10]. Бактерии выращивали в BAL-бульоне (0,45 М NaCl, 9,4 мМ KCl, 50 мМ MgSO₄, 10 мМ CaCl₂ и 8 г пептона на 1 л среды, pH 7,6).

Солевая среда «BAL-соли» – BAL-бульон без пептона.

Агары. Нижний агар: 1 % бактоагара (Ferak) на BAL-бульоне. Верхний агар: 0,45 % бактоагара на BAL-бульоне. Агары, бульон и BAL-соли стерилизовали кипячением в течение 1 ч.

Определение числа колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл образца (титрование). Готовили ряд чашек Петри с 20 мл нижнего агара на чашку, а образец разводили BAL-бульоном в 10, 10² и 10³ раз (разведения 0, 1, 2 и 3, соответственно). Расплавляли верхний агар. Для каждого разведения в стерильную пробирку наливали 2 мл горячего верхнего агара, охлаждали его до 39 °С (3 мин в термостате), добавляли 100 мкл образца соответствующего разведения, быстро перемешивали, смесь выливали на чашку Петри с нижним агаром и распределяли ее на всю поверхность чашки. Чашки инкубировали в шкафу-термостате при 29 °С 2 сут. Затем в каждой чашке определяли число выросших колоний.

Рис. 1. Полулогарифмическая анаморфоза зависимости текущей концентрации озона от времени в чистой воде (1), водном растворе сульфата калия 4 г/л (2), обесхлоренной по методике [11] морской воде (3), растворах хлорида натрия 9 г/л (4) и хлорида натрия 200 г/л (5). →

Т.В. Гриневиц,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

М.Л. Константинова,
научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

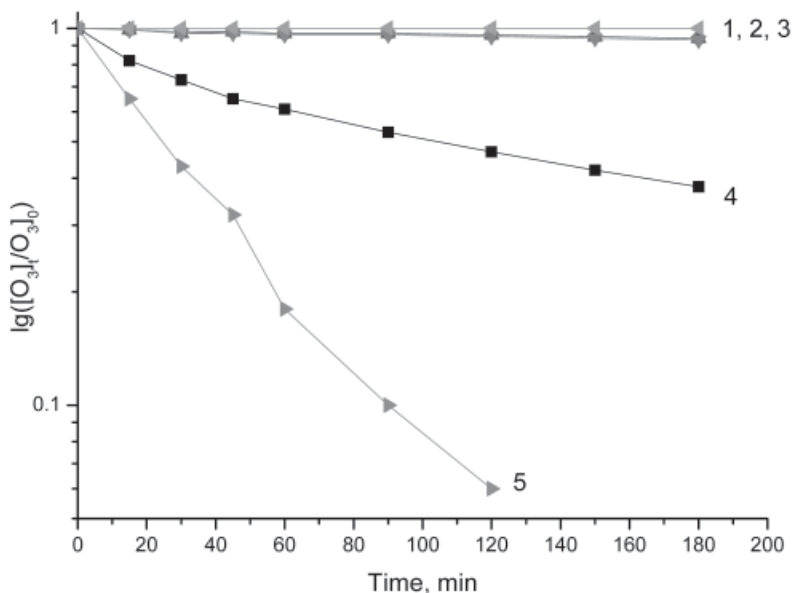
Г.В. Коровина,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Н.В. Кузнецова,
научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Результаты и их обсуждение

Ранее [11] было показано, что озон в водных растворах нестабилен и довольно быстро разрушается. Скорость разрушения обычно описывается первыми порядками по концентрации озона и активных частиц, участвующих в разрушении. В пользу этого свидетельствуют данные *рис. 1*, на котором представлена кинетика разрушения озона в водах различного состава в полулогарифмических координатах.

Видно, что разрушение довольно хорошо описывается уравнением первого порядка по озону: $C_t = C_0 (1 - e^{-kt})$, где C_0 и C_t – начальная и текущая концентрации озона, e – основание натуральных логарифмов, k – эффективная константа скорости разрушения, t – текущее время. В очень чистой воде период полураспада озона $t_{1/2} = \sim 19$ ч. [9], в природных водах $t_{1/2}$ гораздо меньше и колеблется около 0,5–1,5 ч. Причиной ускорения разложения служит его реакция с примесями, всегда присутствующими в воде. В число таких активных примесей входят ионы хлора, содержание которых в водах различной природы бывает достаточно велико. Озон, растворенный в суперчистой воде, содержащей даже небольшие количества NaCl, разрушается заметно быстрее, чем в отсутствие ионов Cl⁻. Присутствие катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, анионов SO₃^{*-2}; CO₂⁻² – наиболее частых спутников Cl⁻ в минерализованных водах на скорость разрушения озона влияет заметно меньше (*рис. 1*). Некоторые из опубликованных ранее работ содержат информацию о том, что растворенный в воде озон способен реагировать с ионом хлора, образуя гипохло-



рит и хлорат [12, 13]. Оба они токсичны и в неконтролируемых количествах способны угнетать развитие полезных организмов или причинять вред купающимся людям. Недавние исследования показали [14], что реакция озона с ионами хлора действительно имеет место, но основным продуктом реакции является молекулярный кислород, а не гипохлорит. Эффективность действия озона как обеззараживающего средства и агента, разрушающего токсичные органические соединения, требует заметного времени для его контакта с микроорганизмами и токсикантами (обычно 5 – 15 мин). В воде, содержащей хлориды, разрушение озона за счет его реакции с Cl^- может повредить его активности как детоксиканта и обеззараживающего средства. Для проверки активности озона в части разрушения токсичных веществ были поставлены специальные опыты. В них исследовали реакции озона с фенолом, который хорошо известен как типичная токсичная примесь в природных водах. На *рис. 2* приведены результаты, отражающие динамику реакции озона с фенолом в пресной и модельной морской водах.

Данные *рис. 2* показывают, что в равных условиях поглощение озона происходит в растворах NaCl так же, как и в пресной воде. Морские и солоноватые воды наряду с упомянутыми выше солями содержат незначительное количество йодида и заметные количества бромидов, обычно 30-60 мг/л [11]. Низкое содержание солей йода позволяет не учитывать его присутствие при обработке воды озоном. Для проверки влияния соединений брома были поставлены специальные опыты, результаты которых представлены на *рис. 2* кривой 3. Видно, что содержание Br^- в растворе практически не влияет на растворение и концентрацию озона в растворе. В связи с более высокой реакционной способностью фенола поглощение озона его растворами происходит гораздо быстрее, чем в его отсутствии. Поэтому его концентрация в растворе $[\text{O}_3]_p$ и сопряженная с ней концентрация озона на выходе из реактора $[\text{O}_3]_{\text{вых}}$ заметно меньше, чем в отсутствие фенола. Разница между $[\text{O}_3]_{\text{вход}}$ и $[\text{O}_3]_{\text{вых}}$ соответствует расходу озона, затраченному на разрушение фенола. Интенсивность разрушения фенола при этом вполне сопоставима с его разрушением при использовании озона в процессах подготовки питьевой воды [4] и наличие минеральных солей в воде, включая хлориды и бромиды, не оказывает заметного влияния на процесс обесфеноливания воды. Вторым негативным моментом для оценки эффективности озона могло стать его быстрое разрушение в растворе и, как след-

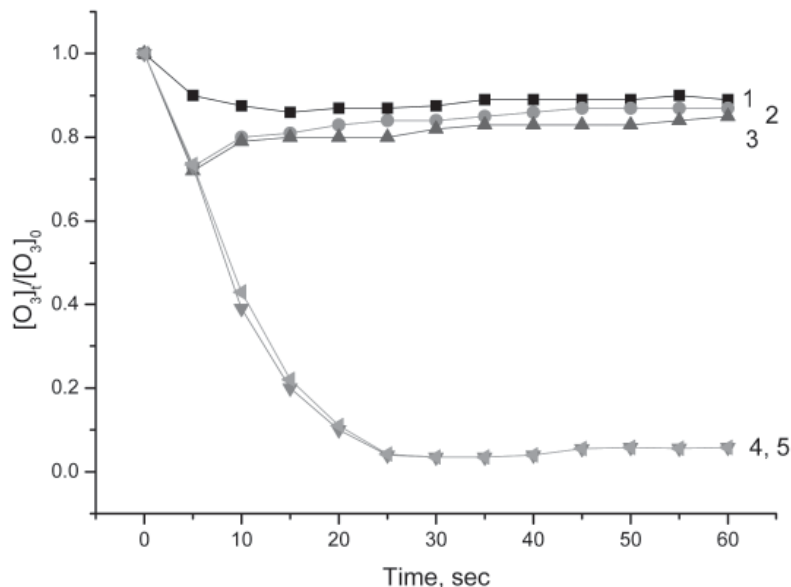


Рис. 2. Зависимость концентрации озона на входе и выходе из реактора, содержащего: 1- пресную воду; 2 – раствор NaCl , 3,9 г/л; 3 – раствор NaCl , 9 г/л + KBr 4 г/л; 4 – раствор фенола, 0,1 г/л в пресной воде; 5 – раствор фенола, 0,1 г/л и NaCl , 9 г/л в пресной воде.

ствие, уменьшение активной доли, способной реагировать с микрофлорой, убивая или инактивируя ее. Опубликовано довольно много работ, описывающих угнетающее действие продуктов реакции озона с примесями в воде на микрофлору [15, 16], но отсутствуют прямые опыты, позволяющие оценить, насколько эффективно бактерицидное действие самого озона в растворах хлоридов. Полезность такой оценки основана на том, что для гибели бактерий в озонированной воде требуется значительное время (обычно 5 – 15 мин) и высокая концентрация озона (около 5 мг/л или выше). Суммы этих показателей может не хватить в соленой воде из-за уменьшения концентрации озона ниже порогового значения. Были поставлены опыты, в которых суспензия морских бактерий *Pseudoalteromonas espejiana* обрабатывалась озоном в водно-солевом растворе. Микробную культуру выращивали непосредственно перед опытом в чашке Петри при комнатной температуре (23 °С). Клетки осаждали центрифугированием (15 мин, 4200 об/мин), супернатант удаляли, осадок бактерий ресуспендировали при помощи миксера в солевой среде, суспензию еще раз центрифугировали, супернатант удаляли, а осадок бактерий еще раз ресуспендировали в солевой среде.

Озонирование бактерий. В барботажный реактор помещали 5 мл солевой среды и пропускали через нее озono-кислородную смесь ($[\text{O}_3] = 2,2 \times 10^{-4}$ моль/л) в течение 10 мин. Затем в реактор вводили 10 мкл суспензии

бактерий в солевой среде и продолжали озонирование еще 10 мин. Далее из реактора отбирали 200 мкл смеси в стерильную пробирку с 1,8 мл VAL-бульона и 40 мкл 10 % стерильного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в воде. Тиосульфат натрия добавляли, чтобы остановить дальнейшее окисление компонентов клеток [16]. Параллельно готовили контрольный образец. Для этого к 5 мл солевой среды добавляли 10 мкл суспензии бактерий в солевой среде, из этой смеси отбирали 200 мкл, переносили их в стерильную пробирку, добавляли 1,8 мл VAL-бульона и 40 мкл раствора тиосульфата. Озонированный и контрольный образцы титровали. В результате титрования найдено, что в контрольном образце число колоний было равно $\sim 10^4$, для разведений 0, 1, 2, 3, соответственно, 1057, 101, 11. Отсюда исходный титр бактерий в солевой среде равен 5×10^8 КОЕ/мл, а исходный титр в реакторе в момент введения – 10^6 КОЕ/мл.

В озонированном образце число колоний было равно 1, 2, 1, 2 для разведений 0, 1, 2, 3, соответственно. Поскольку число колоний не зависит от разведения, ясно, что эти колонии являются просто «шумом» от остаточной нестерильности. По-видимому, все бактерии в образце были убиты озоном (рис. 3). Повторный просмотр этих чашек через 3 сут подтвердил, что все колонии на чашке с озонированным образцом происходят от примесных бактерий иной природы.

Динамику поведения озона в системе, содержащей микрофлору, иллюстрируют данные рис. 4. Глубокий минимум в начальные моменты наблюдения характеризует расход озона на его растворение в объеме введенного образца, реакции с липидами клеточных мембран, с другими компонентами клеток и с остатками питательной среды.

На более поздних отрезках времени можно видеть, что кривые, характеризующие зависимости $[\text{O}_3]_{\text{вых}} = f(t)$, различаются незначительно. Этот факт представляется важным, поскольку он позволяет заключить, что клеточная мембрана является эффективным

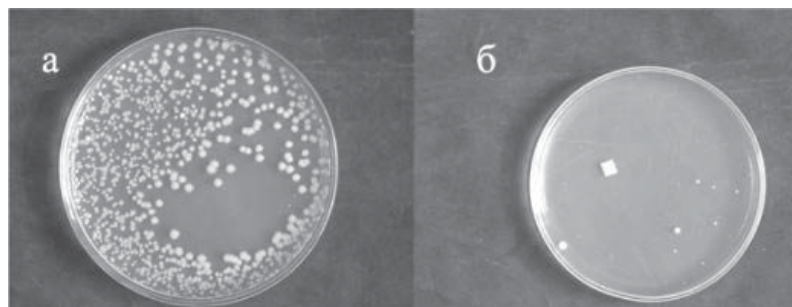


Рис. 3. Вид чашек Петри с колониями бактерий: а) – исходная проба, б) – разведение; в) – после озонирования.

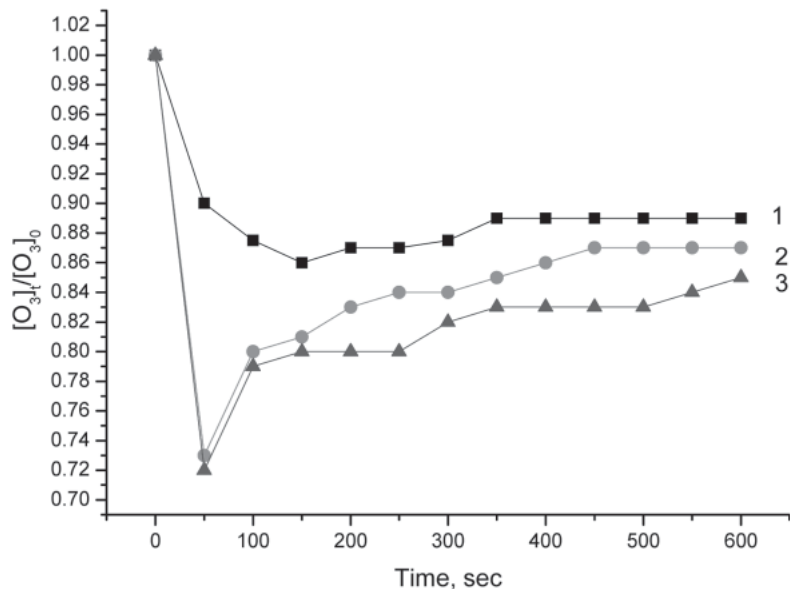


Рис. 4. Динамика изменения концентраций озона на выходе из реактора с раствором NaCl (9 г/л); 1 – с 0; 2 – с 0,1 мл; 3 – с 1 мл бактериальной суспензии.

препятствием для проникновения озона в клетку. Мутность раствора с суспензией бактерий до и после обработки его озоном заметно не изменилась, что согласуется со сказанным выше и позволяет сделать заключение об отсутствии заметного лизиса бактериальных клеток.

Заключение

В итоге можно отметить, что проведенная в работе опытная проверка способности озона разрушать органические примеси в воде и обеззараживать ее показала, что озон, растворенный в водах, содержащих NaCl в больших и малых концентрациях, сохраняет свои наиболее ценные качества, оставаясь эффективным детоксикантом и бактерицидным агентом.

Литература

1. Kobayshi T. Closed circulatory system for mariculture using ozone / T. Kobayshi, N. Youtsumoto, T. Ozawa, H. Kawamura // *Ozone Sci. Eng.* 1993. V. 15. P. 311-330.
2. Liltved H. Ozonation and UV-irradiation // In.: *Recirculating Aquaculture Systems*. NRAC Publications № 01 002, Cayuga Aqua ventures. NY. 2001. P. 351-382.
3. Hill A.G. Handbook of ozone / A.G. Hill, R.G. Rice // N-Y: Wiley, 1982. V. 1. Sec. 2. P. 64.
4. Драгинский В.Л. Озонирование в процессах очистки воды / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, В.Г. Самойлович. М.: ДеЛи принт, 2007. 385 с.

5. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Ed. // APHA, AWWA, and WPCF, Washington, D.C.: 1992. 338 P.

6. Liltved H. Inactivation of bacterial and viral fish pathogens by ozonation or UV-irradiation in water of different salinity // H. Liltved, H. Hektoen, H. Efraimsen // *Aquacult. Eng.*, 1995. V. 14. № 2. P. 107-122/

7. Sugita H. Application of ozone disinfections to remove enterococcus sereolisida, *Pastuerilla piscicida* and *Vibrio anguillarum* from seawater / H. Sugita, T. Asai, K. Hayashi, T. Mitsuya, K. Amanmura, C. Maruyama and Y. DeGuchi // *Appl. Environ. Microbiol.* 1992. V. 58. № 12. P. 4072-4075.

8. Blogoslowskii W.J. Water treatment by ozone in comparison with chlorination water chlorination: environmental impact and health effects // *Ann. Arbor (MI): Ann. Arbor. Sci.*, 1980, V. 3. P. 487-498.

9. Разумовский С.Д. Механизм и кинетика реакции озона с хлоридом натрия в водных растворах. / С.Д. Разумовский, М.Л. Константинова, Т.В. Гриневиц, Г.В. Коровина, В.Я. Зайцев // *Кинетика и Катализ.* 2010. Т. 51. № 4. С. 517-521.

10. Андреев В.М. Новый метод трансфекции морской бактерии *Pseudoalteromonas espejiana* дезоксирибонуклеиновой кислотой бактериофага PM2 / В.М. Андреев, Э.М. Гоникберг, Н.В. Кузнецова // *Генетика.* 2006. Т. 42. № 7. С. 898-903.

Ключевые слова:
минерализованные
воды,
озон,
микрофлора,
хлорид натрия,
фенол

11. Разумовский С.Д. Особенности озонирования морской воды. Механизм и кинетика реакции озона с хлоридом натрия в водных растворах. / С.Д. Разумовский, Т.В. Гриневиц, Г.В. Коровина // *Вода: химия и экология.* 2012. № 4. С. 33-38.

12. Леванов А.В. Растворимость и кинетика химических реакций озона в водных растворах хлорида натрия / А.В. Леванов, И.В. Кусков, Э.Г. Антоненко, В.В. Лунин // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 12. С. 2271-2276.

13. Haag W.R. Ozonation of water containing chlorine or chloramines / W.R. Haag, J. Hoigne // *Water Res.* 1983. V. 17. № 10. P. 1397-1402.

14. Разумовский С.Д. Механизм первой стадии реакции разложения озона в водных растворах хлорида натрия в свете новых данных о составе продуктов / С.Д. Разумовский, Т.Е. Гриневиц, Г.В. Коровина // *Доклады РАН.* 2010. Т. 434. № 4. С. 493-495.

15. Herwig R.P. Ozone treatment of ballast water on the tanker S/T tonsina: chemistry, biology, and toxicity / R.P. Herwig, J.R. Cordell, J.C. Perrins, C.A. Dinnel, R.W. Gensemer, W.A. Stubblife, G.M. Ruiz, J.A. Kopp, M.L. House, W.J. Cooper // *Marine Ecology Progress Series.* 2006. V. 324. P. 37-55.

16. Schneider K.R. Ozone disinfections of *Vibrio Vulnificus* in Africal seawaters / K.R. Schneider, F.S. Steslow, F.S. Sierra, G.E. Rodrick, C.I. Noss // *Ozone Sci. Eng.* 1990. V. 12. № 4. P. 423-436.



S.D. Razumovskiy, V.M. Andreev, T.V. Grinevich, M.L. Konstantinova, G.V. Korovina, N.V. Kuznetsova

PERFORMANCE EVALUATION OF OZONE APPLICATION FOR DISINFECTION AND DETOXICATION OF MINERALIZED WATER

Ozone behaviour and effect on organic compounds were studied in water systems partaking of mineral salts basically chlorides. Comparison of ozone activities in fresh and mineralized water was carried out. It was shown that ozone is capable of actively destructing toxic organic contaminants and inactivating microbes despite lesser ozone stability in mineralized water.

Key words: mineralized waters, ozone, microflora, sodium chloride, phenol.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

Представлены сведения об обнаружении лекарственных препаратов в окружающей среде, в частности, в водных объектах. Указаны некоторые негативные последствия лекарственного загрязнения водных объектов для человека и гидробиоты. Предложено применение расчетных технологий типа «структура-активность» для прогноза побочного действия лекарств, выступающих как загрязняющие вещества в воде, и прогноза фармакологических активностей других загрязняющих органических ксенобиотиков. Рекомендованы некоторые пути снижения лекарственного загрязнения природных вод.

Введение

Лекарства являются неслучайным спутником и, в какой-то степени, важным фактором развития человека и формирования всех цивилизационных периодов. В настоящее время разработка новых лекарств и их производство превратились в мощную отрасль науки и промышленности. Например, мировой рынок препаратов только для лечения инфекционных заболеваний оценивался в 2007 г. в 66,5 млрд. долларов США, 2/3 из которых приходилось на рынок антимикробных препаратов. Объем импорта субстанций антибиотиков в 2007 г. в России составлял в натуральном исчислении 640517 кг, в стоимостном исчислении – 22,415 млн. долларов [1, 2]. Велики объемы использования лекарственных препаратов в животноводстве и птицеводстве. По данным американского агентства Associated Press, в 2008 г. в США было использовано около 15 млн. кг антибиотиков, из них 70 % – в животноводстве [3]. По данным маркетингового исследования компании Research Techart в России на животных ежегодно расходуется около 3,5 тыс. т антибиотиков. По данным исследовательской компании Abercade в 2009 г. объем рынка антибиотиков для животноводства в России составил 53,713 млн. долл. [3]. Даже в плодоводстве нашлось место лекар-

ствам – в 1995 г. в США для обработки фруктовых деревьев в основных штатах, занимающихся плодоводством, были использованы свыше 11 т стрептомицина и 6 т окситетрациклина. При этом было обработано 20 % посадок яблоневых деревьев, 35–40 % – персиковых деревьев, 4 % – грушевых деревьев [4]. Объем аптечного рынка в России в 2010 г. достиг 316,058 млрд. руб. (10,408 млрд. долл.) [5].

В России утверждена Стратегия развития фармацевтической промышленности на период до 2020 г. («ФАРМА-2020»). Среди важных задач стратегии – увеличение доли продукции отечественного производства на внутреннем рынке до 50 % в стоимостном выражении к 2020 г. [6].

Развитие молекулярной биологии, геномной инженерии, синтетической химии и некоторых других направлений современной науки, познание механизмов многих болезней и т.п. резко увеличили возможность создания лекарственных препаратов нового поколения. Они более эффективные, сильнодействующие, узконаправленные на определенные мишени и более опасные при действии не по назначению.

При таком количественном и качественном росте фармацевтической промышленности и широком применении лекарств неизбежно попадание препаратов как старого, так и нового поколений в окружающую среду. Среди наиболее возможных и крупных источников такого загрязнения можно выделить само производство (при недостаточной очистке стоков, при аварийных ситуациях и др.), медицинские и аптечные учреждения (при неправильной утилизации медицинских отходов), исследовательские центры, где создаются и изучаются новые лекарства, сельское хозяйство как активный потребитель лекарств для животноводства и птицеводства. Наконец, сам человек вносит свой вклад в лекарственное загрязнение окружа-

Г.М. Баренбойм*

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

М.А. Чиганова,

аспирант, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

* Адрес для корреспонденции: gbarenboim@gmail.com

ющей среды при выводе части лекарств и их метаболитов из организма, выбрасывании просроченных лекарств, использованных шприцов, ампул и т.д.

Неконтролируемое поступление лекарственных препаратов в окружающую среду может приводить к возникновению негативного влияния на биоту и человека. Всё это дает толчок к развитию нового направления в изучении загрязнения окружающей среды: необходимо определять содержание в окружающей среде лекарств и их метаболитов, а также лекарственно-подобных соединений среди ксенобиотиков, не применяемых в медицине, и продуктов их превращений; необходимо также выявлять реальные источники лекарственного загрязнения, обеспечивать очистку окружающей среды, в том числе, вод от лекарств и развивать систему соответствующих законодательных и нормативных актов.

Обзор фактических данных

Изначально проблема распространения лекарственных веществ в окружающей среде была поднята в США еще в 1970-е годы и почти десять лет спустя в Англии. Тем не менее, только в середине 90-х годов в связи

со все увеличивающимся производством и потреблением лекарств и в связи с активным развитием аналитических методов, в частности, высокочувствительной и высокоселективной хроматографии и масс-спектрометрии для анализа лекарственных средств в следовых количествах развернулись масштабные исследования в обсуждаемом направлении [4].

В настоящее время работы по обнаружению лекарств в окружающей среде, в частности, в поверхностных водах суши и в сточных водах, поступающих в природные, были проведены во многих странах (например [7]). Обобщенные материалы представлены в работе [8], где приведены данные по поступлению лекарств в водную среду и рассмотрены методы их обнаружения, Большинство сообщений о загрязнениях лекарствами посвящено таким группам препаратов как антибиотики, половые гормоны, нестероидные противовоспалительные средства, а также антиэпилептические и антидепрессантные средства (табл. 1) [4]. Эти группы веществ способны в следовых концентрациях и при длительном воздействии оказывать негативное влияние на гидробиоту и человека.

Таблица 1

Некоторые классы лекарственных средств и индивидуальные лекарства, обнаруженные в водных объектах различных стран [4]*

Классы лексредств	Название лекарства	Конц., нг/л	Страна	Название лекарства	Конц., нг/л	Страна
Антибиотики	Ципрофлоксацин	79,6–119,2	Португалия	Эритромицин	137	Юж. Корея
	Офлоксацин	11-77	Китай	Сульфаметоксазол (0,25 нг/л)	402	Италия
	Триметоприм (0,25 нг/л)	24	Сербия	Хлортетрациклин	420	США
Гормоны	17β-эстрадиол (0,5 нг/л)	0,6–1,0	Япония	Эстрон (0,2 нг/л)	18	Китай
	Эстриол	0,3	Италия	17α-этинилэстрадиол (1 нг/л)	73	США
Нестероидные противовоспалительные средства	Напроксен (0,5 нг/л)	22,4	Китай	Кетопрофен	<26	Словения
	Диклофенак	20-60	Бразилия	Индометацин	<1–33,5	Юж. Корея
	Ибупрофен	<30-115,2	Румыния	Парацетамол	<50	Великобритания
Анти-депрессанты	Сертралин	0,84-2,4	Канада	Циталопрам	3,4-11,5	Канада
	Флуоксетин (0,5 нг/л)	0,42-1,3	Канада	Норфлуоксетин (0,5 нг/л)	0,77	США
	Пароксетин	1,3-3,0	Канада	Венлафаксин	12,9-45,9	Канада
Противоэпилептические средства	Карбамазепин (0,5 нг/л)	8-130	Сербия	Карбамазепин-10,11-эпоксид	<52	Франция

* в скобках даны известные значения максимально допустимого остаточного уровня (MRL), утвержденные US EPA [9].

Не случайно в разных странах уделяется особое внимание лекарственному загрязнению вод. Легкость распространения лекарственного загрязнения в водных объектах, перенос загрязнения водотоками, включая трансграничные переносы, воздействие на гидробиоту и, наконец, возможность загрязнения питьевых вод делают водное загрязнение лекарствами наиболее опасным. Кроме того, значительная доля лекарств и их метаболитов выносятся сточными водами.

Так, например, антибиотик линкомицин был обнаружен в больничном и животноводческом стоках в США (2–6,6 мг/л). Антибиотики фторхинолоны были найдены в больничных стоках США и Португалии (2–11 мг/л), в США, Португалии и Швеции в стоке очистных сооружений (90–1000 нг/л) и сточных водах (<6–310 нг/л), а также в поверхностных водах, таких как реки Ламбро в Италии (14,36 нг/л) и Мондего в Португалии (79,6–119,2 нг/л). Энрофлоксацин, используемый в ветеринарии, был обнаружен в стоке очистных сооружений (121,8–447,1 нг/л) и в сточных водах (53,7–270 нг/л) в Португалии и США, а также в поверхностных водах р. Мондего в Португалии (67,0–102,5 нг/л). Окситетрациклин, антибиотик разрешенный для применения в ветеринарии, был обнаружен в реках По и Ламбро в Италии (248,90 и 24,40 нг/л, соответственно) [4]. Можно предполагать, что и в этом случае лекарственные вещества попали в реки через сточные воды. Следует также отметить, что в окружающей среде, например, в поверхностных природных водах, возникают физико-химические трансформанты, а также биохимические метаболиты лекарств, генерируемые, в частности, гидробиотой, зачастую обладающие как самостоятельной фармакологической активностью, так и новыми токсикологическими активностями. Кроме того, в окружающую среду попадают и лекарственно-подобные соединения антропогенного происхождения, т.е. соединения, обладающие фармакологическим действием, но никогда не применяемые на практике по этой функциональной принадлежности. Такие соединения могут также оказывать негативное действие на биоту и человека. Знание лекарственной активности таких квазилекарств позволяет, в принципе, судить о возможной мишени их действия.

В России работы по лекарственному загрязнению вод начались в 2009 г. рекогносцировочными исследованиями Института водных проблем РАН в интересах МГУП «Мосводоканал». Цель этих работ – создание общей методологии обнаружения

лекарств, выявления метаболитов и поиска их исходных субстратов, а также методологии расчетного определения фармакологической активности ксенобиотиков, формально не являющихся лекарствами. Эти работы (2009-2011 гг.) привели к обнаружению в водах ряда водохранилищ и рек, являющихся источниками питьевого водоснабжения Москвы, лекарств, их метаболитов и ксенобиотиков с лекарственной активностью, не являющихся официально признанными лекарствами [10, 11]. Анализ водных проб выполнялся в ООО «ЦНТС ХимБиоБезопасность».

Собственный опыт и критический обзор публикаций по методам идентификации и определения содержания в воде лекарств, их метаболитов и продуктов физико-химической трансформации, а также органических ксенобиотиков – квазилекарств показал, что оптимальными для этих задач являются методы хромато-масс-спектрометрии с предварительным концентрированием анализируемых веществ. При этом наибольшая чувствительность и специфичность достигается при ориентации метода на конкретное индивидуальное вещество или определенный химический класс таких веществ.

Однако возможное потенциометрирование действия разных веществ требует проведения также скринингового анализа, определяющего (в пределах чувствительности) весь перечень загрязняющих веществ. Пределы определения при этом загроуляются по сравнению с методами, ориентированными на индивидуальное вещество. Такой скрининговый метод был разработан в ООО «ЦНТС ХимБиоБезопасность» с участием авторов данной работы и включает две аналитические «ветви», рассчитанные на обнаружение полярных и неполярных ксенобиотиков и учет биполярных [12].

Низкое содержание лекарств в природных водах, тем не менее, способно создать заметные дозы при непрерывном воздействии на биоту и человека. В литературе рассматриваются механизмы действия очень малых доз химических веществ на различные организмы (например [9, 13]). Не вдаваясь в обсуждение подобных эффектов, отметим две особенности лекарственного загрязнения применительно к антибиотикам и гормонам. При оценке эффекта длительного воздействия лекарственного загрязнения вод на гидробиоту и человека следует отметить, что многие исследования показывают развитие бактериальной устойчивости и дальнейшего потенциального появления перекрестной резистентности между различными классами антибиотиков по отношению к человеку

[14]. Кроме того, исходя из общих представлений, можно предположить, что, постоянно сосуществуя с патогенными микроорганизмами в водной среде, антибиотики делают их менее восприимчивыми к лекарствам. Это создает угрозу снижения эффективности действия антибактериальных средств при генерации инфекционных заболеваний.

Половые гормоны, как известно, исходно способны проявлять свою биологическую активность даже при низких концентрациях [4]. По результатам многочисленных исследований установлено, что наиболее часто в водных объектах встречаются эстрогены, часть которых может производиться непосредственно гидробиотой. Для примера укажем, что были отмечены нарушения репродуктивной функции, а также увеличение популяции самок по сравнению с самцами у рыб, обитающих в реках Великобритании, содержащих подобные соединения [4]. Было также показано, что прогестерон приводит к увеличению доли самцов у рачков *Daphnia magna* S. [15].

Формальным доказательством опасного действия низких концентраций лекарств являются значения аналога ПДК, введенного Агентством по охране окружающей среды США – US EPA (табл. 2).

Определение фармакологических активностей химических соединений на основе информационных технологий

Практически многие химические соединения в той или иной степени могут проявлять фармакологическую активность. Проявление такой активности, названной нами квазифармакологической, у органических соединений (квазилекарств), обнаруженных, например, в водной среде, может негативно сказаться на гидробиоте и человеке. Кроме того, как уже отмечалось выше, через квазифармакологическую активность можно определять мишень действия соединений (системы, органы, ткани, клетки, биохимические и молекулярно-биологические процессы), если механизм такой фармакологической активности известен.

Кроме того, сами официально признанные лекарства практически всегда имеют побочную биологическую активность – непреднамеренное действие, выходящее за рамки рассчитанного терапевтического эффекта, наблюдаемое при использовании лекарственного средства в рекомендуемых дозах [16].

О важности и необходимости изучения безопасности фармакотерапии свидетельствует Международная программа ВОЗ по мониторингу лекарств, которая начала действовать в 1968 г. В настоящее время в Программе участвуют 86 стран (Россия присоединилась к

Программе с 1998 г.). Главной задачей Программы является раннее, насколько возможно, обнаружение «сигналов» о проблемах безопасности лекарств [17].

Статистические законы свидетельствуют, что для выявления серьезных побочных явлений, встречающихся с частотой 1 на 10 тыс. (это считается относительно частым), минимальное исследование необходимо провести у 30 тыс. больных. Однако при регистрации нового препарата исследование проводится у ограниченного числа пациентов. Выявление новых неблагоприятных побочных реакций возможно после регистрации (постмаркетинговые наблюдения), когда препарат получает значительное число больных разного возраста, с сопутствующими заболеваниями, в сочетании с другими лекарствами.

В России в конце 2007 г. организован Федеральный центр мониторинга безопасности лекарственных средств. Кроме того, начали активную работу региональные центры по контролю безопасности лекарств. Обязанность сообщать о подозреваемых неблагоприятных побочных реакциях закреплена законодательно в Федеральном законе о лекарственных средствах (86-ФЗ от 10 июня 1998 г.) [17].

В связи с вышесказанным становится целесообразным доэкспериментное определение (прогноз) нежелательного побочного действия существующих лекарств в более широком перечне, чем официально сформулированный. Для возможного решения такой задачи наиболее эффективно проявило себя использование расчетных технологий, например, на основе взаимосвязи «структура-активность». Одной из таких технологий является разработанная в ФГБУН Институте биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН компьютерная программа

Таблица 2

Значение максимально допустимого остаточного уровня (MRL) для некоторых лекарств (фрагмент полного перечня) [9]

Название	MRL (нг/л)	Название	MRL (нг/л)
Мепробамат	0,25	Аторвастатин	0,25
Фенитоин	1	Диклофенак	0,25
Атенолол	0,25	Эстрон	0,2
Карбамазепин	0,5	Напроксен	0,5
Гемфиброзил	0,25	Норфлуоксетин	0,5
Сульфаметоксазол	0,25	o- p- гидроксидаторвастатин	0,5
Флуоксетин	0,5	Рisperидон	2,5
Диазепам	0,25	Тестостерон	0,5
Прогестерон	0,5	Триметоприм	0,25
Этинилэстрадиол	1	Эстрадиол	0,5

PASS [18]. Эти же технологии, на наш взгляд, разумно использовать и для расчета фармакологических и токсических видов биологической активности квазилекарств, выступающих как компоненты загрязнения вод, что впервые было проделано в Институте водных проблем РАН [10, 11].

Современная версия программы PASS прогнозирует более 4000 видов биологической активности со средней точностью свыше 95 % (скользящий контроль с исключением по одному). Обучающая выборка программы содержит информацию о более чем 250000 лекарственных препаратов и биологически активных соединений, включая данные о многих химических токсикантах.

Программа позволяет классифицировать биологическую активность по классам: а) токсичность; б) макроэффекты (фармакологические эффекты); в) биохимические механизмы действия; г) химические превращения в терминах метаболизма; д) эффекты влияния на генную экспрессию; е) эффекты влияния на белки-транспортеры [18].

Биологическая активность описывается в PASS качественно («активное» или «неактивное») в виде спектра активностей органического соединения – множества различных терминов для видов активности, описывающих результат взаимодействия вещества с различными биологическими объектами. Спектр биологической активности отражает

«внутренние», присущие данному соединению свойства, зависящие только от его химического строения. В PASS принимается, что вещество не обладает теми видами активности, которые не указаны в его спектре [18].

Особенности применения PASS к прогнозу биологической активности ксенобиотиков, в том числе с фармакологической активностью, выступающих как компоненты загрязнения вод, рассмотрены в [19-21].

Некоторые нормотворческие меры, связанные с лекарственным загрязнением вод

Наличие лекарственного загрязнения вод и вытекающих из этого экологических рисков для гидробиоты и человека, а также обнаружение реального воздействия этого загрязнения на живые организмы вызвало в различных странах появление специальных законодательных актов и нормативных документов. В России аналогичная законодательная и нормативная инициатива в аналогичных масштабах пока отсутствует и ее появление становится всё более необходимым.

Сказанное подтверждается *табл. 3*, где приведен сравнительный анализ некоторых законодательных и подзаконных актов в США, ЕС и России, а также *табл. 2*, где дано значение величины, принятой в США, аналогичной ПДК для некоторых лекарств (фрагмент перечня); в России такое специальное нормирование отсутствует.

Таблица 3

Сравнение имеющегося законодательства, касающегося лекарственного загрязнения в России и зарубежных странах

Зарубежные страны и их сообщества	Россия
Указания о размещении неиспользованной фармацевтической продукции, её утилизации (см. в законе «Water Quality Investment Act», 2009, США)	Аналоги отсутствуют
Перечень US EPA из 104 органических ксенобиотиков, в т.ч. фармсоединения (эстрадиол, эритромицин, нитроглицерин и др.) для включения в закон о безопасной питьевой воде	Аналоги отсутствуют
Документ US EPA «Контроль за отходами медицины и медицинской промышленности» (особое внимание к лекарственной составляющей отходов)	СанПиН 2.1.7.728-99 «Правила сбора, хранения и удаления отходов лечебно-профилактических учреждений» (недостаточное внимание к лекарственной составляющей медотходов)
Европейская стратегия по лекарствам в окружающей среде (Pharmaceuticals in the Environment. Results of European Environment Agency Workshop)	Аналоги отсутствуют; можно отметить МУ 1.1.726-98 «Гигиеническое нормирование лекарственных средств в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и воде водных объектов» (относится к рабочим зонам при производстве лекарств)
Директива ЕС 2001/83/ ЕС по организации централизованных систем сбора использованных и просроченных медикаментов	Аналоги отсутствуют
Предложенные US EPA значения максимально допустимого остаточного уровня (MRL)	Аналоги отсутствуют

Некоторые рекомендации по снижению лекарственного загрязнения вод и по уменьшению его негативных последствий

К числу подобных рекомендаций можно отнести следующие:

- принятие мер административного и нормотворческого характера по уменьшению лекарственного загрязнения природных вод;
- каталогизация и картирование основных источников лекарственной нагрузки для проведения превентивных мер;
- совершенствование и развитие систем мониторинга водных объектов – источников водоснабжения для идентификации и оценки содержания химических соединений с фармакологической активностью, а также для определения биологической опасности лекарственного загрязнения;
- совершенствование технологий водоподготовки применительно к лекарственному загрязнению питьевых вод;
- изучение действия лекарственного загрязнения на гидробиоту и нормирование этого воздействия;
- разработка норм ПДК для наиболее опасных лекарств (активное начало, добавочные компоненты, метаболиты) в природных и питьевых водах;
- конструирование лекарственных препаратов, деградирующих в водной среде до безопасных фрагментов в сроки, заметно превышающие период их выведения из организма и сроки хранения в растворимой водной форме.

Заключение

В современном мире интенсивное производство и применение лекарств приводит к их постоянному и несанкционированному попаданию в окружающую среду и, в первую очередь, в водные объекты. Источниками такого загрязнения служат фармацевтические предприятия, больницы, аптеки, животноводческие и птицеводческие хозяйства, где также используются лекарства, и, наконец, сам человек – потребитель лекарств.

Исследования, проведенные в разных странах, в т.ч. и исследования авторов данной работы, проведенные в России, показали реальное присутствие разнообразных классов лекарств в природных поверхностных, а также в сточных водах. В ряде работ было продемонстрировано, что лекарства как компоненты загрязнения воздействуют на гидробиоту. Предполагается также воздействие лекарственного загрязнения на человека через питьевую воду и продукты рыбного хозяйства.

Ключевые слова:

лекарственное
загрязнение вод,
биологическая
активность

Показана эффективность применения расчетных технологий типа «структура – активность» для оценки побочного токсического действия лекарств и их метаболитов, а также для выявления возможных фармакологических активностей любых органических соединений.

Рекомендованы некоторые пути снижения лекарственного загрязнения вод и уменьшения его негативных последствий.

Авторы благодарят заведующего лабораторией Института биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАН докт. биол. наук, проф. В.В. Поройкова за консультативное содействие в работе, студентку экологического факультета РУДН О.Ю. Беляеву за помощь в сборе некоторых материалов.

Литература

1. Антибиотики: тенденции мирового рынка. Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков – http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=2802&cat_id=10&page_id=1
2. Жиганова Л.П. Использование антибиотиков в сельскохозяйственном производстве США и стран Европейского Сообщества – http://www.portal-slovo.ru/impressionism/36424.php?ELEMENT_ID=36424
3. Басова Е. Война миров: антибиотики в сельском хозяйстве // Научно-попул. портал Биомедиа.рф, сентябрь 2011 – <http://биомедиа.рф/main/612-voyna-mirov-antibiotiki-v-selskom-hozyaystve.html>
4. Santos L. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment / Santos L., Araujo A., Fachini A. et al. // Journal of Hazardous Materials. 175, 2010. P. 45–95.
5. В 2010 россиянин потратил на лекарства в среднем 94,89 долл. // Новости портала Ремедиум, 24.03.2011.
6. Стратегия развития фармацевтической промышленности Российской Федерации на период до 2020 года – <http://www.pharma2020.ru/>.
7. Шпаков А. Смерть из канализации // Коммерсант № 110 (1754) от 26.06.1999.
8. Ternes T., Joss A. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing; London, UK, 2007, 468 p.
9. Snyder S., Lue-Hing C., Cotruvo J. et al. Pharmaceuticals in the water environment. NACWA. p. 34.
10. Данилов-Данильян В.И. Новые методы оценки биологической активности ксенобиотиков в водных объектах / В.И. Данилов-

Данильян, С.В. Храменков, В.В. Поройков и др. // Методы анализа и контроля качества воды: Мат. конф. – М.: Науч. совет РАН по аналит. химии, Эколого-аналит. орг. «Эко-аналитика», Инст. геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского РАН, 2012. С. 5.

11. Чиганова М.А. Лекарства – новая угроза для окружающей среды в XXI в. // Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность: сб. труд. Пятой междунар. научн. конф. мол. ученых и талантл. студент. Учреждения Российской академии наук Института водных проблем РАН. М: ИВП РАН, 2011. С. 152-155.

12. Баренбойм Г.М. Оценка биологической опасности органических ксенобиотиков / Г.М. Баренбойм, М.А. Чиганова, А.В. Аксенов // Методы оценки соответствия. 2011. № 7. С. 28-33.

13. Бурлакова Е.Б. Действие сверхмалых доз биологически активных веществ и низкоинтенсивных физических факторов / Е.Б. Бурлакова, А.А. Конрадов, Е.Л. Мальцева // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 2. С. 21-40.

14. Супотницкий М. В. Механизмы развития резистентности к антибиотикам у бактерий // Биопрепараты. 2011. № 2 (42). С. 4-44. http://biopreparaty-magazine.ru/archive/2011/2_42/.

15. Ежова Е. Некоторые аспекты воздействия гормонов позвоночных на водных беспозвоночных в связи с проблемой лекарственного загрязнения водоемов и водотоков / Е. Ежова, Н. Чибисова, Ю. Полунина // Стендовый доклад Всерос. науч. конф. «Устойчив. водн. объектов, водосборных и прибреж. террит.; риски их исп.», 2011. Калининград. 1 с.

16. Паттерсон Р. Аллергические болезни: диагностика и лечение: Пер. с англ. / Р. Паттерсон, Л.К. Грэммер, П.А. Гринбергер. Под ред. А.Г. Чучалина. М.: ГЭОТАР Медицина, 2000. 768 с.

17. Богатищев О.А. Организация мероприятий по мониторингу побочного действия лекарственных средств в лечебных учреждениях (ФАРМАКОНАДЗОР) / О.А. Богатищев, Ю.Н. Чернов, Г.А. Батищева и др. // Метод. рекомендации для врачей. Воронеж: Регион. центр монит. безопасн. лек. средств ГУЗ «Воронежский ЦКК и СЛС», Воронеж. гос. мед. академия им.Н.Н.Бурденко, 2009. 27 с.

18. Филимонов Д.А. Прогноз спектра биологической активности органических соединений / Д.А. Филимонов, В.В. Поройков // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 2. С. 66-75.

19. Баренбойм Г.М. Мониторинг органических ксенобиотиков, включая лекарства, на водных объектах (проблемы оценки биологической активности) / Г.М. Баренбойм, Е.В. Веницианов, М.А. Чиганова и др. // Сб. труд. всерос. науч. конф. «Устойчив. водн. объектов, водосборных и прибреж. террит.; риски их исп.», Калининград: Капрос, 2011. С. 16-24.

20. Barenboim G.M. Evaluation of biological hazards of organic xenobiotics in the monitoring of water objects (problems and ways of their solutions) // Internat. Meeting «Risk management in aquatic systems: the influence of anthropogenic and climatic changes», Ontario, Canada, 2010. 14 p. (electronic version)

21. Чиганова М.А. Лекарственное загрязнение водных объектов: некоторые аспекты в связи с двойными технологиями / М.А. Чиганова, Г.М. Баренбойм // Сб. науч. труд. 12-ой специализ. выставки «Изделия и технологии двойного назначения. Диверсификация ОПК» научно-практич. конф. «От инноваций к технике будущего», Москва, КрокусЭкспо, 15-18 ноября 2011 (электронное издание).

G.M. Barenboim, M.A. Chiganova

PHARMACEUTICAL POLLUTION OF SURFACE AND WASTE WATER

The article represents data on observation of pharmaceuticals in environment in particular water bodies. Some negative effects of pharmaceutical water pollution for people and hydrobiota are emphasized. Calculations of "structure-activity" type were proposed to apply for forecast of side effects of pharmaceutical water pollutants and pharmacologic actions of other organic xenobiotics. Some ways of pharmaceutical water pollution decreasing were recommended.

Key words: pharmaceutical water pollution, biological activity, pharmacological activity, calculations of "structure-activity", xenobiotics.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВОДУ ВЕЩЕСТВ С МАКРОФИТАМИ: метод определения допустимых нагрузок

Использован новый метод рекуррентных добавок ксенобиотиков для изучения диапазона устойчивости растений, потенциально перспективных для фиторемедиации загрязненных водных систем. Метод апробирован на пяти видах водных макрофитов (*Elodea canadensis* Michx., *Potamogeton crispus* L., *Najas guadelupensis* L., *Fontinalis antipyretica* L., макрофите OST-1). В микрокосмы с этими растениями добавляли додецилсульфат натрия (ДСН) и синтетического моющего средства (СМС) «Аист-Универсал». В условиях проведенных опытов максимальная нагрузка ДСН для макрофита OST-1 составляла 460,0 мг/л, при этом время инкубации составляло 213 суток. Максимальная допустимая нагрузка СМС для этого макрофита – 1687,5 мг/л, при инкубации в течение 314 суток.



Введение

Нарастание загрязнения водных объектов (водоемов и водотоков), выявление новых сторон опасности химического загрязнения делает необходимым поиск и разработку эффективных подходов к задаче улучшения их состояния и восстановления качества воды [1-19].

В целях улучшения состояния водных объектов большое внимание уделяется возможностям использования водных растений для очищения воды, разработкам фитотехнологий [1-3]. В связи с этим возникает необходимость получения информации об устойчивости различных видов растений к загрязняющим веществам. К настоящему времени изучены многие вопросы о влиянии различных веществ на водные растения, включая поверхностно-активные вещества (ПАВ) [4] и другие поллютанты (тяжелые металлы, нефть, пестициды, фенолы и др.) [11, 12]. Имеются данные о количественном содержании в тканях растений загрязняющих веществ. Описаны отдельные аспекты

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

Е.А. Соломонова,
аспирант биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

формирования качества вод под влиянием высших водных растений [2]. Эти аспекты являются частью процессов формирования качества вод под влиянием практически всей биоты, полифункциональная роль которой в очищении вод была показана во многих работах, причем выявлено значение практически всего биоразнообразия водных организмов, включая виды растений, животных, грибов и микроорганизмов [5-8, 20-26]. При определении количественной характеристики допустимых нагрузок неизбежно встает вопрос не только о количестве поступающих в водную систему химических веществ, но и том, за какой период времени эти вещества поступают в данную систему. Однако в известной авторам литературе не был исследован вопрос о допустимых нагрузках загрязняющих веществ на водные растения в условиях их неоднократного (хронического) поступления в систему, т.е. в условиях, когда нагрузка вещества на систему зависит от распределения добавок вещества во времени. Это делает необходимым проведение экспериментов по выявлению

* Адрес для корреспонденции: ar55@yandex.ru

реакции компонентов водной системы на добавление в воду тех или иных химических соединений в форме нагрузки, распределенной на протяжении определенного периода времени [9]. В качестве метода для изучения реагирования растений на нагрузки, распределенные в течение некоторого периода времени, был предложен метод рекуррентных добавок [9]. Метод основан на использовании многократных добавок загрязняющего вещества одинаковой концентрации в течение некоторого периода времени.

Цель данной работы – экспериментальное обоснование эффективности метода рекуррентных добавок и его применение для изучения диапазона устойчивости конкретных видов высших водных растений к ПАВ и ПАВ-содержащему смесевому препарату в лабораторных условиях в целях использования фитотехнологического (фиторемедиационного) потенциала водных растений (макрофитов).

Конкретные задачи исследования включали апробацию метода рекуррентных добавок для изучения диапазона устойчивости ряда видов водных растений и допустимых нагрузок поллютантов на макрофиты; изучение эффектов воздействия рекуррентных добавок анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН), а также ПАВ-содержащего смесевого препарата синтетического моющего средства (СМС) «Аист-Универсал» на жизнеспособность водных растений; выявление среди изучаемых видов водных растений тех, которые обладают относительно большим диапазоном устойчивости к действию указанных веществ.

Некоторые предварительные данные по этой тематике были опубликованы в [10, 13].

Материалы и методы исследования

Для исследований были выбраны представители экологически различных групп водных растений, относящихся к нескольким семействам. Среди них представители полностью погруженных укореняющихся водных растений – *Elodea canadensis* Michx. (сем. *Hydrocharitaceae*), *Potamogeton crispus* L. (сем. *Potamogetonaceae*), *Najas guadelupensis* L. (сем. *Najadaceae*), представители полностью погруженных прикрепляющихся *Fontinalis antipyretica* L. (сем. *Fontinalaceae*), макрофит OST-1, а также представители макрофитов, свободно плавающих на поверхности воды – *Salvinia natans* L., *S. auriculata* Aubl. (сем. *Salviniaceae*).

При постановке опытов использовали лабораторные микрокосмы, содержащие макрофиты. В опытах в сосуды с отстоянной в течение 48 ч водопроводной водой (1,2 л) помещали растения суммарной биомассой (сырой вес) 7–8 г (*E. canadensis*, *P. crispus* и *F. antipyretica*) и 4–5 г (*N. guadelupensis*, OST-1). В опытах с использованием СМС и макрофитов OST-1 объем воды составлял 0,8 л. В опытах с *S. natans* и *S. auriculata* учитывали число надводных листьев растений (по 40 надводных листьев в сосуде).

Опыты проводились в двукратных повторностях при температуре воды в сосудах 21 °С +3 °С. Инкубация проводилась в условиях естественной фотопериодичности.

В качестве представителей веществ, загрязняющих водную среду, использовали анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ) ДСН и СМС «Аист».

Логика поставленных задач требовала проведения 2-х этапов опытов для изучения



Таблица 1

Концентрации веществ в опытах с однократными добавками и прирост количества веществ в опытах с рекуррентными добавками

Однократные добавки	Концентрации ДСН, мг/л:	50,0; 60,0; 100,0; 120,0; 133,3; 160,0; 166,7; 250,0; 298,8; 300,0; 320,0
	Концентрации СМС, мг/л:	100,0; 166,7; 200,0; 250,0; 300,0; 400,0; 600,0; 800,0; 1000,0
Рекуррентные добавки	Прирост кол-ва ДСН, мг/л:	0,5; 0,8; 1,7; 8,3; 16,7; 49,8; 50,0; 100,0
	Прирост кол-ва СМС, мг/л:	1,3; 2,5; 6,3; 12,5; 18,8; 25,0; 37,5; 50,0; 62,5

диапазона устойчивости высших водных растений к ПАВ и ПАВ-содержащим смешанным препаратам. В ходе первого этапа исследования проводили с применением однократных добавок контаминантов. Во втором этапе применяли метод рекуррентных добавок ПАВ и ПАВ-содержащих смешанных препаратов [9].

Использованные концентрации веществ в опытах с однократными добавками и прирост количества веществ в опытах с рекуррентными добавками указаны в *табл. 1*.

Результаты и их обсуждение

В опытах с однократными и рекуррентными добавками установлено следующее.

1. Устойчивость водных растений к ДСН при однократных добавках ПАВ

При проведении экспериментов в рамках первого этапа представляло интерес сопоставить наиболее заметные негативные последствия при воздействии ДСН на водные растения, принадлежащие к различным крупным таксонам.

Так, для цветковых водных растений (*E. canadensis*, *P. crispus*, *N. guadelupensis*) общими зарегистрированными последствиями действия ДСН явились: снижение тургорного давления, депигментация листьев, опадение депигментированных и недепигментированных листьев, фрагментация стеблей, и уменьшение биомассы растений.

В опытах с *F. antipyretica* и макрофитом OST-1 регистрировали случаи депигментации листьев, а также опадение части депигментированных листьев и уменьшение биомассы. Для *F. antipyretica* фрагментация не была характерна. Были зафиксированы случаи возникновения депигментации стеблей у макрофитов OST-1 в опытах с однократными добавками ДСН.

Плавающие на поверхности воды водные папоротники *S. natans* и *S. auriculata* реагировали на добавку ДСН отмиранием части листовых пластинок, погружением под воду

участков листа или всей листовой пластинки, а также депигментацией листьев.

Опыты с однократными добавками ДСН показали, что среди изученных цветковых растений *P. crispus* был относительно более чувствительным к действию однократных добавок ДСН. Так, в опытах гибель более 50 % растений была зафиксирована через 4 сут от начала опыта при концентрациях ДСН 100,0; 133,3 и 298,8 мг/л. В опыте с элодеей при концентрации ДСН 298,8 мг/л гибель растений регистрировали на 8 сут от начала опыта.

Среди использованных цветковых водных растений наиболее устойчивой к действию ДСН была наяда. Гибель растений *N. guadelupensis* в вариантах опыта с концентрацией ДСН 298,8 мг/л отмечали через 17 сут. Из этого видно, что наяда была способна выдерживать нагрузку в 298,8 мг/л в 4 раза дольше, чем рдест и в 2 раза дольше, чем элодея. Водные папоротники были менее устойчивы к действию ДСН, чем цветковые растения *E. canadensis* и *N. guadelupensis*. При изучении диапазона таких макрофитов, как *F. antipyretica* и OST-1) выявилось, что относительно более чувствительным к действию ДСН был фонтналис. Гибель растений *F. antipyretica* в вариантах опыта с концентрациями 100,0; 166,7; 250,0 и 300,0 мг/л фиксировали через 7 сут. В отличие от этого, за время проведения опыта (30 сут) с макрофитом OST-1 при тех же концентрациях АПАВ гибели растений не произошло.

Макрофит OST-1 в течение более длительного времени выдерживал воздействие ДСН в концентрациях от 250,0 мг/л и выше, чем наяда.

Так, при концентрациях 250,0 и 298,8 мг/л гибели макрофита OST-1 за время проведения опыта (30 сут) не произошло. При воздействии ДСН в концентрациях 250,0 мг/л гибель более 50 % растений *N. guadelupensis* была зафиксирована через 19 и 21 сут, при воздействии ДСН в концентрациях 298,8 мг/л – через 17 сут.

Таким образом, проведенные опыты позволили предварительно выявить растения как

более чувствительные к действию однократных добавок относительно высоких концентраций ДСН (*P. crispus*, *S. natans*, *S. auriculata*, *F. antipyretica*), так и относительно более устойчивые среди изученных виды растений (макрофит OST-1, *N. guadelupensis*).

2. Устойчивость водных растений к ДСН в условиях рекуррентных добавок ПАВ

В результате проведения второго этапа опытов с рекуррентными добавками с цветковыми водными растениями (*Elodea canadensis*, *Potamogeton crispus*, *Najas guadelupensis*), а также с макрофитом OST-1 были установлены нагрузки ДСН на микрокосмы, при которых не наблюдалось видимых отличий от контроля в течение относительно длительного периода времени (табл. 2). Таким образом, нагрузка находилась в пределах диапазона устойчивости. Показано, что диапазон устойчивости макрофита OST-1 был на два порядка выше, чем у элодеи. Суммарная нагрузка при приросте ДСН 0,5 мг/л составляла 4 мг/л для элодеи и 460 мг/л для OST-1.

В опытах с *E. canadensis*, *P. crispus*, *N. Guadelupensis* и OST-1 были установлены нагрузки ДСН на микрокосмы, содержащие водные растения, при которых наблюдаются нарушения состояния макрофитов. Эти нагрузки (при реализации за указанный период времени) выходили за пределы диапазона устойчивости (табл. 3).

Сопоставление нагрузок ДСН, при которых наблюдаются нарушения состояния макрофитов, с нагрузками ДСН, при которых не наблюдалось видимых отличий от контроля в течение относительно длительного периода времени, показывает, что удалось выявить границу перехода от сравнительно допустимой нагрузки к безусловно недопустимым в

использованных экспериментальных условиях нагрузкам.

Выявлено, что суммарное количество ДСН, не приводящее к видимым изменениям в модельных системах с *N. guadelupensis*, более чем в 40 раз превышало таковое в опытах с другими цветковыми водными растениями. Это свидетельствует о сравнительно более высокой степени устойчивости (толерантности) *N. guadelupensis* к действию этого ПАВ по сравнению с другими изучавшимися нами видами растений.

Суммарное количество ДСН, не приводящее к видимым изменениям в модельных системах с макрофитом OST-1 при рекуррентных добавках, значительно превышало значение этого показателя у других видов использованных растений, в том числе наяды, что также свидетельствует о сравнительно более высокой степени устойчивости макрофита OST-1 к действию этого ПАВ. Устойчивость изученных видов макрофитов к ДСН возростала в следующем порядке:

- ◆ для *P. crispus* допустимая нагрузка составляла 3,3 мг/л при инкубации в течение 8 сут при приросте концентрации после одной добавки 0,8 мг/л;
- ◆ для *E. canadensis* допустимая нагрузка составляла 4,0 мг/л при инкубации в течение 18 сут при приросте концентрации после одной добавки 0,5 мг/л;
- ◆ для *N. guadelupensis* допустимая нагрузка составляла 208,0 мг/л при инкубации в течение 29 сут при приросте вещества после одной добавки 1,7 мг/л;
- ◆ для макрофита OST-1 допустимая нагрузка составляла 460,0 мг/л при инкубации в течение 213 сут при приросте концентрации после одной добавки 5,0 мг/л.

3. Устойчивость водных растений к СМС в условиях рекуррентных добавок СМС

На основании результатов, полученных в экспериментах с использованием индивидуального ПАВ, была сформулирована гипотеза, что этот же подход можно применить к смесевым препаратам. Гипотеза была проверена на СМС «Аист-Универсал».

Таблица 2

Изучение диапазона устойчивости (толерантности) водных растений. Максимальные нагрузки, создаваемые с помощью рекуррентных добавок, при которых не наблюдалось значительных изменений в состоянии макрофитов в модельных системах (микрокосмах) по сравнению с контролем

Вид растения	Суммарные нагрузки (количества*) ДСН, не приводящие к видимым изменениям в состоянии макрофитов в модельных системах, мг/л	Прирост ДСН после каждой добавки, мг/л	Количество добавок	Время, в течение которого не наблюдалось видимых изменений в состоянии макрофитов в модельных системах, сут
<i>E. canadensis</i>	4	0,5	8	18
<i>P. crispus</i>	3,3	0,8	4	8
<i>N. guadelupensis</i>	208,8	1,7	125	291
OST-1	460	5	92	213

* Суммарное количество вещества, внесенное за все число добавок, указанное в колонке 4.

Таблица 3

Количества ДСН, приводящие к начальным видимым изменениям в состоянии макрофитов в модельных системах (микроскомах) и гибели растений при рекуррентных добавках ДСН

Вид растения	Количество ДСН в одной добавке, мг/л	Регистрация первых видимых начальных изменений* в модельных системах			Гибель растений		
		Суммарное количество ДСН, мг/л	Количество добавок	Время, через которое наблюдались изменения, сут	Суммарное количество ДСН, мг/л	Количество добавок	Время, через которое наступала гибель, сут
<i>E. canadensis</i>	8,3	33,2	4	8	83,0	10	19
	16,7	33,4	2	3	66,8	4	8
<i>P. crispus</i>	8,3	24,9	3	6	33,2	4	8
	16,7	33,4	2	3	66,8	4	7
	49,8	99,6	2	3	199,2	4	7
<i>N. guadelupensis</i>	8,3	124,5	15	34	141,1	17	39
	8,3	141,1	17	39	157,7	19	44
	16,7	167,0	10	21	233,8	14	32
	50,0	300,0	6	14	350,0	7	16
	100,0	300,0	3	6	400,0	4	8
OST-1	8,3	215,8	26	59	282,2	34	77
	8,3	373,5	45	103	398,4	48	110
	16,7	400,8	24	55	567,8	34	77
	50,0	850,0	17	38	1100,0	22	49
	100,0	1700,0	17	38	2200,0	22	49

* Дегигментация листьев

Устойчивость макрофитов к данному СМС была изучена на примере *F. antipyretica* и OST-1. Устойчивость изученных видов макрофитов к СМС, как показали опыты, характеризуется следующими цифрами.

Для *F. antipyretica* допустимая нагрузка составляла 62,5 мг/л при инкубации в течение 11 сут при приросте концентрации после одной добавки 12,5 мг/л.

В отличие от этого, для макрофита OST-1 допустимая нагрузка была значительно больше; она составляла 1687,0 мг/л при инкубации в течение 314 сут при таком же приросте концентрации после одной добавки – 12,5 мг/л.

4. Оценка допустимых нагрузок использованных загрязняющих веществ

На основании полученных данных можно привести примеры оценки допустимых нагрузок использованных загрязняющих веществ в пересчете на 1 г биомассы растений (табл. 4.).

Выявленные в опытах допустимые нагрузки ПАВ ДСН на биомассу рдеста, элодеи, наяды и макрофита OST-1 приводятся ниже. Допустимые суммарные нагрузки ДСН на 1 г биомассы для рдеста составляют 0,6 мг/г при максимальной продолжительности инкубации 8 сут и приросте концентрации после одной добавки 0,8 мг/л.

Таблица 4

Примеры оценки допустимых нагрузок загрязняющих веществ в пересчете на биомассу растений (биомасса в расчете на сырой вес)

Вид	Вещество	Допустимые суммарные нагрузки, мг/л	Допустимые суммарные нагрузки на 1 г биомассы, мг/г	Максимальная продолжительность инкубации, сут	Кол-во вещ-ва в одной добавке, мг/л
<i>E.canadensis</i>	АПАВ ДСН	4,0	0,7	18	0,5
<i>P. crispus</i>		3,3	0,6	8	0,8
<i>N.guadelupensis</i>		208,8	58,3	291	1,7
OST-1		460,0	128,5	213	5,0
OST-1	СМС «Аист-Универсал»	1687,5	333,3	314	12,5
<i>F. antipyretica</i>		62,5	7,0	11	12,5

Допустимые суммарные нагрузки ДСН на 1 г биомассы для элодеи составляют 0,7 мг/г при максимальной продолжительности инкубации 18 сут и приросте концентрации после одной добавки 0,5 мг/л.

Допустимые суммарные нагрузки ДСН на 1 г биомассы для наяды составляют 58,3 мг/г при максимальной продолжительности инкубации 291 сут и приросте концентрации после одной добавки 1,7 мг/л.

Допустимые суммарные нагрузки ДСН на 1 г биомассы для макрофита OST-1 составляют 128,5 мг/г при продолжительности инкубации 213 сут и приросте концентрации после одной добавки 5,0 мг/л.

Допустимые суммарные нагрузки использованного СМС на 1 г биомассы для фонтиналиса составляют 7,0 мг/г при максимальной продолжительности инкубации 11 сут и приросте концентрации СМС после одной добавки 12,5 мг/л.

Допустимые суммарные нагрузки использованного СМС на 1 г биомассы для макрофита OST-1 составляет 333,3 мг/г при продолжительности инкубации 314 сут и приросте концентрации СМС после одной добавки 12,5 мг/л.

Заключение

Новые результаты продолжают линию исследований, представленных в публикациях [9, 10, 14, 15] и получившую одобрение и поддержку в научной литературе [27]. Проведенные опыты продолжены в серии экспериментов, в которых были обнаружены новые факты о перспективности водных растений для фиторемедиации вод, загрязненных другими поллютантами – тяжелыми металлами [18, 19].

Полученные данные дополняют знания о фиторемедиационном потенциале сосудистых растений в целом [3, 12-19, 28-30] и подтверждают высказанное ранее предположение о перспективности использования растений для ремедиации водных систем, загрязненных ПАВ [4].

На основании проведенных опытов можно сделать следующие выводы.

Апробирован предложенный ранее [9] метод рекуррентных добавок ксенобиотиков (на примерах ДСН, СМС) для изучения диапазона устойчивости растений, потенциально перспективных для восстановления загрязненных водных систем. Метод апробирован на пяти видах водных макрофитов (*Elodea canadensis* Michx., *Potamogeton crispus* L., *Najas guadelupensis* L., *Fontinalis antipyretica* L., макрофите OST-1).

Ключевые слова:

фиторемедиация,
водные растения,
ПАВ,
детергенты,
качество воды

Выявлены распределенные на протяжении определенного периода времени (от 8 до 314 сут) нагрузки ДСН и СМС на микрокосмы, содержащие водные растения, при которых не наблюдалось видимых отличий от контроля. Разработанный подход вносит вклад в научную информацию о допустимых нагрузках на макрофитный компонент водных экосистем. Выявлены выходящие за пределы диапазона устойчивости распределенные на протяжении определенного периода времени нагрузки ДСН на микрокосмы, содержащие макрофиты (*E. canadensis*, *P. crispus*, *N. guadelupensis*, *F. antipyretica*, OST-1), при которых наблюдаются нарушения состояния макрофитов.

Установлено, что среди исследованных видов относительно более устойчивым к действию изученных веществ был макрофит OST-1. В условиях проведенных опытов максимальная нагрузка ДСН для этого макрофита составляла 460,0 мг/л, при этом время инкубации составляло 213 сут. Максимальная нагрузка СМС для этого макрофита – 1687,5 мг/л, при этом время инкубации составляло 314 сут. Полученные экспериментальные результаты доказывают, что фитосистемы с этим макрофитом перспективны для патентования и практического использования.

Разработанный метод и полученные количественные данные вносят вклад в характеристику диапазона устойчивости пяти видов водных растений и дает количественные оценки допустимой нагрузки в условиях исследованной системы.

Проведенные серии опытов позволили экспериментально обосновать эффективность применения метода рекуррентных добавок для изучения диапазона устойчивости высших водных растений к ПАВ и ПАВ-содержащему смесевому препарату в лабораторных условиях.

Авторы ведут поиск заинтересованных партнеров в реальном секторе экономики (промышленность, добыча, транспортировка и переработка полезных ископаемых, муниципальный сектор, транспорт, другие сектора хозяйственной деятельности), которые были бы готовы создать у себя пробную (пилотную) установку или площадку с использованием водных растений для очищения или доочистки воды.

Авторы выражают благодарность В.С. Новикову и М.А. Кудряшову за обсуждение, В.А. Поклонову и Т.В. Шестаковой за участие в работах, продолжающих тему данной статьи.

Литература

1. Крот Ю.Г. Использование высших водных растений в биотехнологиях очистки поверхностных и сточных вод // Гидробиологический журн. 2006. Т. 42. № 1. С. 47-58.
2. Кудряшов М.А. Введение в гидробиологию континентальных водоемов (гидробиологические аспекты) / М.А. Кудряшов, А.П. Садчиков. М.: МАКС Пресс, 2002. 248 с.
3. Морозов Н.В. Экологическая биотехнология: очистка природных и сточных вод макрофитами. Казань: Изд-во Казанского гос. пед. ун-та, 2001. 396 с.
4. Остроумов С.А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. М.: МАКС Пресс, 2001. 344 с.
5. Остроумов С.А. О биотическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории // ДАН. 2004. Т. 396. № 1. С.136-141.
6. Остроумов С.А. Биологический механизм самоочищения в природных водоемах и водотоках: теория и практика // Успехи современной биологии. 2004. Т. 124. № 5. С. 429-442.
7. Остроумов С.А. О некоторых вопросах поддержания качества воды и ее самоочищения // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 3. С. 337-347.
8. Остроумов С.А. О полифункциональной роли биоты в самоочищении водных экосистем // Экология. 2005. № 6. С. 452-459.
9. Остроумов С.А. Модельная система в условиях рекуррентных (реитерационных) добавок ксенобиотика или поллютанта: инновационный метод изучения толерантности, ассимиляционной емкости системы, предельно допустимых поступлений загрязняющих веществ и потенциала фиторемедиации // Ecological Studies, Hazards, Solutions. 2006. Т. 11. С. 72-74.
10. Остроумов С.А. К разработке гидробиологических вопросов фиторемедиации / С.А. Остроумов, Е.А. Соломонова // Вода : химия и экология . 2006. № 3. С. 45-49.
11. Lizotte R.E. Ecological effects of an anionic C12-15AE-3S alkylethoxysulfate surfactant in outdoor stream mesocosms / Lizotte R.E., Dorn P.B., Steinriede R.W., Wong D.C.L., Rodgers J.H. // Environ Toxicol. and Chem. 2002. V. 21. № 12. P. 2742-2751.
12. Phytoremediation. Transformation and control of contaminants / Ed. by McCutcheon S.C., Schnoor J.L. Hoboken (New Jersey, USA): Wiley-Interscience, 2003. 987 p.
13. Остроумов С.А. Инновационная разработка экотехнологического подхода к очистке вод: фиторемедиация с использованием водных макрофитов / С.А. Остроумов, Е.А. Соломонова // Вода: технология и экология. 2008. № 3. С.48-56.
14. Соломонова Е.А. Изучение устойчивости водного макрофита *Potamogeton crispus* L. к додецилсульфату натрия / Е.А. Соломонова, С.А. Остроумов // Вестник Моск. ун-та. Сер. 16. Биология. 2007. № 4. С. 39-42.
15. Лазарева Е.В. Ускорение снижения концентрации поверхностно – активного вещества в воде микрокосма в присутствии растений: инновации для фитотехнологии / Е.В. Лазарева, С.А. Остроумов // ДАН. 2009. Т. 425. № 6. С. 843-845.
16. Solomonova E.A. Tolerance of an aquatic macrophyte *Potamogeton crispus* L. to sodium dodecyl sulphate / Solomonova E.A., Ostroumov S.A. // Moscow University Biological Sciences Bulletin. 2007. V. 62. №. 4. P. 176-179.
17. Lazareva E.V. Accelerated decrease in surfactant concentration in the water of a microcosm in the presence of plants: innovations for phytotechnology / Lazareva E.V., Ostroumov S.A. // Doklady Biological Sciences, 2009. V. 425. P. 180-182.
18. 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.
19. 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 // ДАН. 2009. Т. 428. № 2. С. 282-285.
20. Ostroumov S.A. Aquatic ecosystem as a bioreactor: water purification and some other functions // Rivista di Biologia – Biology Forum. 2004. V. 97. № 1. P. 67-78.
21. Ostroumov S.A. Inhibition of mussel suspension feeding by surfactants of three classes / Ostroumov S.A., Widdows J. // Hydrobiologia. 2006. V. 556. № 1. P. 381-386.
22. Остроумов С.А. Водная экосистема: крупноразмерный диверсифицированный биореактор с функцией самоочищения воды // ДАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 427.
23. Остроумов С.А. Ингибиторный анализ регуляторных взаимодействий в трофических цепях // ДАН. 2000. Т. 375. № 6. С. 847.
24. Ostroumov S.A. On the biotic self-purification of aquatic ecosystems: elements of the theory // Doklady Biological Sciences. 2004. V. 396. № 1-6. P. 206-211.
25. Ostroumov S.A. Inhibitory analysis of top-down control: new keys to studying eutrophication, algal blooms, and water self-purification // Hydrobiologia. 2002. V. 469. № 1-3. P. 117-129.
26. Ostroumov S.A. Polyfunctional role of biodiversity in processes leading to water purification: current conceptualizations and concluding remarks // Hydrobiologia. 2002. V. 469. № 1-3. P. 203-204.
27. Жиров В.К. О новых исследованиях взаимодействия загрязняющих веществ с макрофитами в связи с изучением их фиторемедиационного потенциала // Вода: технология и экология. 2009. № 1. С. 72-74.
28. Rai P.K. Heavy metal pollution in aquatic ecosystems and its phytoremediation using wetland plants: an ecosustainable approach // Int. J. Phytoremediation. 2008. V. 10(2). P. 131-158.
29. Rahman M.A. Aquatic arsenic: phytoremediation using floating macrophytes / Rahman M.A., Hasegawa H. // Chemosphere. 2011. V. 83(5). P. 633-646.
30. Nirmal-Kumar J.I. Macrophytes in phytoremediation of heavy metal contaminated water and sediments in Pariyej Community Reserve, Gujarat, India Nirmal-Kumar J.I., Soni H., Kumar R.N., Bhatt I. // Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. 2008. V. 8. P. 193-200. http://www.trjfas.org/pdf/issue_8_2/193_200.pdf.



S.A.Ostroumov, E.A.Solomonova

DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC BASIS OF PHYTOREMEDIATION OF AQUATIC ENVIRONMENT USING A NEW METHOD OF RECURRENT ADDITIONS

A new method of recurrent additions is developed and successfully applied to studying the tolerance of plants that are prospective tools to remediate polluted aquatic systems. The method was applied and proved to be efficient when studying 5 species of aquatic macrophytes (*Elodea canadensis* Michx., *Potamogeton crispus* L., *Najas guadelupensis* L., *Fontinalis antipyretica* L., and the macrophyte OST-1). Sodium dodecylsulfate (SDS) and synthetic detergent (SD) «Aist-Universal» were added in microcosms with these plants. Under the experimental conditions used, the maximal tolerable load of the SDS on the system with the macrophyte OST-1 was 460,0 mg/L (over the time period of 213 days). The maximal tolerable load of a SDS tested on the system with the same macrophyte OST-1 was 1687,5 mg/L (over the time period of 314 days).

Key words: phytoremediation, aquatic plants, surfactant, detergents, water quality.



МИКРОФИТОБЕНТОС САПРОПЕЛЯ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ РЕГЕНЕРАЦИИ ЛЕЧЕБНОЙ ГРЯЗИ

Изучены водоросли и цианопрокариоты микрофитобентоса озера Культюбак (Предуралье, Республика Башкортостан).

Сапропель озера используется в качестве лечебной грязи.

Проанализированы эколого-географические характеристики видов водорослей и цианопрокариот.

Описана динамика степени жизнеспособности клеток микрофитобентоса в различные сроки исследования

с использованием люминесцентного микрокопирования.

Введение

Лечебные грязи – сложный природный биохимический комплекс, оказывающий разностороннее влияние на организм человека. Пелоидотерапия оказывает положительное влияние на моторно-эвакуаторную функцию органов пищеварения, способствует улучшению трофики, микроциркуляции.

В формировании лечебных грязей большую роль играет микрофитобентос, образованный водорослями и цианопрокариотами. При отмирании клеток происходит попадание в пелоид различных органических веществ – в воду выделяется 70 % соединений фосфора, 20-30 % соединений азота, переходят в ил белки, углеводы, липиды и другие внутриклеточные биополимеры.

Цель исследования – изучение цианопрокариотно-водорослевых ценозов (ЦВЦ) и оценка физиологического состояния микрофитобентоса сапропеля на разных стадиях регенерации лечебной грязи (на примере оз. Культюбак (Предуралье, Республика Башкортостан)).

Материалы и методы исследования

В 2008 г. пробы отбирались из оз. Культюбак, в 2009 г. – из озера, а также в лечебнице санатория «Карагай» до регенерации и после регенерации, в 2010 г. – из озера и лечебницы. Взятые пробы просма-

тривались в свежем состоянии и после выращивания в чашках Петри.

Методика сбора и обработки материала соответствовала общепринятым подходам в изучении водорослей [1-3]. Все водоросли были расположены по системе, принятой в таксономическом браузере Algaebase [4]. Для выделения экологических групп использовалась методика, описанная в [5].

Для статистической обработки материала использовалась программа STATISTICA 6.0. Применялась описательная статистика и однофакторный дисперсионный анализ.

Определение соотношения живых и мертвых клеток водорослей и цианопрокариот осуществлялась нами методом люминесцентного микрокопирования [6].

Результаты и их обсуждение

В период с 2008 по 2010 гг. было выявлено 112 видов и внутривидовых таксонов из 52 родов, 36 семейств, 20 порядков, 8 классов и 6 отделов (табл. 1).

Ведущими по числу видов являются отделы *Bacillariophyta* – 93, *Cyanoprokaryota* – 13 видов и внутривидовых таксонов (ВВТ). Менее существенный вклад во флору водорослей изучаемой лечебной грязи вносили *Xanthophyta* – 3, *Chlorophyta* – 2, *Euglenophyta* – 1 вид и ВВТ.

Ведущую роль в формировании ЦВЦ исследованных лечебных грязей играл *Bacillariophyta*, представленный 3 классами, 12 порядками, 25 семействами и 38 родами. Вклад классов, входящих в отдел, неравнозначен.

Среди классов по числу видов наибольшим разнообразием был представлен *Bacillariophyceae* (73 вида и ВВТ, что составляет 65 % от общего числа обнаруженных видов) и входящие в этот класс 8 порядков, 26 родов

Ф.Б. Шкундина*,
доктор биологических наук, профессор кафедры ботаники, ФБОУ ВПО Башкирский государственный университет

А.Г. Зарипова,
аспирант кафедры ботаники, ФБОУ ВПО Башкирский государственный университет

* Адрес для корреспонденции: shkundinafb@mail.ru

Таблица 1

Систематическая структура ЦВЦ лечебной грязи оз. Культюбак

Название объекта	Систематическая структура					
	Отделов	Классов	Порядков	Семейств	Родов	Видов и в/в.т. *
грязь из озера	4	7	17	31	46	100
грязь до регенерации	5	6	12	19	26	41
грязь после регенерации	2	5	10	14	22	27
грязь из лечебницы	2	2	7	16	18	29
Всего	13	20	46	80	112	197

в/в.т. * – внутривидовых таксонов.

и 73 вида и ВВТ. Среди порядков по видовому разнообразию выделялся *Naviculales* (26 видов и ВВТ) (23,2 %).

Наиболее разнообразно представлены роды *Navicula* (12 видов и ВВТ), *Nitzschia* (9 видов и ВВТ), *Pinnularia* и *Achnanthes* (по 6 видов и ВВТ). Часто встречались виды *Achnanthes minutissima* (Kutz.) Czarn., *Amphora ovalis* (Kutz.) Kutz., *Cocconeis pediculus* Ehr., *Diatoma vulgare* Bory, *Epithemia turgida* (Ehr.) Kutz., *Epithemia sorex* Kutz., *Hantzschia amphioxys* (Ehr.) Grun in Cl. Et Grun., *Navicula viridula* Kutz., *Pinnularia borealis* Her., *Synedra ulna* (Nitzsch) Ehr.

Частая встречаемость видов рода *Nitzschia* является показателем загрязнения. Замечено, что они, являющиеся одними из лучших индикаторов сапробиологических условий, более типичны для водоемов, богатых органикой и биогенными элементами.

Cyanoprokaryota представлены 2 классами – *Chroococcophyceae* и *Hormogoniophyceae*, 3 порядками, 8 родами и 13 видами и ВВТ. Ведущими порядками выступали *Nostocales* (6 видов и ВВТ) и *Oscillatoriales* (5 видов и ВВТ). Часто встречающиеся представители рода *Anabaena* предпочитают воды, загрязненные органическими веществами. Отдел *Euglenophyta* представлен 1 видом – *Trachelo-*

monas volvosina Ehr. Отдел *Xanthophyta* представлен 1 классом, 2 порядками, 3 родами и 3 видами водорослей: *Botryochloris minima* Pasch., *Chloridella simplex* Pasch., *Heterothrix bristoliana* Pasch.

Отдел *Chlorophyta* представлен 1 классом *Chlorophyceae*, 2 порядками 2 родами и 2 видами. Виды *Hydrodictyon reticulatum* (L.) Lagerh., *Chlamydomonas elliptica* Korsch встречались единично в автотрофном бентосе оз. Культюбак.

В процессе использования в качестве лечебной грязи происходит изменение систематической структуры и видового состава ЦВЦ (табл. 1).

В микрофитобентосе сапропеля из озера выявлено 100 видов и ВВТ, относящихся к 4 отделам, 7 классам, 17 порядкам, 31 семейству и 46 родам.

Вклад в формирование видового разнообразия микрофитобентоса составляет 89,3 % от общего числа обнаруженных водорослей и цианопрокариот. Главную роль в формировании видового разнообразия играли отделы *Bacillariophyta* (78) и *Cyanoprokaryota* (12). Менее существенный вклад во флору водорослей и цианопрокариот вносили *Xanthophyta* – 2 и *Chlorophyta* – 1. Наиболее разнообразны были порядки *Naviculales* (24 таксона), *Bacillariales* (12), *Cymbellales* (10), *Fragilariales* (10), составившие 50 % от выявленных ВВТ.

По числу видов лидирует отдел *Bacillariophyta* – 78. Наиболее значимы роды *Navicula* (11), *Nitzschia* (8), *Achnanthes* (7), *Fragilaria* (6), *Pinnularia* (5) и *Cymbella* (5).

В микрофитобентосе лечебной грязи до регенерации было выявлено 41 вид и ВВТ, 36,6 % от общего числа обнаруженных водорослей и цианопрокариот из 5 отделов, 6 классов, 12 порядков, 19 семейств, 26 родов. Отделы *Bacillariophyta* – 32, *Cyanoprokaryota* – 6, *Euglenophyta* – 1, *Xanthophyta* – 1, *Chlorophyta* – 1 вид и ВВТ. Ведущую роль в формировании флоры водорослей и состава цианопрокариот грязи до регенера-



ции играл отдел *Bacillariophyta*, среди классов по числу видов наиболее разнообразным был *Bacillariophyceae* (26), что составляет 23 % от общего числа обнаруженных видов. Среди порядков по видовому разнообразию выделялся *Naviculales* (12). Наиболее разнообразно представлены роды *Navicula* (6), *Pinnularia* (3), *Nitzschia* (3). Класс *Fragilariophyceae* характеризовался присутствием 5 видов и ВВТ. В отделе *Chlorophyta* выявлен всего один вид. Цианопрокариоты представлены 1 классом – *Hormogoniophyceae*, 2 порядками, 3 семействами, 4 родами и 6 видами и ВВТ.

В микрофитобентосе грязи после регенерации было выявлено 27 видов и ВВТ из 22 родов, 14 семейств, 10 порядков, 5 классов и 2 отделов. Доминировали *Bacillariophyta* – 22 и *Cyanoprokaryota* – 5.

В микрофитобентосе грязи из лечебницы было выявлено 29 видов и ВВТ из 18 родов, 16 семейств, 7 порядков, 2 классов и 2 отделов. Ведущим по числу видов является отдел *Bacillariophyta* – 28. Среди классов самым разнообразным был *Bacillariophyceae* (24 вида и ВВТ), среди порядков по видовому разнообразию выделялся *Naviculales* (13 видов и ВВТ) и *Bacillariales* (4). Часто встречались виды *Navicula viridula* Kutz., *Pinnularia borealis* Ehr., *Synedra ulna* (Nitzsch.) Ehr. *Cyanoprokaryota* был представлен *Anabaena spiroides* Kleb.

В целом, структура микрофитобентоса отличалась от альгофлоры большинства водных объектов Башкортостана, с доминированием диатомовых, зеленых водорослей и цианопрокариот [7, 8] и меньшим видовым разнообразием зеленых водорослей. Насыщенность родов видами также наиболее высокая у диатомовых и синезеленых водорослей.

Мы использовали эколого-географическую классификацию для анализа списка водорослей и цианопрокариот [5]. По приуроченности к местообитанию в лечебных грязях санатория «Карагай» преобладали бентосные водоросли, в 3 раза меньше встречались планктонно-бентосные водоросли. Также выявлены планктонные и почвенные водоросли. Анализ результатов показывает доминирование эврисапробов, выявлено также 18 видов сапроксенов и 5 видов сапрофилов. По распределению видов по зонам самоочищения по Пантле-Буку в модификации Сладечка наибольшее число видов относилось к олигосапробионтам. По галобности доминировали олигогалобы-индифференты.

Определение соотношения живых и мертвых клеток водорослей и цианопрокариот осуществлялась нами методом люминесцентного микрокопирования [6].

Полученные результаты обрабатывались с использованием описательной статистики [9] в пакете программ STATISTICA 6.0.

Изменения степени жизнеспособности клеток водорослей и цианопрокариот представлены в табл. 2, 3. Анализ данных по жизнеспособности клеток микрофитобентоса озера (табл. 2) показывает, что пик численности клеток с высокой жизнеспособностью приходится на первую неделю просмотра в 2008 г., что свидетельствует о высокой физиологической активности иловых сапропелевых грязей. На вторую неделю экспозиции

Таблица 2

Изменение степени жизнеспособности клеток водорослей и цианопрокариот в сапропеле из оз. Культюбак

Даты просмотра	Красные (живые)	Желтые (отмирающие)	Зеленые (мертвые)
9.04.2008	5269	282	790
16.04.2008	688	1055	339
27.03.2009	449	157	385
3.04.2009	9695	49	159
21.04.2009	961	339	192
2.07.2009	717	154	491
28.09.2009	517	153	351
02.10.2009	1300	256	378
05.10.2009	4465	482	832
14.03.2011	6481	601	1154
24.03.2011	5587	1494	972

Таблица 3

Изменение степени жизнеспособности клеток водорослей и цианопрокариот в грязи до регенерации в 2009–2010 гг.

Грязь до регенерации			
Даты просмотра	Красные (живые)	Желтые (отмирающие)	Зеленые (мертвые)
2.07.2009	1881	273	555
3.07.2009	1812	231	592
2.10.2009	1877	209	520
5.10.2009	670	728	430
4.03.2010	3612	513	402
Грязь после регенерации			
Даты просмотра	Красные (живые)	Желтые (отмирающие)	Зеленые (мертвые)
3.07.2009	1	111	530
16.10.2009	16846	419	1310
24.03.2011	1551	880	188
Грязь из лечебницы			
Даты просмотра	Красные (живые)	Желтые (отмирающие)	Зеленые (мертвые)
18.11.2011	19140	335	3030
24.03.2011	7292	2303	1482



наблюдается интенсивное отмирание клеток, причем количество мертвых клеток уменьшается вдвое. В 2009 г. в первую неделю просмотра количество живых и мертвых клеток практически одинаково (449 и 385). Через неделю количество живых клеток достигает пика, и отмечается самое высокое количество живых клеток (9695) за все время просмотра проб пелоида, взятого непосредственно из озера. Изучаемая грязь характеризуется наибольшей физиологической активностью, так как в ней находится большое количество живых клеток, которое уменьшается в процессе эксперимента. Значительное число живых клеток наблюдается в октябре 2009 г. при повторном эксперименте с чашками Петри. В октябре наблюдалось также интенсивное размножение клеток и значительное увеличение жизнеспособности. В 2011 г. в течение двух недель просмотра количество живых клеток примерно одинаково (6481 и 5587), так же как и мертвых (1154 и 972). Количество отмирающих клеток увеличивается вдвое в процессе экспозиции (601 и 1494).

В первые два дня просмотра проб лечебной грязи до регенерации в 2009 г. наблюдается доминирование живых клеток при почти одинаковых значениях показателей количественного развития (табл. 3). Пик жизнеспособности наблюдается в марте 2010 г. (3612). В октябре 2009 г. соотношение живых, отмирающих и мертвых клеток примерно одинаковое.

В грязях после регенерации (табл. 3) наименьшее количество живых клеток наблюдается в первый день просмотра проб, найдена всего одна живая клетка. Пик численности наблюдается в октябре 2009 г., при этом наблюдаются самые большие значения количества живых клеток за весь период исследования. В марте 2011 г. отмечены на порядок меньшие значения числа выявленных клеток. Вероятно, наблюдаемые значительные

изменения численности связаны с отличиями процессов регенерации лечебных грязей в разные биологические сезоны.

Анализ данных о развитии клеток в грязи из лечебницы показал высокую физиологическую активность клеток водорослей и цианопрокариот (табл. 3). Жизнеспособность клеток уменьшается в процессе хранения с октября по март.

При статистической обработке данных нами был использован однофакторный дисперсионный анализ для выявления действия на состояние водорослей фактора времени просмотра проб.

Сравнение вычисленных величин критерия с табличными показывает, что время просмотра проб достоверно влияет на степень жизнеспособности клеток автотрофного бентоса, так для живых клеток $F_1 > F_1^!$, т.е. $3,27 > 3,02$; для отмирающих клеток – $F_1 > F_1^!$, т.е. $3,6 > 3,02$; для мертвых – $F_1 > F_1^!$, т.е. $3,09 > 3,02$. Таким образом, в разные сезоны создаются разные условия для регенерации лечебных грязей.

Заключение

В период с 2008 по 2010 гг. во всех изученных пробах микрофитобентоса было выявлено 112 видов и ВВТ из 52 родов, 36 семейств, 20 порядков, 8 классов и 5 отделов. Ведущими по числу видов являются отделы *Bacillariophyta* (93) и *Cyanoprokaryota* (13 видов и ВВТ). В результате анализа родовой насыщенности внутривидовыми таксонами показано, что первое место занимают *Bacillariophyta* с более высоким значением родового коэффициента (2,45).

В микрофитобентосе пелоида из озера выявлено 100 видов и ВВТ, относящихся к 4 отделам, 7 классам, 17 порядкам, 31 семейству и 46 родам. В формировании видообразия принимали участие отделы *Bacillariophyta* (78) и *Cyanoprokaryota* (12).

В микрофитобентосе лечебной грязи до регенерации был выявлен 41 вид и ВВТ из 5 отделов, 6 классов, 12 порядков, 19 семейств, 26 родов. В лечебной грязи после регенерации было выявлено 27 видов и ВВТ из 22 родов, 14 семейств, 10 порядков, 5 классов и 2 отделов (*Bacillariophyta* – 22, *Cyanoprokaryota* – 5). В лечебнице было выявлено 29 видов и ВВТ из 18 родов, 16 семейств, 7 порядков, 2 классов и 2 отделов (*Bacillariophyta* – 28, *Cyanoprokaryota* – 1).

Анализ данных о жизнеспособности клеток в грязи из лечебницы показал высокую физиологическую активность клеток водорослей и

цианопрокариот. Жизнеспособность клеток уменьшается в процессе хранения с октября по март. До регенерации наблюдалось наибольшее варьирование средних арифметических для живых клеток.

Литература

- Водоросли. Справочник / Вассер С.П., Кондратьева Н. В., Масюк Н. П. и др. Киев: Наук. думка, 1989. 608 с.
2. Голлербах М.М. Синезеленые водоросли / М.М. Голлербах, Е.К. Коссинская, В.И. Полянский // Опред. пресновод. водор. СССР. Вып. 2. М.: Советская наука, 1953. 652 с.
3. Мошкова Н.А. Зеленые водоросли. Класс Улотриксковые (1). Порядок Улотриксковые (Определитель пресноводных водорослей СССР. Вып.10) / Н.А. Мошкова, М.М. Голлербах. Л.: Наука, 1986. 360 с.
4. Guiry M. et al. Algaebase // University College Cork, University of London. Электронный ресурс: <http://www.algaebase.org/browse/taxonomy>

Ключевые слова:

водоросли,
цианопрокариоты,
лечебная грязь,
степень
жизнеспособности

5. Баринаева С.С. Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды / С.С. Баринаева, Л.А. Медведева, О.В. Анисимова. Тель-Авив, 2006. 498 с.
6. Joao Serodio. Nondestructive tracing of migratory rhythms of intertidal benthic microalgae using in WO chlorophyll a fluorescence / Joao Serodio, Jorge Marques da Silva, Fernando Catarino // J. Phycol.1997. № 33. P. 542-553.
7. Салимова Г.М. Бентосная альгофлора некоторых водоемов Республики Башкортостан / Автореф. дис....канд. биол. наук. Уфа, 2004. 24 с.
8. Ярушина М.И. Флора водорослей водоемов Челябинской области / М.И. Ярушина, Г.В. Танаева, Т.В. Еремкина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 307 с.
9. Зайцев Г.Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М.: Наука, 1984. 424 с.



F.B. Shkundina, A.G. Zaripova

MICROPHYTOBENTHOS OF SAPROPEL ON DIFFERENT REGENERATION STAGES OF PELOID

Algae and cyanobacteria of microphytobenthos in lake Kultubak (Republic of Bashkortostan) are investigated. Lake sapropel is used as peloid. Ecological features of species in ecosystem are described. Cell viability assay during different stage of organism growth was carried out using luminescent microscope.

Key words: algae, cyanobacteria, peloid, viability.

МЕЖГОДОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ

ЗООПЛАНКТОНА озера Хар-Ус, Дургунского водохранилища и реки Чонохарайх, Монголия

Описаны показатели зоопланктона разнотипных водных систем Западной Монголии при изменении температуры воды, в том числе и в Дургунском водохранилище на 2-м и 3-м годах его формирования.

Введение

Монголия относится к категории активно развивающихся стран, что требует больших расходов электроэнергии и, следовательно, поиска и/или создания ее новых источников. Кроме того, среди основных мер по снижению загрязнения, которые поддерживает Монголия, особое значение имеет расширение возможностей поставки энергии от возобновляемых источников: солнечных батарей и солнечного отопления, ветрогенераторов и ветроэлектростанций, а также гидроэлектростанций [1].

Известно, что строительство гидроэлектростанций обычно более капиталоемкое, чем тепловых, часто они более удалены от потребителей, а созданные водохранилища, как правило, занимают значительные территории суши, затоплявая ценные земли. Однако в мире продолжается активное строительство ГЭС, т.к. сток рек – возобновляемый источник энергии, их работа не сопровождается вредными выбросами в атмосферу, а себестоимость электроэнергии обычно ниже, чем на тепловых электростанциях.

В настоящее время в Монголии завершено строительство двух крупнейших для страны ГЭС. Дургунская электростанция мощностью 12 МВт построена на р. Чонохарайх в 2008 г. Высота плотины составляет 20 м, длина по гребню 252 м. Предполагается, что ее выработка составит ~ 38000 МВт/час электроэнергии в год, которая будет поставляться в провинции Баян Улги, Ховд и Увс для коммерческих и бытовых целей. Ожида-

А.В. Крылов*,

доктор
биологических наук,
заведующий
лабораторией
экологии водных
беспозвоночных,
ФГБУН Институт
биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
Российской
академии наук

Б. Мендсайхен,

кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник, Институт
геоэкологии АН МНР



емое сокращение выбросов CO₂ должно составить ~ 28800 т CO₂ в год благодаря замещению электроэнергии, которая иначе вырабатывалась бы на угольной электростанции [1].

Образование водохранилищ приводит к изменению климата прилегающих территорий, кардинальной трансформации биологического режима водотоков, что составляет особую проблему в условиях аридной зоны. Кроме того, изучение изменений биологического режима зарегулированных водотоков важно для понимания общих закономерностей формирования биологического режима крупных пресноводных экосистем на различных этапах их генезиса. Российскими гидробиологами наиболее подробно изучено формирование сообществ беспозвоночных водохранилищ рек Волга и Дон, тогда как доля работ по зоопланктону водохранилищ аридных территорий относительно мала. Кроме изменений гидрологического режима на состояние водных экосистем оказывает влияние изменение климата, в результате

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

которого наблюдается увеличение среднеголетних и среднесезонных температур воздуха и воды. В связи с этим важно оценить роль увеличения температуры воды в структурной перестройке биологических сообществ.

Цель работы – изучение структурной организации зоопланктона разнотипных водных объектов аридной зоны на территории Монголии в связи с изменением температуры воды и в ходе формирования экосистемы Дургунского водохранилища.

Материалы и методы исследования

Исследованные водные объекты представляют собой элементы одной системы. Оз. Хар-Ус расположено между горными цепями Алтая и Хангая на высоте 1157 м, является вторым по величине среди озер пустынь. Озеро имеет тектоническое происхождение. Наибольшая длина 72,2 км, ширина 25,8 км, самая глубокая часть 4,4 м, средняя глубина 2 м. Протяженность береговой линии 306,8 км, площадь водосбора 70450 км². Из оз. Хар-Ус вытекает р. (протока) Чонохарайх длиной ~ 50 км, в среднем течении которой создано Дургунское водохранилище. Исследования проводили в августе 2010 и 2011 гг. В литоральной зоне водоемов и в реке ведром собирали интегральные пробы, процеживая 100 л воды через газ с размером ячеек 64 мкм, на глубоководных участках использовали сеть Джели с размером ячеек 64 мкм и входным отверстием диа-

метром 12 см. Пробы фиксировали 4 %-ным формалином, камеральную обработку проводили по стандартной методике [2].

Различий уровня воды в водохранилище, его длины и ширины в 2010–2011 гг. не наблюдалось – максимальная глубина составляла 17 м, длина не превышала 4 км, ширина – 400 м. В 2011 г. по сравнению с 2010 г. наблюдалось незначительное увеличение прозрачности воды в оз. Хар-Ус и ее снижение в пелагиали Дургунского водохранилища (табл. 1). Кроме того, на всех исследованных участках значительно увеличивалась температура воды.

Результаты и их обсуждение

В составе зоопланктона исследованных водных объектов обнаружено 23 вида коловраток, 9 веслоногих и 18 ветвистых ракообразных (табл. 2). Несколько большим богатством видов в 2010 г. отличался зоопланктон оз. Хар-Ус, где зарегистрировано 28 таксонов (12 Rotifera, 6 Copepoda, 10 Cladocera), в то время как в водохранилище 25 (13 Rotifera, 2 Copepoda, 10 Cladocera), а в р. Чонохарайх 24 (12 Rotifera, 3 Copepoda, 9 Cladocera). В 2011 г. максимальное разнообразие беспозвоночных было отмечено в водохранилище – 31 вид (14 Rotifera, 5 Copepoda, 12 Cladocera) и в реке ниже плотины – 31 вид (17 Rotifera, 3 Copepoda, 11 Cladocera), а в оз. Хар-Ус зарегистрировано всего 23 таксона (9 Rotifera, 5 Copepoda, 9 Cladocera).

Таблица 1

Глубина (h), прозрачность (z), температура (T) и скорость течения (v) воды на исследованных участках оз. Хар-Ус, Дургунского водохранилища и р. Чонохарайх

Водный объект	Станция*	Координаты	Год	h, м	z, м	T, °C	v, м/с
Оз. Хар-Ус	1	N 48°00.700` E 92°23.009`	2010	0,5	0,3	21,1	0
			2011	0,5	0,4	26,3	0
	2		2010	2,0	0,3	19,7	0
			2011	2,5	0,4	25,0	0
Дургунское водохранилище	3	N 48°19.435` E 92°48.490`	2010	1,0	До дна	21,6	0
			2011	0,8	До дна	25,0	0
	4		2010	13,0	6,5	20,6	0
			2011	13,0	3,5	23,0	0
Р. Чонохарайх	5	N 48°20.162` E 92°49.110`	2010	0,4	До дна	19,7	0,30
			2011	0,4	До дна	25,3	0,25

Примечание. *Здесь, в табл. 2 и на рис. 1–2: 1 – участок литоральной зоны оз. Хар-Ус, 2 – центр оз. Хар-Ус, 3 – литоральная зона Дургунского водохранилища, 4 – пелагиаль Дургунского водохранилища, 5 – р. Чонохарайх в 0,7 км ниже плотины Дургунской ГЭС.

По коэффициенту трофности [3] в 2010 г. оз. Хар-Ус характеризовалось как эвтрофное, в 2011 г. зарегистрировано снижение величины коэффициента, причем в центре водоема до значения, соответствующего мезотрофным водам (рис. 1). Литоральная зона Дургунского водохранилища в 2010 г. относилась к эвтрофным, а в 2011 г. – гипертрофным водам, в то время как пелагиаль характеризовалась как мезотрофная, причем в 2011 г. величина коэффициента в литоральной зоне возрастала, а в пелагиали – снижалась. Участок р. Чонохарайх ниже плотины относился к эвтрофным при увеличении коэффициента в 2011 г.

Полученные результаты свидетельствуют об изменении структуры зоопланктона по продольному профилю исследованной системы, а также межгодовых различиях, что в разных водных объектах может быть связано с различными причинами. Однако основную роль, по-видимому, играют особенности метеорологических условий вегетационного периода.

Увеличение температуры воды вызывало такие изменения численности, биомассы и соотношения таксономических групп зоопланктона оз. Хар-Ус, какие обычно наблюдаются при эвтрофировании [4]. В частности, увеличивалась численность (в 9,1 раза в литоральной зоне и в 57,8 раза в центре водоема) (рис. 2 а) и биомасса (в 5,3 и 52,3 раза, соответственно) зоопланктона (рис. 2 г), возрастала доля Rotifera в общей численности (в 2,6 и 3,5 раза) (рис. 2 б) и биомассе (в 2,2 раза в центре водоема) (рис. 2 д) сообщества, а также доля Cladocera в общей биомассе (в 2,2 раза в литоральной зоне) (рис. 2 д). По численности в прибрежье в 2010 г. доминировали *Bipalpus hudsoni*, науплиусы и копеподиты Cусloroidea, в центральном участке – науплиусы и копеподиты Cусloroidea и *Diaphanosoma brachyurum*, в 2011 г. в литоральной зоне среди доминантов отмечен



Таблица 2

Список видов зоопланктона исследованных водных объектов в 2010/2011 гг.

Таксон	Станции				
	1	2	3	4	5
ТИП ROTIFERA					
Класс Eurotatoria					
Надотряд Pseudotrocha					
Отряд Saeptiramida					
Подотряд Ploesomida					
Семейство Synchaetidae					
<i>Bipalpus hudsoni</i> (Imhof)	+/+	-	-	-/+	-/+
<i>Polyarthra vulgaris</i> Carlin	+/+	+/-	+/+	-	+/+
Подотряд Notommatina					
Семейство Trichocercidae					
<i>Trichocerca</i> (s. str.) <i>capucina</i> (Wierzejski et Zacharias)	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
<i>T.</i> (s. str.) <i>pusilla</i> (Lauterborn)	-/+	-	+/+	+/+	+/+
Семейство Notommatidae					
<i>Cephalodella gibba</i> (Ehrenberg)	+/-	-	-	-	-
Отряд Transversiramida					
Подотряд Eriphanina					
Семейство Lecanidae					
<i>Lecane</i> (<i>Monostyla</i>) <i>bullata</i> Gosse	-	-	+/-	+/+	+/+
<i>L.</i> (<i>M.</i>) <i>cornuta</i> (Müller)	-	-	-	-	-
<i>L.</i> (s. str.) <i>luna</i> (Müller)	-/+	+/-	-/+	-	+/+
<i>L.</i> (<i>M.</i>) <i>lunaris</i> (Ehrenberg)	-	-	+/-	-	-
Подотряд Brachionina					
Семейство Brachionidae					
<i>Brachionus angularis</i> Gosse	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
<i>B. quadridentatus brevispinus</i> Ehrenberg	+/-	+/-	-/+	-	-/+
<i>B. variabilis</i> Hempel	-	-	-/+	-	-
<i>Keratella cochlearis</i> (Gosse)	-	+/+	-	+/-	+/+
Семейство Euchlanidae					
<i>Euchlanis deflexa</i> Gosse	-/+	-	-	-	-
<i>E. dilatata</i> Ehrenberg	+/-	+/-	+/+	-	+/-
<i>E. lucksiana</i> Hauer	+/+	-	+/-	-	+/-
<i>E. meneta</i> Myers	+/-	-	+/+	-	-/+
Подотряд Mytilinina					
Семейство Trichotriidae					
<i>Trichotria pocillum</i> Müller	-	-	-	-	-/+
Семейство Mytilinidae					
<i>Mytilina ventralis</i> Ehrenberg	-	-	+/-	-	-/+

Таксон	Станции				
	1	2	3	4	5
Отряд Saltiramida					
Семейство Asplanchnidae					
<i>Asplanchna herricki</i> Guerne	–	–	+/-	+/+	+/+
<i>A. priodonta</i> Gosse	–	–	-/+	-/+	-/+
Надотряд Gnesiotrocha					
Отряд Protoramida					
Подотряд Flosculariina					
Семейство Filiniidae					
<i>Filinia longiseta</i> (Ehrenberg)	+/+	+/-	+/+	+/+	+/+
Семейство Testudinellidae					
<i>Testudinella patina</i> (Herm.)	–	–	-/+	+/-	+/+
Семейство Floscalariidae					
<i>Lacinularia ismailoviensis</i> Poggenpol	–	–	-/+	–	-/+
ТИП ARTHROPODA					
Класс Crustacea					
Отряд Copepoda					
Подотряд Calaniformes					
Семейство Diaptomidae					
<i>Eudiaptomus graciloides</i> Lilljeborg	–	+/+	+/+	+/+	+/+
<i>E. coeruleus</i> Fischer	–	–	+/+	+/+	+/+
<i>Acanthodiaptomus denticornis</i> Wierzejski	–	+/-	–	–	–
Подотряд Cyclopiformes					
Семейство Cyclopidae					
<i>Eucyclops macruroides</i> (Lilljeborg)	-/+	–	–	–	–
<i>E. serrulatus</i> (Fischer)	+/-	+/+	-/+	–	+/+
<i>Cyclops strenuus</i> (Fischer)	–	+/+	–	–	–
<i>C. vicinus</i> Uljanin	–	+/-	–	–	–
<i>Thermocyclops crassus</i> (Fischer)	–	–	–	-/+	–
<i>Mesocyclops leuckarti</i> (Claus)	-/+	+/+	–	-/+	–
Надотряд Cladocera					
Отряд Stenopoda					
Семейство Sididae					
<i>Diaphanosoma brachyurum</i> Lievin	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
Отряд Аномопода					
Семейство Daphniidae					
<i>Ceriodaphnia dubia</i> Richard	–	+/+	+/+	+/-	+/+
<i>C. reticulata</i> (Jurine)	-/+	-/+	-/+	-/+	-/+
<i>C. pulchella</i> Sars	+/+	+/+	–	–	–

Brachionus angularis, в центральной – *B. angularis*, копепоиды Cyclopoida и *Diaphanosoma brachyurum*. По биомассе массового развития в 2010 г. в прибрежье достигали *Bipalpus hudsoni*, науплиусы и копепоиды Cyclopoida, *Ceriodaphnia pulchella*, в центре – науплиусы и копепоиды Cyclopoida и *Diaphanosoma brachyurum*, в 2011 г. в прибрежье доминировали *Brachionus angularis*, копепоиды Cyclopoida и *Diaphanosoma brachyurum*, в центре – копепоиды Cyclopoida и *Diaphanosoma brachyurum*. Следовательно, среди доминирующих видов в 2011 г. появилась коловратка *Brachionus angularis* – вид-индикатор высокотрофных и α-мезосапробных вод.

В литоральной зоне Дургунского водохранилища в 2011 г. по сравнению с данными, полученными в 2010 г., численность и биомасса зоопланктона снижались (в 1,4 и 1,8 раза) (рис. 2 а, з), незначительно возрастала доля Rotifera и Cladocera в общей численности и биомассе сообщества (соответственно, в 1,2 и 1,1 раза, в 2,1 и 1,1 раза) (рис. 2 б, д). Не зарегистрировано изменений состава доминирующих видов – в оба года по численности массового развития достигали ювенильные Cyclopoida и *Trichocerca* (s. str.) sarusina, по биомассе – науплиусы и копепоиды Cyclopoida, *Ceriodaphnia pulchella*, *Diaphanosoma brachyurum* и *Chydorus sphaericus*. Такая ситуация может быть связана с тем, что литоральная зона водохранилища очень слабо выражена, в большей степени она расположена над затопленными скальными породами, и запасы разлагающегося органического вещества в 2011 г. были полностью использованы, благодаря чему количественные показатели сообщества снижались. Об этом свидетельствует и сравнение с зоопланктоном литоральной зоны «материнского» водоема (оз. Хар-Ус). В 2010 г. численность и биомасса зоопланктона в прибрежье водохранилища были выше, чем в Хар-Ус-нур

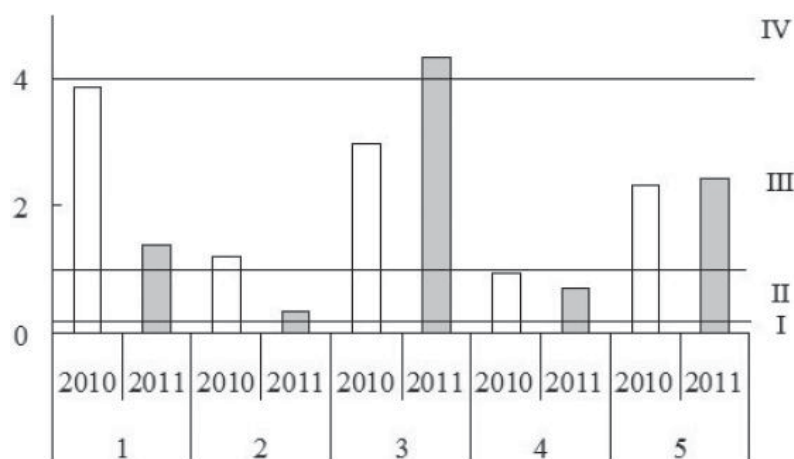


Таблица 2 (Окончание)

Список видов зоопланктона исследованных водных объектов в 2010/2011 гг.

Таксон	Станции				
	1	2	3	4	5
<i>Daphnia (D.) galeata</i> G.O. Sars	-/+	+/+	-	+/+	-
<i>D. (D.) hyalina</i> Leydig.	-/+	+/+	-	+/+	-
<i>D. (D.) galeata</i> × <i>D. (D.) hyalina</i>	-/+	+/+	-	+/+	-
Семейство Bosminidae					
<i>Bosmina (Bosmina)</i> <i>longirostris</i> (O.F. Müller)	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
Семейство Chydoridae					
Подсемейство Aloninae					
<i>Acroperus harpae</i> (Baird)	-	-	-/+	-	+/+
<i>Alona quadrangularis</i> (Müller)	+/-	+/-	+/-	+/+	+/+
<i>A. rectangula</i> Sars	-	-	+/+	+/+	+/+
<i>Graptoleberis testudinaria</i> (Fischer)	-	-	-	-	-/+
Подсемейство Chydorinae					
<i>Alonella nana</i> (Baird)	-	-	-/+	-	+/-
<i>Chydorus sphaericus</i> (O.F. Müller)	+/-	+/-	+/+	+/+	+/+
<i>Pleuroxus aduncus</i> (Jurine)	-	-	-	-	-/+
<i>P. laevis</i> Sars	-	-	-/+	-	-
<i>P. trigonellus</i> (O.F. Müller)	-	-	-	-	-/+
Отряд Harplopoda					
Семейство Leptodoridae					
<i>Leptodora kindtii</i> (Focke)	-	+/+	-	+/-	+/-
Число видов: Rotifera	10/9	8/3	12/13	8/8	12/17
Copepoda	S	6/4	2/3	2/4	3/3
Cladocera	5/7	7/9	6/9	10/9	9/11
Всего зоопланктона	16/18	21/16	20/25	20/21	24/31

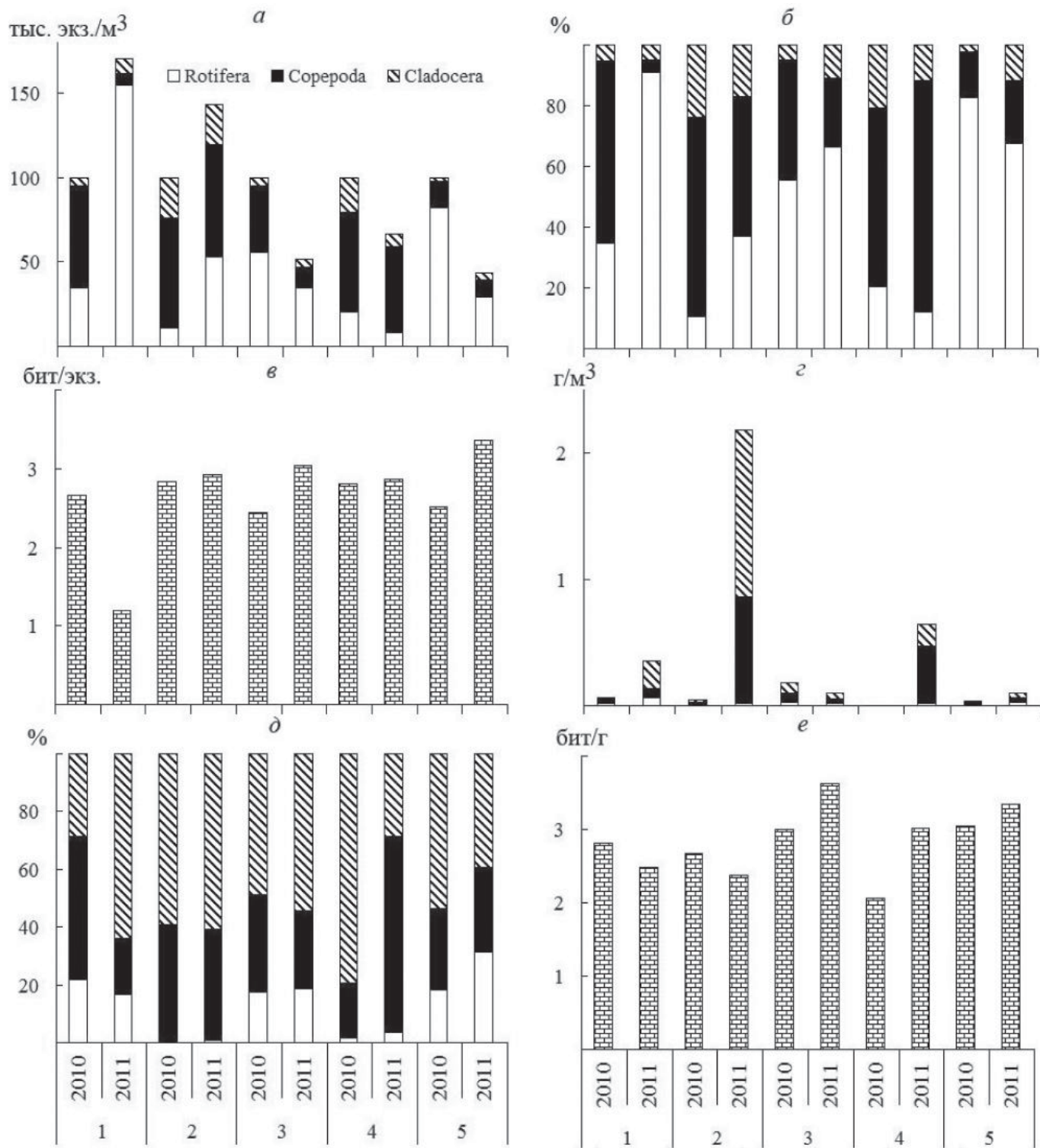
Примечание: «+» – вид обнаружен; «-» – вид не обнаружен.



(соответственно, в 3,8 и 2,7 раза), была больше доля Rotifera в общей численности и доля Cladocera в общей биомассе, т.е., проявлялись признаки сообщества, развивающегося в условиях эвтрофирования [4]. В 2011 г. численность и биомасса зоопланктона в литоральной зоне водохранилища, напротив, были меньше, чем в озере (в 3,3 и 3,5 раз), была меньше доля Rotifera в общей численности зоопланктона, больше доля Copepoda в общей численности и биомассе, выше величины индексов Шеннона-Уивера (рис. 2 в, е). В пелагиали водохранилища в 2011 г., по сравнению с данными 2010 г., значительно возросли численность (в 296 раз) и биомасса (в 670 раз) зоопланктона (рис. 2 а, з). Однако в отличие от ситуации в оз. Хар-Ус, здесь не регистрировалось увеличения относительного обилия коловраток и ветвистоусых ракообразных, а повышалась доля веслоногих ракообразных (в 1,3 раза в общей численности и в 3,6 раза в общей биомассе) (рис. 2 б, д). Несколько изменился и состав доминирующих видов: в 2010 г. по численности доминировали науплиусы и копеподиты Cyclopoida, *Diaphanosoma brachyurum* и *Ceriodaphnia dubia*, в 2011 г. – ювенильные циклопы, в 2010 г. по биомассе массового развития достигали ювенильные Cyclopoida и *Diaphanosoma brachyurum*, в 2011 г. – копеподиты Cyclopoida, *Eudiaptomus graciloides*, *Ceriodaphnia reticulata* и *Diaphanosoma brachyurum*. Все это, наряду с возрастанием величин индекса Шеннона-Уивера (рис. 2 в, е), свидетельствует о том, что увеличение температуры воды способствовало улучшению ранее бедной кормовой базы беспозвоночных в большой по объему водной массе пелагиали водохранилища.

Температурные условия, а также увеличение численности и биомассы зоопланктона в водохранилище играли роль в изменении зоопланктона в р. Чонохарайх ниже плотины. В частности, в 2011 г. увеличивалась численность и биомасса зоопланктона (соответственно, в 1,7 и в 2,5 раз) (рис. 2 а, з), возрастала доля коловраток в общей биомассе (в 1,7 раза) и ветвистоусых ракообразных в общей численности сообщества (в 4,5 раза) (рис. 2 б, з). В 2010 г. по численности в реке доминировали *Brachionus angularis*, *Testudinella patina* и науплиусы Cyclopoida, в 2011 г. – *Trichocerca* (s. str.) *capucina*, *Brachionus angularis* и науплиусы веслоногих ракообраз-

← Рис. 1. Коэффициент трофности исследованных водоемов. I – олиготрофные воды, II – мезотрофные воды, III – эвтрофные воды, IV – гипертрофные воды.



↑ **Рис. 2.** Показатели зоопланктона исследованных водных объектов: численность (тыс. экз./м³) (а), доля таксономических групп в общей численности (%) (б), индекс Шеннона-Уивера, рассчитанный по численности (бит/экз.) (в), биомасса (г/м³) (г), доля таксономических групп в общей биомассе (%) (д), индекс Шеннона-Уивера, рассчитанный по биомассе (бит/г) (е).

ных, по биомассе в 2010 г. – ювенильные *Copepoda*, *Ceriodaphnia pulchella* и *Chydorus sphaericus*, в 2011 г. – *Asplanchna priodonta*, ювенильные циклопы и *Bosmina (Bosmina) longirostris*. Таким образом, в оба периода изучения среди доминантов отмечались виды, характерные для высокотрофных вод. Необходимо отметить, что влияние водохранилища на участок реки ниже плотины фиксируется и при анализе данных, полученных на этой реке до зарегулирования. В 2007 г. в толще воды здесь было обнаружено 11 видов беспозвоночных, численность и биомасса которых составляли, соответственно, 1,1 тыс. экз./м³ и 0,003 г/м³, а среди доминантов отмечены *Lecane luna*, *Euchlanis dilatata* и науплиусы Cyclopoida.

Заключение

Увеличение температуры воды в природном водоеме вызывало изменения показателей зоопланктона, аналогичные наблюдаемым при антропогенном эвтрофировании. Зоопланктон техногенного водоема, возникшего в результате зарегулирования речного стока, в течение трех лет существования находился в стадии формирования. В литоральной зоне, лишенной до затопления почвенного и растительного покрова, уже через три года после зарегулирования наблюдалось обеднение численно-

Ключевые слова:

озеро,
водохранилище,
река,
зоопланктон,
температура воды

сти и биомассы зоопланктона даже при высокой температуре воды. Увеличение температуры воды в пелагиали водохранилища способствовало улучшению кормовой базы беспозвоночных, что вызывало повышение численности и биомассы зоопланктона за счет веслоногих ракообразных. Создание на реке зарегулированного участка и биологический сток из водохранилища способствовали изменению зоопланктона участка водотока ниже плотины в сторону увеличения разнообразия видов, их численности и биомассы.

Литература

1. Углублённый обзор политики и программ в области энергоэффективности: Монголия. Секретариат Энергетической Хартии. Boulevard de la Woluwe, 56. B-1200. Belgium: Brussels, 2011. 132 с.
2. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.
3. Мяэметс А.Х. Изменения зоопланктона // Антропогенное воздействие на малые озера. Л.: Наука, 1980. С. 54–64.
4. Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озерных экосистем разных трофических типов. С.-Пб.: Наука. 1996. 189 с.

A.V. Krylov, B. Mendsaikhen

INTERANNUAL CHANGES OF ZOOPLANKTON IN THE LAKE KHAR-US, THE DURGUNSKOE RESERVOIR AND THE CHONOHARAYH RIVER, MONGOLIA

Zooplankton characteristics in different types of water systems of West Mongolia were described during temperature changes of water.

Key words: lake, reservoir, river, zooplankton, water temperature

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Синтезированы сорбенты на основе хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот (пиколиновая, никотиновая, изоникотиновая) и полиаминов (полиэтиленимин, полиэтиленполиамин). Исследованы физико-химические и сорбционные свойства ионитов. Полученные полиэлектролиты могут быть использованы для сорбции ионов переходных металлов, а также в реакциях окисления-восстановления



Введение

Ионообменные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие полимеры являются неотъемлемой частью современных передовых технологий водоподготовки, очистки промышленных сточных вод, комплексной переработки минерального сырья.

К наиболее эффективным в решении таких важных задач, как очистка питьевой и сточных вод, атмосферного воздуха от вредных выбросов промышленных предприятий, внутренней среды человека следует отнести полимеры, содержащие в своем составе ионогенные и окислительно-восстановительные группы [1, 2].

Окислительно-восстановительные полимеры традиционно получают методами полимеризации, поликонденсации соответствующих мономеров, а также химической модификацией известных макромолекул соединениями, содержащими окислительно-восстановительные группы. Однако процесс многостадийный и, следовательно, экологически не выгоден, а ассортимент мономеров, пригодных для их получения, ограничен. В связи с этим актуальным является поиск и использование новых реакционноспособных и доступных исходных реагентов для получения редоксполимеров.

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

Б.Е. Бегенова,
доктор химических
наук, профессор
кафедры
органической химии
и химии ВМС,
Северо-
Казахстанский
государственный
университет
им. М. Козыбаева

Материалы и методы исследования

Для получения ионитов на основе полиэтиленполиамина (ПЭПА) и хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты к 15,15 г (0,057 М) ПЭПА, нагретого до 60 °С, добавляли при интенсивном перемешивании 15,15 г (0,11 М) хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты в течение 0,25 ч, образовавшийся гель отверждали при 100 °С в течение 10 ч [3]. Содержание азота в ионите составляет 10,4 %, статическая обменная емкость по 0,1 н раствору HCl (COE_{HCl}) 7,3 мг-экв/г, удельный объем ($V_{уд.}$) ионита в набухшем состоянии 6,2 мл/г.

Для получения ионитов на основе полиэтиленимина (ПЭИ) и хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты к 23,2 г ($2,3 \cdot 10^{-3}$ М) ПЭИ, нагретого до 60 °С, добавляли порциями при интенсивном перемешивании 11,6 г (0,082 М) хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты в течение 0,25 ч [3]. Образовавшийся гель отверждали 5 ч при 100 °С.

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

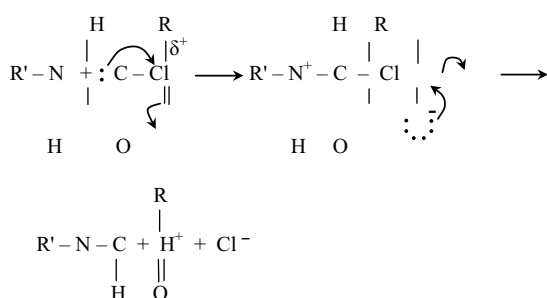
Содержание азота в ионите составляет 22,61 %, $\text{СОЕ}_{\text{HCl}} = 14,0$ мг-экв/г, $V_{\text{уд.}} = 6,5$ мл/г. Хлорангидриды пиридинкарбоновых кислот синтезировали по методике [4]. Определены температуры плавления полученных хлорангидридов пиколиновой (102°C), изоникотиновой (125°C), никотиновой (155°C) кислот, сняты ИК-спектры и хроматограммы, подтверждающие образование галогенангидрида. В спектрах галогенангидридов в сравнении с исходными кислотами наблюдается смещение валентных колебаний карбонильной группы (1720 см^{-1}) в область 1732 см^{-1} , появляется полоса при 800 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{C} - \text{Cl}$.

Результаты и их обсуждение

Учитывая повышенную активность галогенангидридов в реакциях ацилирования и уникальные свойства пиридинсодержащих сорбентов: высокая термическая, химическая и радиационная устойчивость, способность к комплексообразованию и реакциям окисления-восстановления [5-7], нами разработан способ получения ионитов на основе полиаминов (ПЭИ, ПЭПА) и хлорангидридов пиколиновой (ХПК), никотиновой (ХНК), изоникотиновой (ХИК) кислот.

Процесс синтеза полимеров на основе галогенангидридов пиридинкарбоновых кислот и полиаминов прост, осуществляется в мягких условиях при 60°C в течение 0,25 ч с последующим отверждением геля при 100°C в течение 5 ч для ПЭИ, 10 ч – ПЭПА.

Хлорангидриды – наиболее реакционноспособные производные карбоновых кислот. Их взаимодействие с полиаминами представляет собой реакцию нуклеофильного замещения, протекающую по бимолекулярному ($\text{S}_{\text{N}}2$) механизму [8]:



Чрезвычайная подвижность галогена обусловлена доступностью сильнополяризованного углеродного атома карбонильной группы для нуклеофильной атаки аминогрупп, поэтому реакции ацилирования галогенангидридами протекают значительно быстрее, чем соответствующие реакции нук-

Т.К. Чалов,
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

Т.В. Ковригина,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

Н.В. Остафейчук,
магистр химии, старший преподаватель кафедры органической химии и химии ВМС, Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева

Таблица 1

Физико-химические характеристики ионитов

Иониты на основе (массовое соотношение реагентов)	СОЕ_{HCl} , мг-экв/г	$V_{\text{уд.}}$, мл/г	Массовая доля азота, %
ХПК:ПЭИ 1:2	14,0	6,5	22,6
ХПК:ПЭИ 1:1	11,5	5,7	17,5
ХПК:ПЭПА 1:1	9,8	6,0	13,7
ХНК:ПЭПА 1:1	7,3	6,2	10,4
ХИК:ПЭПА 1:1	9,0	5,5	13,2

леофильного замещения алкилгалогенидов. Исследование влияния природы и соотношения исходных реагентов (табл. 1) показало, что наиболее эффективным аминирующим реагентом является ПЭИ, отличающийся содержанием активных групп. Из кислот предпочтение следует отдать пиколиновой (α -пиридинкарбоновой) кислоте, что обусловлено, по-видимому, большим влиянием эффекта сопряжения с пиридиновым азотом карбонильной группы в α -положении. Оптимальное массовое соотношение реагентов при аминировании галогенангидридов с использованием ПЭПА составляет 1:1, ПЭИ – 1:2 (табл. 1).

Концентрацию функциональных групп (СОЕ , мг-экв/г) в синтезированных полимерах определяли химическим методом в статических условиях и методом потенциометрического титрования (рис. 1, 2) [9].

В спектрах полученных ионитов (рис. 3, 4) имеются характеристические частоты (см^{-1}) валентных колебаний $\text{C} - \text{N}$ (1047, 1087,

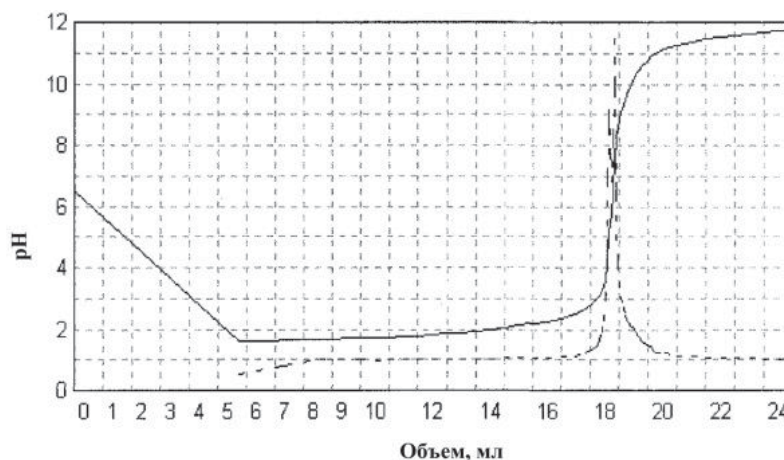


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ионита на основе хлорангидрида пиколиновой кислоты и полиэтиленимида (ХПК-ПЭИ).

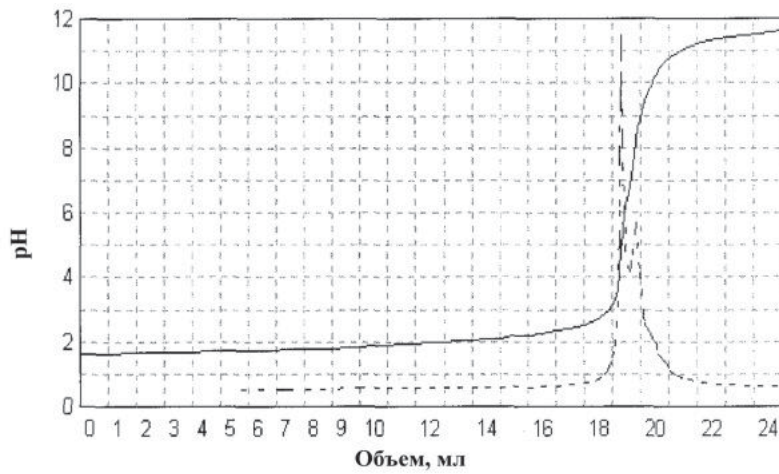


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования ионита на основе хлорангидрида пиколиновой кислоты и полиэтиленполи-амина (ХПК-ПЭПА).

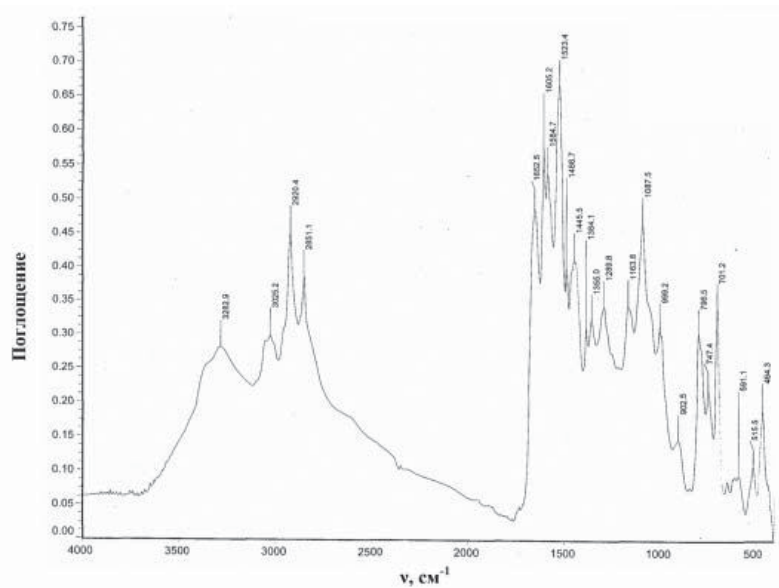


Рис. 3. ИК-спектр ионита на основе ХПК-ПЭПА.

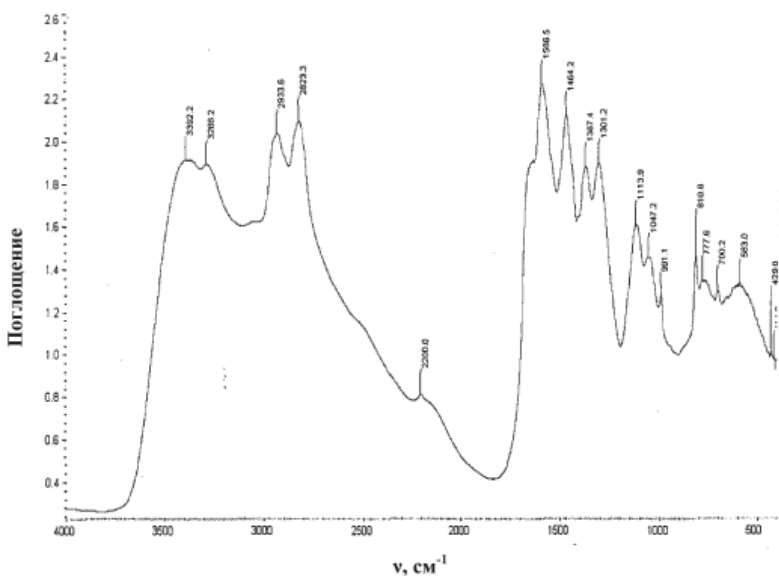
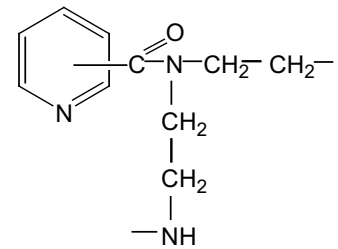


Рис. 4. ИК-спектр ионита на основе ХПК-ПЭИ.

1380), деформационных (1487, 1580, 1652) и валентных (3288, 3392) колебаний N-H связей аминогрупп. Присутствие пиридинового кольца в структуре полимера подтверждено наличием характерных полос при 1605, 1523, 1460, 902, 3025. В спектрах полимеров присутствуют также частоты валентных (2851, 2920, 2934) и деформационных (1445) колебаний CH_2 -групп.

На основании химических и спектральных анализов структуру синтезированных полимеров можно представить следующим образом:



Для прогнозирования применимости сорбентов в той или иной области изучены их сорбционные свойства [10], при этом равновесную концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 2).

Сорбционная способность полученных полимеров обусловлена наличием в их структуре электронодонорных атомов азота и возможностью координационного взаимодействия с катионами металлов, имеющих вакантные орбитали. Сорбционная емкость по ионам металлов (табл. 2) с возрастанием их радиуса понижается (ионные радиусы меди, кобальта, кадмия 0,070; 0,082; 0,103 нм, соответственно).

К стратегически важным металлам, применяемым в черной металлургии, относится ванадий. Однако собственные руды ванадия редки, он присутствует в виде следов во многих рудах [11]. Отсюда актуальна проблема комплексного использования сырья, содержащего ванадий в качестве сопутствующего компонента, повышения эффективности технологии его извлечения. Успешное извлечение ванадия из промышленных растворов возможно при сочетании экстракционных методов с ионообменными [12, 13]. Сорбция ионов ванадия на анионитах происходит вследствие ионного обмена и комплексообразования с координационно-активными группами полимера. Большинство ионообменников в координационно-активной форме имеет максимальное сродство к ионам водорода, поэтому исследовали влияние концентрации ионов водорода в растворе на их сорбционную емкость по ионам ванадия (табл. 3).

Оптимальным значением pH для сорбции ионов ванадия пиридинсодержащими сорбентами является 2 (СЕ 1500 мг/г, табл. 3). Вероятно, повышение сорбционной емкости по ионам переходных металлов с уменьшением pH обусловлено значительным увеличением степени набухания ионитов, а также полимеризацией метаванадат-иона и сорбцией декаванадат-иона $V_{10}O_{28}^{6-}$ [13]. Дальнейшее уменьшение pH приводит к снижению сорбционной емкости ионитов, так как определяющим фактором становится концентрация координационно-активных ионогенных групп. Следовательно, сорбционная емкость полимера зависит от содержания протонированных ионогенных групп, степени его набухания и ионного состояния металла в растворе.

Полученные полиэлектролиты могут найти применение в очистке промышленных сточных вод, в гидрометаллургии для сорбции и разделения ионов металлов. Наличие в структуре ароматических и гетероциклических пиридиновых ядер обуславливает их высокую стойкость [14], что обеспечивает возможность эффективного использования данных сорбентов в агрессивных средах. Преимуществом ионитов на основе хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот и полиаминов является возможность их использования не только в реакциях ионного обмена, комплексообразования, но и в процессах окисления-восстановления (пиридин-гидропиридин) из-за присутствия в их структуре свободного пиридинового азота с высокой нуклеофильной способностью неподеленной электронной пары.

Таким образом, использование реакционно-способных промышленно доступных исходных соединений позволило получить сорбенты с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Таблица 2

Сорбционные характеристики ионитов

Иониты на основе	Сорбционная емкость, мг-экв/г (1), мг/г (2)					
	Cu ²⁺		Co ²⁺		Cd ²⁺	
	1	2	1	2	1	2
ХПК:ПЭИ	6,38	204,2	5,30	156,4	3,98	222,9
ХНК:ПЭПА	3,36	107,5	2,68	79,1	2,0	112,0
ХИК:ПЭПА	4,20	134,4	3,50	103,3	2,50	140,0

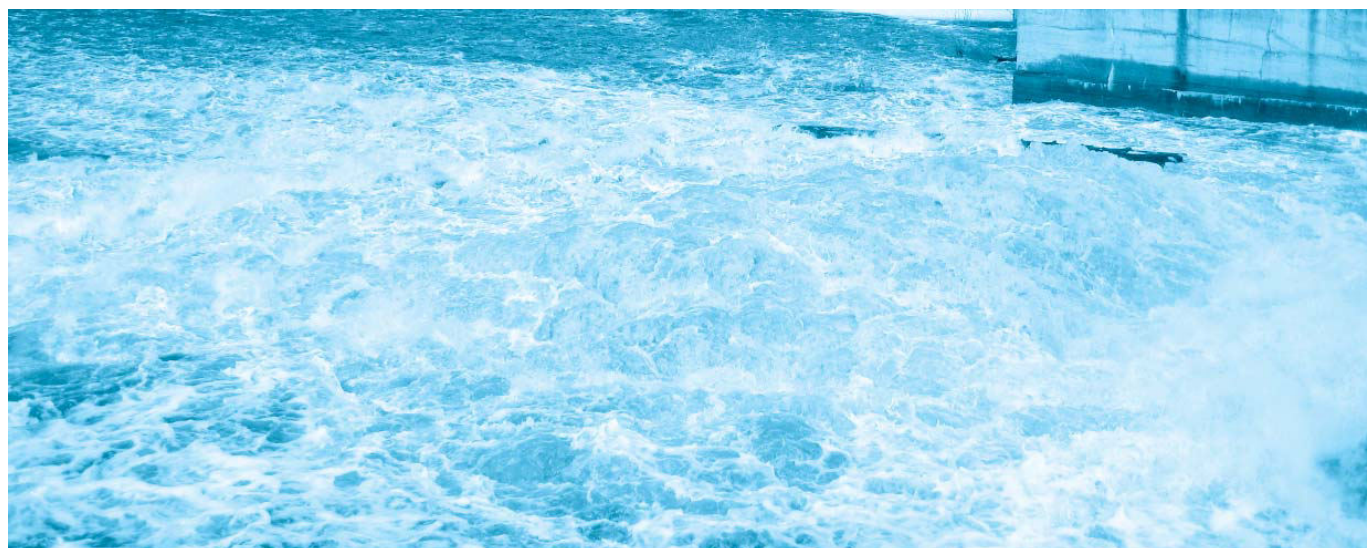
Таблица 3

Сорбционная способность ионита на основе хлорангидрида пикколиновой кислоты и ПЭИ по ванадию

pH исходных растворов	Сорбционная емкость, мг/г	pH исходных растворов	Сорбционная емкость, мг/г
1,0	1027,0	2,9	1343,4
1,5	1398,8	3,9	1011,5
2,0	1500,0	5,7	700,4

Литература

1. Ергожин Е.Е. Окислительно-восстановительные ионообменники / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова. Алматы: РИО ВАК РК, 2000. 224 с.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
3. Предпат. 16433 РК / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Бегенова Б.Е., Сартбаева К.М. Ионит на основе пиридинкарбоновых кислот и полиаминов. Заявка №2004/0239.1. Опубликовано 15.11.05. Бюл. № 11. Приоритет 24.02.2004.
4. Сартбаева К.М. / Сорбенты на основе хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот



К.М. Сартбаева, Б.Е. Бегенова, Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова, Л.М. Тугельбаева // Тез. докл. VII Межд. специализированной выставки и конф. «Акватерра-2004». Санкт-Петербург, 2004. С. 113-115.

5. Шаталов В.В. Иониты на основе мономеров винилпиридина. Свойства, применение, перспективы / В.В. Шаталов, Т.П. Харина, Н.В. Балановский, В.А. Пеганов // Хим. технология. 2000. № 7. С.18-23.

6. Chevallier P. Synthesis of poly(amide-ester)s from 2,6-pyridine dicarboxylic acid and ethanolamine derivatives – investigation of the polymer sorption behavior towards heavy metal ions / P. Chevallier, J.-C. Soutif, J.-C. Brosse, M. Grote // React. and Funct. Polym. 1999. V. 42, № 2. P. 129-146.

7. Hariharan R. Synthesis and characterization of polyimides containing pyridine moiety / R. Hariharan, S. Bhuvana, M. Anitha Malbi, M. Sarojadevi // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93, № 4. P. 1846-1853.

8. Петров А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. М.: Высшая школа, 1973. 623 с.

Ключевые слова:

пиридинкарбоновая кислота,
галогенангидрид,
полиамин,
полиэлектролит,
сорбция

9. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. М.: Химия, 1980. 336 с.

10. Begenova V.E. Ion exchange sorbents on the basis of heterocyclic compounds / V.E. Begenova, E.E. Ergozhin, V.A. Mukhitdinova // 8 th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, 2008. P. 66.

11. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. М.: Металлургия, 1973. 608 с.

12. Бухтиаров В.Е. Ионообменные методы в анализе металлов и сплавов / В.Е. Бухтиаров. М.: Металлургия, 1982. С. 95-97.

13. Птицын А.Н. Ионообменная сорбция ванадия из растворов на ионитах / А.Н. Птицын, В.Л. Золотавин, Л.Е. Малетина // Химия и технология ванадиевых соединений. Пермь: Кн. изд-во, 1974. С. 167-171.

14. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. М.: Мир, 2004. 728 с.



E.E. Ergozhin, V.E. Begenova, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina, N.V. Ostafeichuk

NITROGEN-CONTAINING SORBENTS USING FOR WASTE WATER PURIFICATION

Sorbents based on acid chlorides of pyridinecarboxylic (picolinic, nicotinic, isonicotinic) acids and polyamines (polyethyleneimine, polyethylenepolyamines) were synthesized. Their physical-chemical and sorption properties were studying. The synthesized polyelectrolytes can potentially be used for sorption of transition-metal ions and in redox reactions.

Key words: pyridinecarboxylic acid, halogenanhydride, polyamine, polyelectrolyte, sorption.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ глины Сергиевского месторождения как сорбента ионов тяжелых металлов **ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Представлены результаты исследования нативной монтмориллонит-гидрослюдистой глины киевской свиты, отобранной на территории Губкинского района Белгородской области. Определен химический и минералогический состав глины. Установлено, что содержание основного сорбционно-активного минерала – монтмориллонита в исследуемой глине составляет 47-52 масс. %.

Введение

В настоящее время со всей остротой встала проблема загрязнения воды, поэтому вопросы усовершенствования технологии ее очистки весьма актуальны. Для очистки воды все большее применение находят неуглеродные сорбенты природного происхождения. Использование таких сорбентов обусловлено их доступностью, экономической целесообразностью, достаточно высокой сорбционной емкостью, избирательностью и катионообменными свойствами некоторых из них. Они позволяют эффективно производить очистку воды от различных загрязнителей (тяжелых металлов, органических веществ, радионуклидов и др. поллютантов). Сорбция обычно используется на последней стадии, для тонкой очистки воды.

Многие исследователи обращаются к проблеме очистки воды с использованием местного минерального сырья. Экологически безопасными сорбционно-активными природными материалами являются монтмориллонитовые (бентонитовые) глины и многие цеолиты.

Для улучшения адсорбционных характеристик глины используют различные методы ее модифицирования – кислотную либо термическую обработку, а также активацию микроволновым излучением и воздействие электромагнитных полей.

А.И. Везенцев*,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии, ФГАОУ ВПО Белгородский национальный исследовательский университет

Е.В. Добродомова,
аспирант, ФГАОУ ВПО Белгородский национальный исследовательский университет

Л.Ф. Перистая,
доцент кафедры общей химии, ФГАОУ ВПО Белгородский национальный исследовательский университет

Работа [1] посвящена использованию бентонитовой глины и цеолита, их модифицированию унитиолом с целью увеличения адсорбционной способности к ионам никеля (II), кадмия (II) и цинка (II).

В работе [2] показано, что при модифицировании каолинит-монтмориллонитовой глины Троицкого месторождения и каолинит-гидрослюдистой глины Малоархангельского месторождения Белгородской области величина предельной адсорбции для бихромат-ионов и ионов никеля возрастает.

Ряд работ посвящен ионному обмену как одному из эффективных способов модифицирования монтмориллонитовых глин [3-5]. В частности, исследовалась кинетика обмена иона водорода в алюмосиликатной матрице на ион магния [3]. Показано, что адсорбция уксусной кислоты на щелочно-активированном монтмориллоните превышает адсорбцию на природном монтмориллоните [4].

Проводятся работы по получению углеминеральных сорбентов, получаемых на основе торфа и природных алюмосиликатов [6], а также на основе шунгитовых пород [7]. Авторы указывают на перспективность их использования в экологических целях. В частности, в последней работе говорится об очистке почвы от ракетного топлива и продуктов его распада.

В опубликованной литературе есть сведения о влиянии магнитного поля на адсорбцию полярных молекул органических веществ (ацетона, стирола, бутилацетата, формальдегида) такими природными минеральными сорбентами как палыгорскит, монтмориллонит и цеолит – клиноптилолит [5].

Клиноптилолит содержащие туфы способны поглощать ионы Cs^+ и Sr^{2+} [8]. В работе [9]

* Адрес для корреспонденции: vesentsev@bsu.edu.ru

отмечается высокая селективность сорбции ионов аммония из поверхностных вод на природном и модифицированном полиэтилене клиноптилолите (при проведении опытов в динамических условиях). Авторы считают, что модифицированные цеолиты являются перспективными сорбентами для комплексной очистки поверхностных и сточных вод от загрязнений различного типа. В качестве модифицирующих агентов природных цеолитов используют водорастворимые полиамины. Модифицированный клиноптилолит используется также для сорбции ионов Sr^{2+} , Cu^{2+} [9].

Выполнен ряд работ по изучению условий сорбции глауконитом Бондарского района Тамбовской области катионов жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}), а также Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , фенола и анилина из водных растворов [10-15]. Исследования проводились как в статических условиях (периодической очистки), так и в условиях непрерывной очистки водных растворов в потоке элюанта, что является более технологичным.

В ранее опубликованной нами работе [16] приведены результаты экспериментальных исследований по определению сорбционной способности образцов глин Сергиевского месторождения Губкинского района Белгородской области при различном соотношении сорбата к сорбенту и кинетики сорбции ионов свинца (II) из водных растворов. Максимальная степень очистки вод от ионов свинца образцами К-7-05 и К-7-05-ЮЗ составила, соответственно, 90 и 92 масс. %. Наибольшая скорость сорбции ионов свинца на обоих образцах глины отмечена в первые 15 мин. В дальнейшем она уменьшается и по достижению 60 мин концентрация ионов свинца в растворе практически перестает изменяться. Сорбция достигает насыщения, устанавливается сорбционное равновесие. В этой работе приведены подробные данные о кинетике сорбции, однако в ней, как и во многих других работах, отсутствуют сведения о вещественном составе используемых глин.

Настоящая работа направлена на устранение указанного пробела, а именно на выявление вещественного состава глин, которые проявили достаточно высокие сорбционные свойства.

Глина – осадочная горная порода на основе высокодисперсных глинистых минералов с размером частиц менее 2 мкм, которая при добавлении воды переходит в пластичное состояние, а при обжиге становится камнеподобной. Глина представляет собой смесь минералов, являющихся продуктами метаморфизма гипербазитовых магматических или вулканических горных пород.

Н.А. Воловичева,
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры общей химии, ФГАОУ ВПО Белгородский национальный исследовательский университет

В.А. Перистый,
кандидат технических наук, доцент кафедры общей химии, ФГАОУ ВПО Белгородский национальный исследовательский университет

Глинистые минералы можно разделить на несколько больших групп: аллофановые, каолинитовые, монтмориллонитовые, иллитовые, вермикулитовые, хлоритовые и др. Глинистые минералы образовались как вследствие выветривания горных пород на поверхности Земли, так и в результате гидротермальных процессов, протекающих в недрах земного шара [17]. Кроме глинистых минералов в состав глин могут входить кварцевый, аркозовый или грауваковый песок, кальцит, магнезит, лимонит и др. дисперсные материалы, которые и придают окраску глинам; в частности, коричневую либо желтую окраску придает минерал лимонит, являющийся гидрооксидом железа.

Глинистые минералы используются во многих областях человеческой деятельности. Они являются основным компонентом в производстве керамических материалов. В металлургической промышленности они используются в качестве связующих материалов при производстве железорудных окатышей. Глины традиционно применяются для сорбционной очистки, осветления вин и различных соков. Сравнительно новым направлением является их использование в производстве кормовых добавок. В последние годы ведутся активные исследования по применению глинистых минералов для сорбционной очистки воды от тяжелых металлов, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, патогенных микроорганизмов.

На протяжении нескольких лет в Белгородском государственном университете проводится научно-исследовательская работа по изучению состава и сорбционных свойств нативных глин Белгородской области, а также работы по их модифицированию [18-33].

На территории Белгородской области разведано порядка 70 месторождений глин в Краснояружском, Губкинском, Алексеевском, Белгородском, Вейделевском, Валуйском, Борисовском, Шебекинском районах [34]. Ряд работ был посвящен исследованию состава и сорбционных свойств глин Шебекинского района месторождений Поляна, Купино, Протопоповка для очистки природных и производственных вод от тяжелых металлов в ионной форме (свинца, меди, железа, кадмия, стронция, хрома и других тяжелых металлов).

Малоисследованной является глина Сергиевского месторождения Губкинского района Белгородской области [32, 33]. Целью настоящей работы является определение минералогического и химического состава указанной глины.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали образцы глины Сергиевского месторождения, взятые с глубины 0,5 м (К-7-05) и 1,2 м (К-7-05 ЮЗ).

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ глины проведен на рентгеновском дифрактометре общего назначения (ДРОН-ЗМ) по методу порошка в диапазоне 2θ от 4 до 64° .

Химический состав образцов определяли двумя способами: по стандартным методикам классической аналитической химии, традиционно применяемым в геохимии при анализе минералов и горных пород, а также с помощью микрорентгенспектрального анализатора EDAX, совмещенного с растровым ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D.

Размеры частиц минералов, слагающих исследуемые глины, были определены с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D.

Содержание монтмориллонита определяли методом адсорбционного люминисцентного анализа, основанного на катионообменной адсорбции глиной органических красителей – люминофоров с образованием коагулята органоглинистого комплекса.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские порошковые дифрактограммы исследуемых глин (образцы К-7-05 и К-7-05 ЮЗ). Анализ порошковых дифрактограмм показал, что образец глины К-7-05, взятой с глубины 0,5 м, состоит из:

- ◆ монтмориллонита $Al_2(OH)_4[Si_4O_8(OH)_2] \cdot nH_2O$;
- ◆ низкотемпературного тригонального кварца SiO_2 ;
- ◆ иллита $(K,H_3O)Al_2(OH)_2[(Al,Si)_4O_{10}] \cdot nH_2O$;
- ◆ каолинита $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$.

В качестве аксессуарных (примесных) минералов зафиксированы:

- ◆ полевои шпат (кальциевый полевои шпат (анорит) $Ca [Al_2Si_2O_8]$, натриевый полевои шпат (альбит) $Na [AlSi_3O_8]$, калиевый полевои шпат (микроклин) $K[AlSi_3O_8]$);
- ◆ магнетит.

На основе рентгенофазового анализа установили, что в исследуемом образце преимущественно содержатся монтмориллонит и кварц.

Образец Сергиевской глины К-7-05 ЮЗ, взятой с большей глубины (1,2 м), состоит

из монтмориллонита, низкотемпературного тригонального кварца, иллита, каолинита.

В качестве аксессуарных минералов зафиксированы полевои шпат и магнетит.

Практически минералогический состав исследуемых глин, отобранных с глубины 1,2 м, незначительно отличается от глин, залегающих на глубине 0,5 м.

Массовая доля сорбционно-активного минерала монтмориллонита составляет: в первом образце 47 %, во втором – 52 %. В образце К-7-05 ЮЗ содержание монтмориллонита на 5 % больше, чем в образце К-7-05.

На рис. 2 представлена электронная микрофотография образца глины К-7-05. На ней

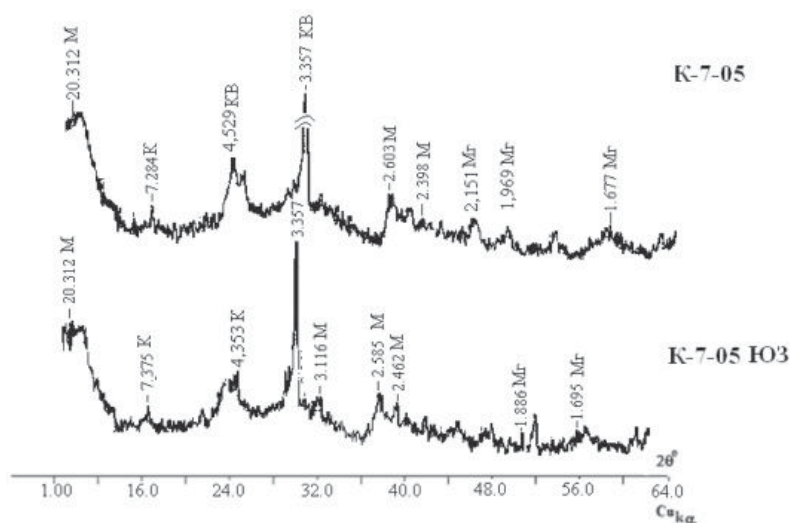


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы исследуемых глин (образцы К-7-05 и К-7-05 ЮЗ): М – монтмориллонит, КВ – низкотемпературный тригональный кварц, К – каолинит, Мг – магнетит.

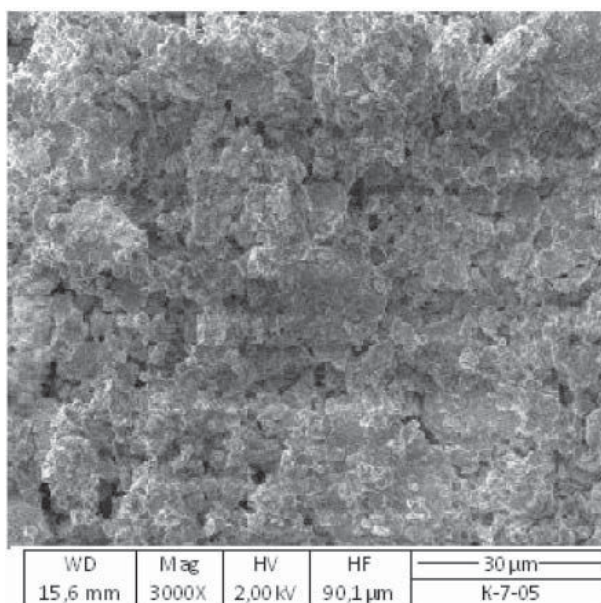


Рис. 2. Электронная микрофотография глины К-7-05.

зафиксированы как отдельные частицы, размер которых составляют от 0,6 до 6 мкм, так и агрегаты размером 9-16 мкм. Аналогичные результаты были получены нами ранее при исследовании глины месторождения Купино Шебекинского района. Для нее были характерны отдельные частицы размером от 3-5 до нескольких долей мкм и агрегаты, размер которых составлял 10-25 мкм [35].

В табл. 1 сведены результаты химических анализов глины, проведенных различными методами:

- 1) по стандартным (гостированным) методикам, традиционно применяемым в геохимии при анализе минералов и горных пород;
- 2) с помощью энергодисперсионного анализатора EDAX, совмещенного с растровым ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D. Энергодисперсионные спектры исследуемых глин приведены на рис. 3.

Анализируя энергодисперсионные спектры исходных глин установлен элементный и оксидный состав; обе глины преимущественно состоят из Si, Al, O, Fe, K, Mg, Ca и Ti. Во втором образце зафиксировано несколько большее содержание Fe и K, чем в первом.

Анализ результатов, полученных по стандартным методикам, показал, что в некоторых пробах первого образца глины содержание Al_2O_3 почти на 8 % больше, а SiO_2 на 13 % меньше, чем во втором. Первая глина характеризуется также несколько большими потерями при прокаливании (ППП). По содержанию остальных оксидов изученные глины мало отличаются друг от друга (табл. 1).

Химический состав глин, определенный энергодисперсионным методом, показал, что исследуемые образцы в целом мало отличаются друг от друга по содержанию почти всех оксидов. Обращает на себя внимание только большее содержание Fe_2O_3 во втором образце. Возможное расхождение в содержании оксидов, определяемых разными методами, можно объяснить тем, что энергодисперсионный анализ, совмещенный с электронно-микроскопическим методом,

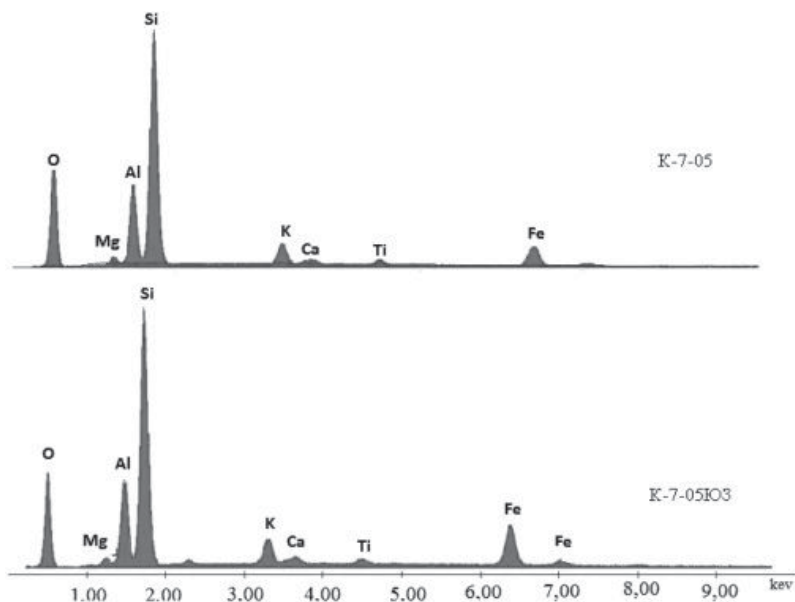


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры глин К-7 -05 и К-7-05 ЮЗ.

является локальным, следовательно, в этом случае, возможно, был произведен анализ частицы, содержащей повышенное количество железа в виде магнетита Fe_2O_3 .

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований выявлено, что высокие сорбционные свойства глин Сергиевского месторождения Белгородской области можно объяснить тем, что анализируемые глины преимущественно состоят из сорбционноактивного минерала монтмориллонита, который относится к слоистым силикатам структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой. Содержание монтмориллонита в исследуемых образцах находится в пределах от 47 до 52 масс. %. Наряду с монтмориллонитом идентифицированы такие глинистые минералы, как иллит и каолинит, зафиксирован низкотемпературный тригональный кварц. В подчиненном количестве присутствует магнетит и полевые шпаты.

Таблица 1

Химический состав глины (масс. %)

№ п/п	Образец	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	ППП	Сумма
1	К-7-05	60,35-65,88	16,95-19,54	5,74-6,92	0,91-1,51	1,76-1,97	0,85-0,86	2,35-3,53	0,23-0,29	10,53-11,30	100,00-100,26
2	К-7-05 ЮЗ	61,94-73,77	9,12-17,86	4,78-12,53	0,60-1,28	1,40-1,54	0,93-0,95	2,25-3,91	0,30-0,37	6,49-9,89	100,00-100,03

Исследуемые глины состоят (в порядке уменьшения содержания, масс. %) из оксидов кремния (IV), алюминия, железа (III), калия, магния, титана (IV), кальция, натрия. Размер частиц исследованной глины составляет от 0,6 до 6 мкм, встречаются агрегаты из частиц указанных размеров.

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

Литература

1. Панова Е.Н. Модификация природных сорбентов унитиолом с целью улучшение адсорбционных свойств / Е.Н. Панова, Е.Х. Абланова, О.А. Волкова, С.П. Биназарова // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. С.136-140.
2. Смоленская Л.М. Сорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л.М. Смоленская, Латыпова М.М., Василенко М.И., Старостина И.В., Пендюрин Е.А. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. С.162-166.
3. Бондаренко А.В. Использование теорий поверхностных комплексов для описания катионзамещения в процессе модифицирования монтмориллонита / Читечян С.С., Бельчинская Л.И. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. С.41-44.
4. Новикова Л.А. Адсорбционные свойства монтмориллонита и углеродных сорбентов в растворах уксусной кислоты / Бельчинская Л.И. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с между-

Ключевые слова:

глина,
монтмориллонит,
сорбция,
ионы свинца,
очистка воды

нар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. С.47-50.

5. Ходосова Н.А. Адсорбционные процессы в системе органические поллютанты – алюмосиликаты при воздействии импульсного магнитного поля / Бельчинская Л.И. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. С.142-146.

6. Сынков А.В. Структура углеминеральных сорбентов, полученных на основе торфа и алюмосиликата, активированных диоксидом углерода / Глазунова И.В., Филоненко Ю.Я., Филоненко В.Ю., Петухова Г.А. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. С.109-111.

7. Кайайдарова А.К. Использование модифицированных углерод-минеральных сорбентов в процессе ремедиации почв, подверженных влиянию ракетно-космической деятельности / Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. С.158-161.

8. Никишина В.А. Геохимические барьеры на основе клиноптилолитсодержащих туфов для решения экологических задач / В.А. Никишина, И.Б. Серова, Э.М. Кац, Н.А. Тихонов, М.Г. Толмачев, П.Г. Новгородов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 6. С. 949-959.

9. Кац Э.М. Сорбция ионов аммония из поверхностной воды на клиноптилолите, модифицированном полиэтиленгликолем // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 194-201.

10. Вигдорович В.И. Извлечение ионов меди(II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко, А.И. Акулов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 6. С. 930-937.

11. Вигдорович В.И. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко, А.И. Акулов, Ф.А. Румянцев // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 1. С. 121-126.

12. Вигдорович В.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.И. Акулов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 6. С. 380-386.



13. Цыганкова Л.Е. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области / Вигдорович В.И., Николенко Д.В., Акулов А.И. //Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В.И. Вернадского». Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 2010. С.338.

14. Вигдорович В.И. Влияние pH на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.И. Акулов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып.2. С. 256-263.

15. Вигдорович В.И. Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов / В.И. Вигдорович, Е.П. Богданова, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 6. С. 913-921.

16. Везенцев А.И. Определение кинетических зависимостей сорбции ионов меди и свинца породами Белгородской области / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская-Перистая, Н.А. Сиднина, Е.В. Добродомова, Е.С. Зеленцова // Научные ведомости БелГУ. 2007. № 5 (36). С. 105-109.

17. Гримм Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 511с.

18. Везенцев А.И. Разработка эффективных сорбентов на основе минерального сырья Белгородской области / Трубицын М.А., Романщак А.А., Илющенко В.П. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – С.29-33.

19. Везенцев А.И. Сорбция ионов железа(III), меди(II) и свинца(II) обогащенными и модифицированными гидроалюмосиликатами / Баранникова Е.В. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. С.33-37.

20. Голдовская-Перистая Л.Ф. Исследование способности купинской и протопоповской глин сорбировать тяжелые металлы (медь и свинец) из водных растворов / Везенцев А.И., Гончаренко С.А., Прудников Д.Н. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. С.46-49.

21. Везенцев А.И. Минералогические характеристики сорбционно активной глины месторождения «Поляна» / Романщак А.А., Илющенко В.П., Сиднина Н.А., Габрук Н.Г. // Сб.



мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. С.41-44.

22. Везенцев А.И. Получение железистой формы сорбционно активного слоистого силиката структурного типа 2:1 / Трубицын М.А., Кормош (Баранникова) Е.В. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. С.48-52.

23. Голдовская-Перистая Л.Ф. Сорбция стронция веществами различной химической природы / Везенцев А.И., Сиднина Н.А. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. С.65 -69.

24. Фурда Л.В. Влияние кислотной обработки на сорбционные свойства монтмориллоновой глины / Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. С.244 -247.

25. Везенцев А.И. Сорбция ионов тяжелых металлов нативными, обогащенными и модифицированными формами монтмориллоновых глин / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская, Е.В. Кормош (Баранникова), Н.А. Сиднина, Е.В. Добродомова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 4. С. 1327-1330.

26. Везенцев А.И. Эколого-технологические аспекты использования глин Шебекинского района Белгородской области / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская, М.А. Трубицын, А.Н. Петин, Е.В. Баранникова, Н.А. Сиднина, Е.В. Добродомова // Проблемы региональной экологии. 2006. № 5. С. 72-75.

27. Везенцев А.И. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтморилло-

нит содержащих глин / А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 4. С. 639-643.

28. Везенцев А.И. Кинетические зависимости сорбции ионов Cu(II) нативными и модифицированными формами монтмориллонитовых глин / Воловичева Н.А., Королькова С.В. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. С.76-79.

29. Везенцев А.И. Сравнительная оценка способности нативных монтмориллонитовых глин Белгородской области и угля сорбировать ионы свинца / Голдовская-Перистая Л.Ф., Трубицын М.А., Кормош Е.В. // Сб. мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. С.84-87.

30. Воловичева Н.А. Сравнительная оценка способности нативных глин Белгородской области сорбировать ионы железа (III) из водных растворов / Везенцев А.И., Голдовская-Перистая Л.Ф. // Сб. мат. Всерос. науч. с элементами научной школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных ионообменных процессах». Белгород: Изд-во БелГУ, 2010. С.37-40.

31. Королькова С.В. Сорбционные свойства природной и модифицированных монтмо-

риллонит содержащих глин по отношению к ионам хрома (III) и хрома (VI) / Везенцев А.И. // Сб. мат. Всерос. науч. с элементами научной школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных ионообменных процессах». Белгород: Изд-во БелГУ, 2010. С.85-88.

32. Везенцев А.И. Сорбционно-активные породы Белгородской области / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын, А.А. Романшак // Горный журнал. 2004. № 1. С. 51-52.

33. Воловичева Н.А. Оценка перспективности применения природных монтмориллонит содержащих глин Белгородской области в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов / Н.А. Воловичева, А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.Ф. Пономарева // Вода: химия и экология. 2011. № 11. С. 60-66.

34. Петин А.Н. Экология Белгородской области / А.Н. Петин, Л.Л. Новых, В.И. Петина, Е.Г. Глазунов. М.: Изд-во МГУ. 2002. 288 с.

35. Голдовская-Перистая Л.Ф. Изотерма сорбции ионов стронция монтмориллонит-гидрослюдистыми глинами / Л.Ф. Голдовская-Перистая, Н.А. Воловичева, А.И. Везенцев, В.А. Перистый // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011.Т. 11. Вып. 2. С. 165-171.



A.I. Vezencev, E.V. Dobrodomova, L.F. Peristaya, N.A. Volovicheva, V.A. Peristyj

MINERALOGICAL COMPOSITION OF CLAYS OF SERGIEVSKOE DEPOSIT AS SORBENTS OF HEAVY METAL IONS FROM WATER SOLUTIONS

The results of the research of native montmorillonite hydromicaceous clays of Kiev assise selected on the territory of the Gubkin district of the Belgorod region are represented. Chemical and mineralogical composition of the clays is specified. Mass content of the main sorption active mineral – montmorillonite in the covered clays is determined to be 47-52 %.

Key words: clay, montmorillonite, sorption, lead ions, water purification.



Ионохроматографический АНАЛИЗ АНИОННОГО СОСТАВА и обобщенные показатели талых вод как средство контроля экологической ситуации **В УСЛОВИЯХ МЕГАПОЛИСА**

Для оценки загрязнения снеготалых вод аэрозолями атмосферных осадков промышленных и лесопарковых зон мегаполиса предлагается использовать ионную хроматографию анионов с высокой разрешающей способностью и низкими пределами обнаружения, а также обобщенные характеристики талых вод (удельная электропроводность, величина pH, карбонатная щелочность).

Введение

В настоящее время спектр загрязняющих компонентов в атмосфере городов очень велик [1-3]. В Нижегородском регионе, включающем город и область с населением более одного миллиона человек, инфраструктура и состояние производственной базы оказывает достаточно сильное негативное влияние на воздушный бассейн [4]. Химический состав снеготалых вод, включающий как естественные, так и загрязняющие компоненты, может быть использован как индикатор качества воздушной среды [5-10]. Максимально негативное воздействие на живые организмы и биоту оказывают подвижные формы кислотообразующих элементов, хорошо растворимые в воде. Ионная хроматография является широко распространенным методом анализа объектов окружающей среды, включая различные типы вод [11-15]. К ионным неорганическим компонентам атмосферных осадков относятся токсичные фторид-, бромид-, нитрат- и нитрит-ионы. Солевой фон обусловлен, главным образом, сульфатами, хлоридами и гидрокарбонатами. Обобщенные показатели, такие как удельная электропроводность, величина pH и карбонатная щелочность талых вод, полученных

из проб снега, характеризуют, соответственно, общее содержание солей, кислотность или щелочность осадков и концентрацию растворенного диоксида углерода. Результаты мониторинга анионного состава и суммарных показателей талых вод позволяют оценить влияние антропогенных воздействий и их источники в условиях городского ландшафта мегаполиса, сочетающего промышленные и лесопарковые зоны. Поскольку интенсивность и количество осадков зависят от множества факторов, то использовать абсолютные значения концентраций компонентов не представляется возможным. Наиболее оптимальным выходом при решении этой проблемы является отбор фоновых образцов снега и анализ полученных данных с учетом фонового загрязнения [7].

Цель настоящей работы заключалась в ионохроматографическом определении анионного состава и контроле обобщенных показателей фоновых и загрязненных образцов снеготалых вод некоторых промышленных и лесопарковых зон Нижегородского региона. Представляло интерес установление взаимосвязей содержания анионных форм кислотообразующих элементов и суммарных характеристик талых вод с возможными источниками антропогенной нагрузки в пунктах наблюдений.

Материалы и методы исследования

В работе использовали жидкостный хроматограф «LC-20 Prominence» («Shimadzu»), снабженный кондуктометрическим детектором и мембранной системой

Е.В. Елипашева*,
кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В.Е. Колобаева,
студент химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

* Адрес для корреспонденции: Shlena@bk.ru

подавления фоновой электропроводности, что существенно снижает размывание хроматографических пиков и улучшает воспроизводимость результатов. Применяли хроматографическую колонку «IC SI-90 4E» (250×4 мм), заполненную анионообменником, который представлял собой гель поливинилового спирта с химически связанными группами четвертичного аммониевого основания. Размер частиц сорбента 9 мкм, число теоретических тарелок ≥ 5000 (SO_4^{2-}) на колонку. Допускается соотношение концентраций хлорид : нитрат и сульфат : гидрофосфат 1000 : 1. Использовали изократический режим элюирования анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) карбонатным буферным раствором (1 мМ Na_2CO_3 /4 мМ NaHCO_3); скорость потока 1 мл/мин; температура колонки и детектора 40 °С. Анализируемую пробу вводили с помощью петли дозатора (20 мкл). Продолжительность регистрации хроматограммы 35 мин; система сбора и обработки данных с программным обеспечением «LC solution». Общая погрешность ионохроматографического анализа не превышает 10 %.

Обобщенные показатели определяли по методикам ГОСТ [16, 17]. Удельную электропроводность талой воды, полученной из проб снега, измеряли при постоянной температуре ($20 \pm 0,5$ °С) с погрешностью ± 1 % (кондуктометр «Анион-4100»). Метод определения карбонатной щелочности талых вод, имеющих $\text{pH} \leq 7,5$, основан на рН-метрическом титровании анализируемой пробы 0,01 М раствором HCl . Измерение рН проводили с использованием «рН-метр-милливольтметра рН-121» с точностью $\pm 0,05$ ед. рН.

Отбор снежных проб проводили в период максимального влагозапаса перед началом таяния снега (март 2011 г.). Расположение 11 точек пробоотбора выбиралось на основе фактической информации об экологическом состоянии территории г. Нижний Новгород и Нижегородской области [18]. Было отобрано 33 пробы снежного покрова. Места отбора проб следующие: лесопарковые зоны – г. Бор, г. Богородск, г. Кулебаки, парк «Швейцария» и «Щелоковский хутор» (г. Н. Новгород); промышленные зоны – «Автозавод», заводы «Нител», «Теплообменник», производство «Кока-колы»; «Кулебакский металлургический завод» (первые четыре предприятия расположены на территории г. Н. Новгород). Кроме этого, отбирали пробы вблизи местонахождения лаборатории вещественного анализа объектов окружающей среды кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) (НИИ Химии ННГУ, пр.

П.Н. Куликов,
аспирант кафедры
аналитической химии
химического
факультета, ФГБОУ
ВПО Нижегородский
государственный
университет
им. Н.И. Лобачевского

Г.М. Сергеев,
доктор химических
наук, профессор
кафедры
аналитической химии
химического
факультета, ФГБОУ
ВПО Нижегородский
государственный
университет
им. Н.И. Лобачевского

Гагарина). Фоновый участок выбирали на территории, подвергающейся загрязнению в минимальной степени (по сравнению с другими) – лесопарковой зоны «Щелоковский хутор». Пробы снежного покрова отбирали в тех местах, где он лежал наиболее толстым слоем, не был нарушен или загрязнен ветровым привносом. Шурф выполняли на всю глубину снежной толщи. В углах модельной площадки (3×3 м), отбирали 3-5 проб методом конверта, после чего они объединялись в полиэтиленовом мешке [19]. Последующую обработку снеговых проб выполняли в соответствии с методическими рекомендациями Росгидрометеослужбы. Снег растапливали при комнатной температуре, затем талую воду центрифугировали (10000 об/мин, 20 мин) для освобождения от взвешенных частиц и удаляли органические примеси, пропуская через картридж «SGC-18».

Результаты и их обсуждение

Получены хроматографические параметры для определения семи искомых анионов. Факторы удерживания ионов ($k=1,1-1,3$) и разрешения сигналов ($R_s=2,0-4,5$) находятся в оптимальных диапазонах рекомендуемых величин [20-22].

В табл. 1 приведены пределы обнаружения ($c_{\text{мин}}$) и диапазоны измерений массовой концентрации анионов. Необходимо отметить весьма низкие значения $c_{\text{мин}}$ для фторид- и хлорид-ионов. Кроме этого, – широкий диапазон содержаний определяемых анионов, составляющий в среднем два порядка величины. Последнее позволяет не проводить разбавление анализируемой пробы, чтобы сохранить неизменным солевой состав образца и тем самым «стабилизировать» миграционные

Таблица 1

Пределы обнаружения ($C_{\text{мин}}$) и диапазоны измерений массовой концентрации анионов ($n=3$; $P=0,95$)

Анионы	$C_{\text{мин}}$, мг/л	Диапазоны измерений концентраций, мг/л	Угловой коэффициент градуировочной зависимости* ($a \pm \Delta a$)
Фторид	0,006	0,01-2	373 ± 7
Хлорид	0,01	0,02-4	350 ± 10
Нитрит	0,03	0,05-10	192 ± 4
Бромид	0,05	0,08-16	189 ± 8
Нитрат	0,05	0,08-16	174 ± 7
Гидрофосфат	0,07	0,10-20	136 ± 5
Сульфат	0,07	0,10-20	116 ± 6

* $S=(a \pm \Delta a) \times c$, мВ×мин



Таблица 2

Содержание анионов (средние значения, мг/л) в пробах снеготалой воды (n=3; P=0,95)

Место отбора пробы	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
г. Богородск	0,22±0,01	1,81±0,04	1,8±0,2	1,2±0,1
г. Бор	0,36±0,02	3,36±0,08	1,9±0,2	1,0±0,1
г. Кулебаки	0,20±0,01	1,90±0,05	2,9±0,3	2,8±0,3
«Щелоковский хутор»	0,07±0,01	0,87±0,06	1,3±0,2	1,1±0,1
Парк «Швейцария»	0,06±0,01	5,4±0,1	2,7±0,3	2,5±0,2
ННГУ	0,04±0,01	4,6±0,1	2,8±0,2	2,9±0,2
Кулебакский металлургический завод	0,020±0,005	2,60±0,06	1,9±0,1	2,5±0,2
Завод «Теплообменник»	0,07±0,01	3,32±0,08	2,6±0,3	2,8±0,2
Завод по производству «Кока-Колы»	0,06±0,01	1,77±0,04	1,9±0,2	1,9±0,2
Завод «Нител»	0,020±0,005	1,25±0,03	2,2±0,2	2,5±0,2
«Автозавод»	0,05±0,01	2,83±0,07	2,0±0,3	2,0±0,2

комплексные формы анионов с антропогенными или природными катионами.

Результаты ионохроматографического анализа анионного состава снеготалой воды с различных территорий представлены в табл. 2. Обращает на себя внимание варьирование концентрации фторид-ионов на порядок величины. Содержание хлоридов, нитратов и сульфатов соизмеримы между собой. Концентрации бромид-, нитрит- и гидрофосфат-ионов меньше пределов обнаружения. Изменение концентрации сульфат-ионов в окружающей среде является важным показателем антропогенного влияния на экосистему [2]. Присутствие сульфатов в снеге выше фоновых значений («Щелоковский хутор») указывает на наличие выбросов двуокиси серы. Превышение величины концентрации над «фоном» по сульфатам выявлено в районах лесопарковой зоны г. Кулебаки, в парке «Швейцария» и некоторых заводских территориях. Тем не менее, по полученным данным среднее содержание сульфатов в

снеговых осадках приблизительно в 17 раз меньше ПДК оксида серы(IV) в воздухе (среднесуточная величина ПДК 50 мг/л [23]). Повышенное содержание хлоридов зафиксировано в талой воде снеговых проб, отобранных в непосредственной близости от автодорог, что связано с применением антиледового солевого покрытия (пробы в районах парка «Швейцария», ННГУ и др.). На рис. 1 представлены диаграммы распределения сульфат-, хлорид- и фторид-, нитрат-ионов. Фоновый участок относится к району «Щелоковского хутора». В условно «чистой» зоне находится лесопарковая территория г. Бор. Максимальному влиянию антропогенного воздействия подвержена территория парка «Швейцария»; несколько в меньшей степени – завода «Нител», завода по производству «Кока-колы»; «Кулебакского металлургического завода», территория ННГУ и лесопарковая зона г. Богородск. Экологическую обстановку в районе «Автозавода» можно охарактеризовать как относительно благоприятную.

Средние величины некоторых обобщенных показателей талых вод приведены в табл. 3. Увеличение щелочности снеговых проб связано, в первую очередь, с периодом начала таяния снега (март) и, как следствие, большей адсорбцией аэрозолей, образующихся на снеговой поверхности под воздействием автотранспорта. Наименьшие значения удельной электропроводности и минимальные величины щелочности зафиксированы в районе «Щелоковского хутора» и лесопарковых зон г. Богородск и г. Бор. Это объясняется, по-видимому, меньшей величиной транспортной нагрузки, особенностями ветрового и температурного режимов. Результаты определения

Рис. 1. Диаграммы распределения миграционных форм некоторых анионов снеготалых вод.

А – для хлорид- и сульфат-ионов; Б – для нитрат- и фторид-ионов. 1 – г. Богородск; 2 – г. Бор; 3 – г. Кулебаки (лесопарковая зона); 4 – «Щелоковский хутор»; 5 – парк «Швейцария»; 6 – ННГУ; 7 – Кулебакский металлургический завод; 8 – завод «Теплообменник»; 9 – завод по производству «Кока-Колы»; 10 – завод «Нител»; 11 – «Автозавод».

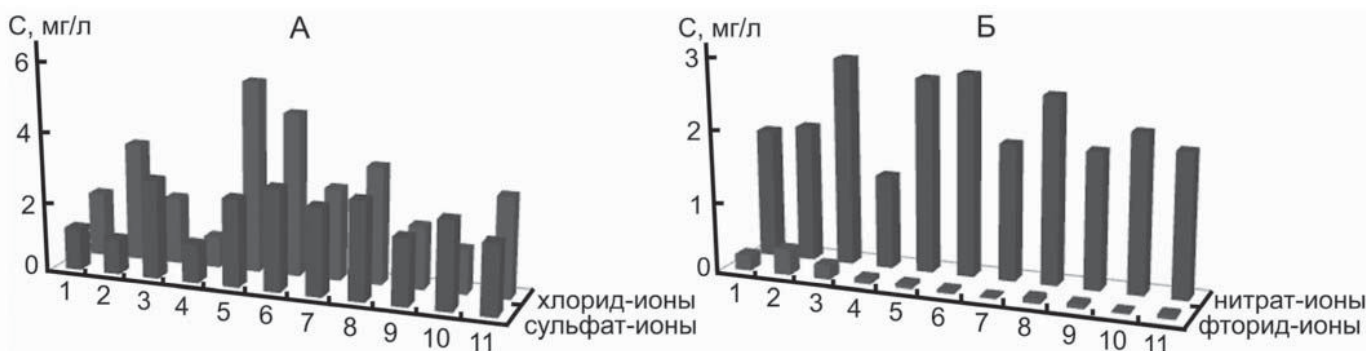


Таблица 3

Средние величины обобщенных показателей проб снеготалых вод (n=3; P=0,95)

Место отбора пробы	$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$, мкСм/см	pH $\pm \Delta\text{pH}$	Щ $\pm \Delta\text{Щ}$, мг/л*
г. Богородск	7,0 \pm 1,4	6,0 \pm 0,9	11 \pm 2
г. Бор	10,4 \pm 1,7	6,4 \pm 0,8	7 \pm 1
г. Кулебаки	24 \pm 4	7,0 \pm 0,9	13 \pm 2
«Щелоковский хутор»	9,0 \pm 1,8	6,9 \pm 1,3	8 \pm 1
Парк «Швейцария»	44 \pm 11	7,4 \pm 1,3	19 \pm 3
ННГУ	42 \pm 10	7,5 \pm 1,1	31 \pm 4
Кулебакский металлургический завод	25 \pm 4	7,2 \pm 1,2	18 \pm 2
Завод по производству «Кока-Колы»	31 \pm 6	7,4 \pm 1,1	23 \pm 3
Завод «Нител»	80 \pm 17	7,5 \pm 1,1	36 \pm 5
«Автозавод»	20 \pm 4	6,9 \pm 1,2	12 \pm 2

* Щ – карбонатная щелочность

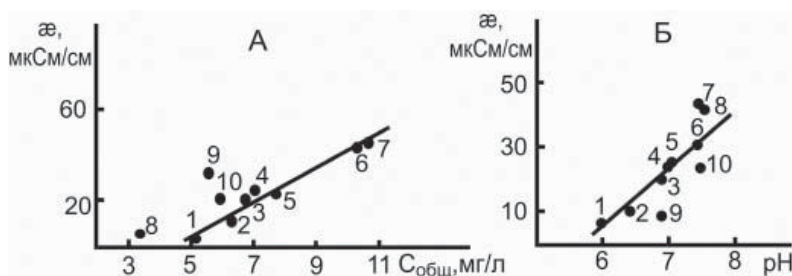


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности снеготалых вод от общей концентрации анионов (А) и величины рН (Б).

А: 1 – г. Богородск; 2 – г. Бор; 3 – «Автозавод»; 4 – Кулебакский металлургический завод; 5 – г. Кулебаки (лесопарковая зона); 6 – ННГУ; 7 – парк «Швейцария»; 8 – «Щелоковский хутор»; 9 – завод по производству «Кока-Колы»; 10 – завод «Нител».

Б: 1 – г. Богородск; 2 – г. Бор; 4 – г. Кулебаки (лесопарковая зона); 5 – Кулебакский металлургический завод; 6 – завод по производству «Кока-Колы»; 7 – парк «Швейцария»; 8 – ННГУ; 9 – «Щелоковский хутор»; 10 – завод «Нител».

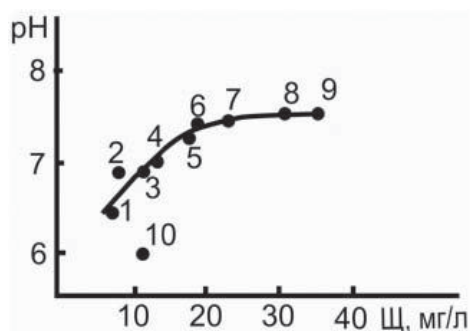


Рис. 3. Зависимость рН от карбонатной щелочности (Щ) снеготалых вод.

1 – г. Бор; 2 – «Щелоковский хутор»; 3 – «Автозавод»; 4 – г. Кулебаки (лесопарковая зона); 5 – Кулебакский металлургический завод; 6 – парк «Швейцария»; 7 – завод по производству «Кока-Колы»; 8 – ННГУ; 9 – завод «Нител»; 10 – г. Богородск.

кислотности талых вод снеговых осадков выявили взаимосвязь величины рН с уровнем техногенных загрязнений. Осадки, выпадающие в зонах влияния выбросов крупных промышленных предприятий, имеют более высокие значения рН (6,9-7,5). Основной вклад в процесс «подщелачивания» осадков, очевидно, вносят гидрокарбонаты, а также катионы кальция и магния, нейтрализующие кислотную составляющую, представленную, главным образом, сульфат-ионами. В районах с меньшей техногенной нагрузкой величины рН находятся в пределах 6,4-6,8 ед. В некоторых случаях значения рН приближаются к нижней границе, регламентируемой равновесным содержанием углекислоты в «чистом» атмосферном воздухе [24, 25]. Низкие величины рН (~6,0) могут быть связаны с выпадением кислотных осадков.

Установлена взаимосвязь удельной электропроводности талых вод от общей концентрации анионов (по данным ионохроматографического анализа) и величины рН (рис. 2).

Линейный характер приведенных зависимостей для большинства мест отбора проб свидетельствует об аддитивном вкладе в удельную электропроводность одинаковых по природе анионных форм загрязнителей с увеличением их концентрации. Фигуративные точки 8А и 9Б относятся к фоновому участку с минимальным содержанием анионов. Зона парка «Швейцария» (точки 7А и 7Б) испытывает достаточно сильное техногенное влияние из-за близости магистральной автодороги с интенсивным движением (пр. Гагарина) и крупных промышленных предприятий.

Зависимость величины рН от значений карбонатной щелочности снеготалых вод представлена на рис. 3.

При рН ~7,5 (рис. 3) наблюдается плато (фигуративные точки 5-9 относятся к наиболее загрязненным территориям). Талые воды, полученные из проб снега г. Бор, «Щелоковский хутор», «Автозавод» и г. Кулебаки (точки 1-4), имеют рН 6,4–7,0. Минимальным значением рН (6,0 \pm 0,9) и небольшим содержанием гидрокарбонатов характеризуется талая вода снегового покрова г. Богородск, что обусловлено выпадением кислотных осадков в связи с действующим в городе кожевенным производством.

Заключение

С использованием современной аппаратуры разработана избирательная методика ионохроматографического анализа талой воды, полученной из проб снега, на содержание анионов (пределы обнаружения, мг/л):

F⁻ (0,006); Cl⁻ (0,01); NO₂⁻ (0,03); Br⁻ и NO₃⁻ (0,05); HPO₄²⁻ и SO₄²⁻ (0,07). Для области определяемых концентраций относительная погрешность не превышает 10 %.

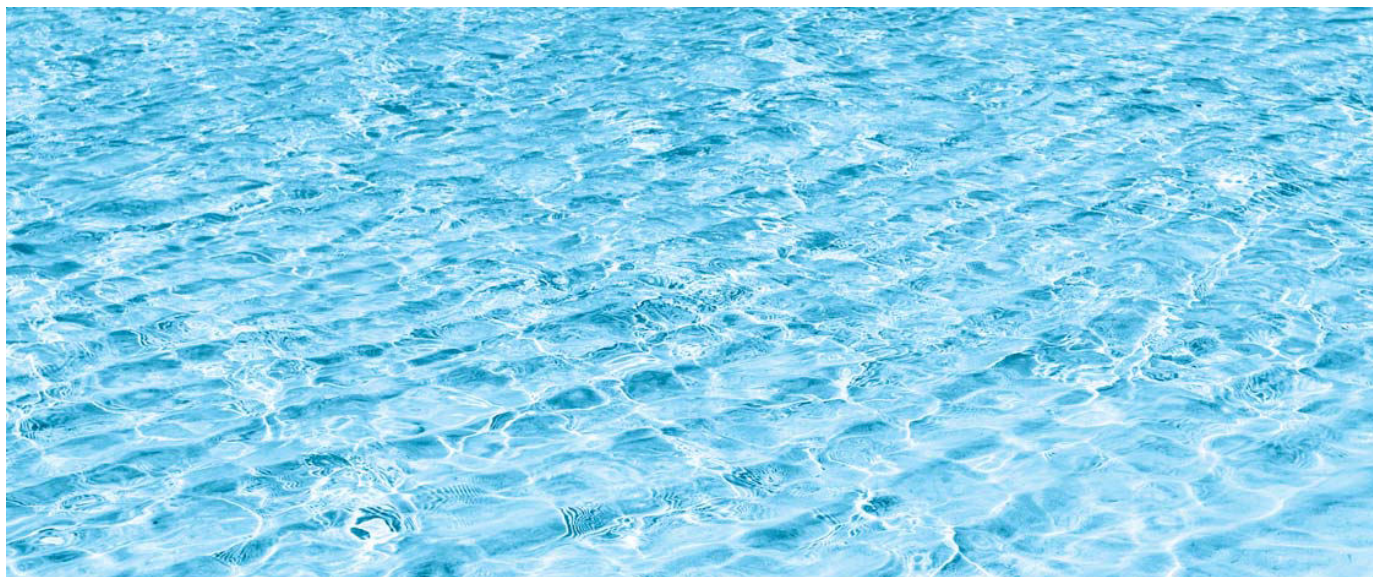
Установлено, что концентрация искомых анионов в снеговых осадках изменяется в пределах для SO₄²⁻ 1,0–3,0; NO₃⁻ 1,3–2,9; Cl⁻ 0,9–5,4; F⁻ 0,02–0,4 мг/л. Значения обобщенных показателей составили: удельная электропроводность 7–80 мкСм/см; pH 6,0–7,5; карбонатная щелочность 7–36 мг/л.

Выполнена оценка загрязнения снега в некоторых промышленных и лесопарковых зонах на территории Нижегородского региона, включая город и районы области. Выявлены территории выпадения кислотных осадков и участки с высокой карбонатной щелочностью вблизи транспортных развязок.

Литература

1. Мониторинг загрязнения атмосферы в городах / Под ред. Н.А. Зайцева. М.: Мир, 1991. 210 с.
2. Заиков Г.Е. Кислотные дожди и окружающая среда / Г.Е. Заиков, С.А. Маслов, В.Л. Рубайко. М.: Химия, 1991. 144 с.
3. Еремина И.Д. Многолетние наблюдения за химическим составом атмосферных осадков в Москве // Вестник МГУ. 2004. № 2. С. 21-26.
4. Коломыц Э.Г. Природный комплекс большого города: ландшафтно-экологический анализ / Э.Г. Коломыц, Г.С. Розенберг, О.В. Глебова, Н.А. Сурова, М.В. Сидоренко, В.П. Юнина. М.: Наука; МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. 286 с.
5. Макаров В.З. Эколого-географическое картографирование городов / В.З. Макаров, Б.А. Новаковский, А.Н. Чумаченко. М.: Научный мир, 2002. 196 с.

6. Систер В.Г. Инженерно-экологическая защита водной системы северного мегаполиса в зимний период / В.Г. Систер, В.Е. Корецкий. М.: Изд-во МГУЭИ, 2004. 159 с.
7. Василенко В.И. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В.И. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. Л.: Гидрометеопиздат, 1986. 182 с.
8. Шумилова М.А. Особенности загрязнения снежного покрова вблизи автомагистралей г. Ижевска / М.А. Шумилова, Т.Г. Жиделева // Вестник Удмуртского университета. 2010. Вып.2. С. 90-97.
9. Чагина Н.Б. Исследование физико-химических параметров снеговых осадков Архангельска / Н.Б. Чагина, М.В. Пилюгина // Аналитика и контроль. 2006. № 5. С. 101-107.
10. Саватеева О.А. Оценка загрязнения территории городского поселения от источников антропогенного воздействия на основе химического анализа снежного покрова на примере Дубны / О.А. Саватеева, Л.И. Алексеева, И.З. Каманина, С.П. Каплина // Современные проблемы науки и образования. 2007. Т. 2. № 5. 10 с.
11. Шпигун О.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод / О.А. Шпигун, Ю.А. Золотов. М.: Изд-во МГУ, 1990. 198 с.
12. Michalski R. Ion chromatography as reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2006. V. 36. № 2. P. 107-127.
13. Richardson S.D. Water analysis: emerging contaminants and current issues // Anal. Chem. 2007. V. 79. № 12. P. 4295-4324.
14. Калякина О.П. Ионохроматографическое определение фторид-ионов в атмосферных осадках и природных водах / О.П. Калякина, А.М. Долгоносков // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 10. С. 1064-1066.



15. Бондарева Л.Г. Исследование анионного состава объектов окружающей среды промышленной зоны г. Красноярска методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза / Л.Г. Бондарева, О.П. Калякина, Г.В. Бурмакина, В.В. Сурякова, С.Н. Калякин, А.И. Рубайло // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2009. Т. 4, №2. С. 368-376.

16. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Изд-во «Протектор», 2000. 848 с.

17. Государственный контроль качества воды. Справочник ТК по стандартизации. М.: Изд-во стандартов, 2003. 776 с.

18. Состояние окружающей среды. Нижегородская область. Росгидромет. Верхне-Волжское УГМС. Нижегородский ЦГМС-Р. 2009. 10 с.

19. Временные методические указания по отбору и первичной обработке проб снежного покрова для определения комплекса загрязняющих веществ при производстве сетевых снегосъемок [20.10.1985 г. УЛЗ Госкомгидромета]. М. 1985.

Ключевые слова:

ионная хроматография, обобщенные показатели, снеготалые воды

20. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.

21. Долгоносов А.М. Ионный обмен и ионная хроматография / А.М. Долгоносов, М.М. Сенявин, И.Н. Волощик. М.: Наука, 1993. 222 с.

22. Eith С. Практическая ионная хроматография / С. Eith, М. Kolb, А. Seubert. Editor К.Н. Viehweger, ред. русск. перевода Л.А. Духова. Herisau – Москва, Switzerland – Россия. 2005. 178 с.

23. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. М.: Минздрав РФ, 2003. 154 с.

24. Тарасова Т.Ф. Воздействие отработавших выбросов автомобильного транспорта на придорожную зону улиц промышленного города / Т.Ф. Тарасова, О.В. Чаловская // Вестник Оренбургского госуниверситета. 2004. № 1. С. 108-112.

25. Anatolaki Ch. Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation a two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece / Ch. Anatolaki, R. Tsitouridou // Atmospheric Research. 2009. V. 92. № 1. P. 100-113.



E.V. Elipasheva, V.E. Kolobaeva, P.N. Kulikov, G.M. Sergeev

ION CHROMATOGRAPHIC ASSAY OF ANIONIC COMPOSITION AND COMPOSITE INDEXES OF MELT WATER AS TEST TOOL OF ECOLOGICAL SITUATION UNDER MEGACITY CONDITIONS

Ion chromatography of anions with high resolution and low detection level and composite characteristics of melt water (specific electrical conduction, pH, carbonate alkalinity) were proposed to apply for assessment of water contamination by atmospheric aerosols in industrial and green belts of megacity.

Key words: ion chromatography, composite indexes, snow water.



О ПРИРОДЕ электромагнитного фона ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

и его действию на физико-химические

СВОЙСТВА ВОДЫ

Часть 2

Обсуждаются наблюдения за реакцией воды и геосферы на различные космо-, геофизические факторы. Рассматривается гипотеза о возможной природе Солнечно-Земных связей, в основе которых лежит электромагнитное излучение, и о роли воды в механизме опосредованного воздействия Солнца и других небесных тел.

Введение

Согласно ортодоксальному мышлению, солнечно-земные связи (СЗС) должны представлять собой идущую сверху вниз причинно-следственную цепочку [1]. Пока нет объяснения многим явлениям, связанным с СЗС, описание которых можно найти в работе [2]. Цель данной статьи состоит в обсуждении возможной причинно-следственной цепочки, по которой осуществляется СЗС и роль воды в этом процессе.

Авторы придерживаются мнения, что помимо прямого действия Солнца на геосферы и биосферу планеты существует опосредованный механизм воздействия. Под влиянием гравитационных сил небесных тел, таких как Солнце и Луна, формируется электромагнитный фон Земли. В генерации электромагнитного излучения (ЭМИ) Земли важную роль играет вода, поскольку при ее непосредственном участии формируется спектр излучения с характерными для воды частотами. С другой стороны, водная среда в живых организмах является приемником этого излучения. Таким образом, через ЭМИ планеты и воду осуществляются СЗС.

Для подтверждения гипотезы авторами производились наблюдения за некоторыми видами реакций геосферы, а также за вариациями транспортных свойств химически

чистой воды как отклик на космофизическое воздействие.

В работе [3] приведена общая схема генераторов ЭМИ в геосферах, представленная в виде электрической цепи. Обобщенная глобальная электрическая цепь включает генератор электродвижущей силы (ЭДС) на внешней границе магнитосферы (магнитопаузе) Земли, управляемый энергией солнечного ветра. Генератор электрического поля представляет собой область в нижней части атмосферы, грозового происхождения и генератор ЭДС на нижней границе обкладки конденсатора — земной поверхности, определяемый строением геосреды и происходящими в ней процессами [4]. Такая общепризнанная схема генерации ЭМИ детально рассмотрена в работах [3, 4], мы считаем ее достаточно обоснованной и не требующей дополнительного доказательства.

А.А.Артамонов*,
научный сотрудник,
ООО «Научная
Компания «Фламена»

Л.Д.Пруцкая,
кандидат геолого-
минералогических
наук, главный геолог,
ФГУГП
"Кавказгеолсъемка"

В.М.Мисин,
ФГБУН Институт
биохимической
физики
им. Н.М.Эмануэля
РАН

Материалы и методы исследования

Различные виды реакции геосфер наблюдались с помощью методик, разработанных специалистами ФГУГП «Кавказгеолсъемка».

Мониторинг уровней подземных вод (УПВ) по 20 постам с целью сейсмопрогноза на Северном Кавказе проводится указанным предприятием уже более 20 лет по постоянным объектам, с непрерывной записью. Параллельно (по каждому посту) проводится мониторинг атмосферного давления, с привлечением данных по лунно-солнечным

* Адрес для корреспонденции: artamonovanton@yandex.ru

приливам и атмосферным осадкам. Исследования гелия в спонтанной фазе (скважина 1-НВ, Эссентуки, глубина 889-898.4 м) ведутся более 15 лет, отбор проб производится ежедневно со стопроцентным контролем. Исследования краткосрочных предвестников землетрясений по методу регистрации импульсного электромагнитного излучения (ЭМИ) были начаты на Кавминводском (КМВ) полигоне ФГУГП «Кавказгеолсъемка» (г. Эссентуки) совместно с Объединенным институтом физики Земли РАН (ОИФЗ РАН) в 1990 г. До середины 1999 г. измерения выполнялись аналоговой аппаратурой ДЭИ-001 на трех пунктах: Шаджатмаз с 1990 г., Белый Уголь и Юца с 1991 г. С середины 1999 г. на полигоне внедрена цифровая телеметрическая станция Аларм-001, разработанная в ОИФЗ РАН. Центральный блок станции, сопряженный с персональным компьютером, был установлен на пункте Белый Уголь, а ведомый в 34 км на юго-восток – на Шаджатмазе. Аппаратура выполняет синхронные измерения и обработку сигналов ЭМИ методом счета импульсов в двух диапазонах – низкочастотном 1-3 кГц и высокочастотном 81 ± 1 кГц на обоих пунктах.

Результаты и их обсуждение

Длительный мониторинг предвестников землетрясений позволил специалистам ФГУГП «Кавказгеолсъемка» сделать ряд выводов и разработать некоторые методические приемы ведения наблюдений, обработки и интерпретации данных [5-9], получаемых на специализированных сетях и полигонах. В результате исследований выявлены многолетние и внутригодовые цикличности отдельных газогидрохимических и гидродинамических показателей флюидной системы, связанных с солнечной активностью.

На примере месторождений района КМВ показано, что усиление напряженности недр приводит к изменениям водопроницаемости пород, перераспределению запасов минеральных вод и изменению их качества. На основании анализа суточных, месячных и многолетних вариаций газогидрохимических показателей впервые выделено влияние на химический состав подземных вод солнечной активности и лунно-солнечных приливно-отливных сил. Были установлены корреляционные связи (коэффициент корреляции – K) по скв. 2-НВ: между температурой углекислых минеральных вод и солнечной активностью с $K = 0,95$ (с площадью солнечных пятен S) и с $K = 0,831$ (для чисел Вольфа);

Ключевые слова:

вода,
электромагнитный
фон

между числом Вольфа (W) и содержаниями углекислоты ($K = 0,97$) и концентрациями радона ($K = 0,95$).

В процессе ретроспективного анализа данных режимных наблюдений за уровнем оз. Провал с 1900 по 1983 г. также была обнаружена связь его вариаций с солнечной активностью. С минимумами солнечной активности совпало минимальное положение уровня озера (по среднемесячным значениям) в завершающей части из семи циклов.

Наиболее информативным геофизическим предвестником землетрясений является естественное ЭМИ Земли. Режимные наблюдения за его вариациями проводятся с 1990 г. на трех пунктах полигона КМВ. В случае попадания пункта наблюдений ЭМИ в зону подготовки землетрясений более 50 % сейсмических событий предвещается его аномальными изменениями. Предвестниковые вариации ЭМИ возникают от 10 ч до 5 сут до разрядки сейсмического процесса и проявляются в виде резкого (в течение десятков мин) увеличения скорости счета импульсов ЭМИ, превышающей в десятки раз уровень фона. Аномальные вариации редко имеют квазиустойчивый вид, чаще всего они проявляются в виде серии отдельных всплесков, чередующихся с замирениями. Фаза сброса характеризуется таким же контрастным спадом, как и фаза нарастания. Продолжительность аномалий – от 7 до 50 ч. С учетом доверительного интервала – в среднем 23 ± 15 ч. В качестве прогностического параметра времени сейсмического события выбран временной интервал от момента затухания аномалии до момента землетрясения. Эмпирически длительность этого интервала изменяется от 0 до 112 ч, предельные значения крайне редки [9]. Средняя продолжительность временного интервала между окончанием аномалии и моментом землетрясения составляет 37 ± 16 ч, т.е. именно с такой точностью мы можем прогнозировать момент времени землетрясения.

Производились также специальные наблюдения солнечного затмения 11 августа 1999 г. по максимально возможной группе параметров в 6 постах: 2-П, 823,4-РСП, 5-РСП, 729, 2222. Мониторинг подземных вод этих скважин ведется непрерывно уже много лет, точность метода позволяет фиксировать лунно-солнечные приливы. Последнее в нашем случае имеет большое значение, поскольку известно, что моменты солнечных затмений совпадают с новолуниями. В новолуние все три тела (Солнце, Луна и Земля) на короткое время располагаются в пространстве примерно на одной прямой и, соответственно, в это время влияние Луны и Солнца

однонаправлены по отношению к Земле. Их приливы суммируются, наблюдается особо высокий подъем воды. Так, для скважины 2-П при ненарушенном режиме характерно адекватное отражение суточной и полусуточной приливных волн, но в день солнечного затмения амплитуда суточной приливной волны была выше (25 мм), чем в предыдущие и последующие сутки, полусуточная волна с 11 на 12 августа была также самой глубокой (7,5 мм). Указанное легко объясняется тем фактом, что солнечные затмения совпадают с новолуниями, а изменения имеют гравитационную природу. Данному тезису противоречат результаты по скв. 729 (Курская) и 5-РСП (Эрсакон), где приливная волна в это время была сивелирована. По другим скважинам графики УПВ отражают закономерные для новолуния плавные вариации без каких-либо осложнений. Кроме того, в день затмения наблюдения проводились по скв. 34-бис Ессентукского месторождения минеральных вод, замеры УПВ осуществлялись с 10:45 до 16:00 через каждые 15 мин. По этой скважине произошло немотивированное увеличение варьирования УПВ с амплитудой порядка 0,7 м в период с 14:20 до 1:00 ч 11 августа 1999 г. Представляют интерес эманации подпочвенного водорода на период затмения в пункте Белый Уголь. При отчетливо выраженной приливной природе вариаций 10 и 12 августа 1999 г., 11 августа 1999 г. с 11:00 до 16:00 ч приливная волна компенсирована за счет возросших ~4 % концентраций водорода. В это же время произошел незначительный рост числа импульсов электромагнитного излучения в пункте Белый Уголь, там же на фоне приливной волны зафиксировано понижение электрохимического потенциала (ЭХП) на 1-3 мВ с 12:00 до 13:00 ч. На постах же Шитжатмаз и Юца аномальных изменений ЭМИ и ЭХП не обнаружено, что можно объяснить особенностями гидрогеологических и геотектонических позиций объектов наблюдений.

В день солнечного затмения 11 августа 1999 г. произошло увеличение неравномерности выноса спонтанного гелия по скважине 1-НВ с 12:30 до 13:30 и в 16:15, растворенной углекислоты по скв. 34-бис с 12:30 до 15:30 с тенденцией к повышению концентраций, причем не всегда эти вариации совпадали с вариациями температуры воды. Вариации количества импульсов подпочвенного радона имели наибольшую амплитуду в период затмения с минимальными значениями (5 импульсов) в 13:50 и 14:40, в то время как в 15:30 и 16:00 было зарегистрировано по 20 импульсов. На следующий день, 12 августа,

минимальные значения были выше более чем в два раза (11 импульсов в 13:50 и 14:30), а максимальные остались на том же уровне и отмечены в 16:00 ч. Таким образом, аномальным является уменьшение количества импульсов радона, совпавшее по времени с минимальными значениями приливной волны УПВ по скв. 2-П. Правомочность привязки всех вышеперечисленных эффектов к солнечным затмениям подтверждается исследованиями АО Научно-технический институт транскрипции, трансляции и репликации (г. Харьков), проведенными на приборе «ТЕЗЕЙ», которым был зафиксирован контрастный всплеск ЭМИ в момент события. Кроме того, предполагается, что во время затмения произошли вариации поляризованного состояния водных масс, могущие изменить свойства воды. В результате целенаправленных наблюдений однозначно установлена реакция геосферы на возмущения, вызванные солнечным затмением, и выделено несколько типов параметров, изменения которых тяготеют к этому периоду:

1. во время солнечного затмения 11 августа 1999 г. возросли вариации дебита, уровня, температуры минеральной воды и концентрации углекислоты в ней. Изменения наблюдаемых параметров взаимообусловлены и согласуются с результатами эксперимента «Затмение» (1981 г.);
2. по постам, дренирующим ненасыщенные углекислотой воды, изменения УПВ слабо выражены и проявляются в немотивированном нивелировании, либо осложнении лунно-солнечного прилива;
3. накануне затмения увеличилась неравномерность выноса спонтанного гелия и подпочвенного радона;
4. в связи с затмением 11 августа 1999 г. возросло содержание водорода, компенсировав лунно-солнечный прилив; произошел незначительный рост числа импульсов электромагнитного излучения и кратковременно понизился электрохимический потенциал в пункте Белый Уголь;
5. во время затмений происходят изменения не только в газовом, но и ионно-солевом составе подземных вод, изменения карбонатного равновесия, концентраций ионов калия, магния, сульфат-ионов и т.д.

Сотрудниками ГНЦ Институт медико-биологических проблем РАН были получены данные по реакции воды высокой степени очистки на затмение 29 марта 2006 г. Вода находилась в электрохимической ячейке, термостабилизированной и защищенной от попадания прямых солнечных лучей. На рис. 1 показан ход электрических токов,

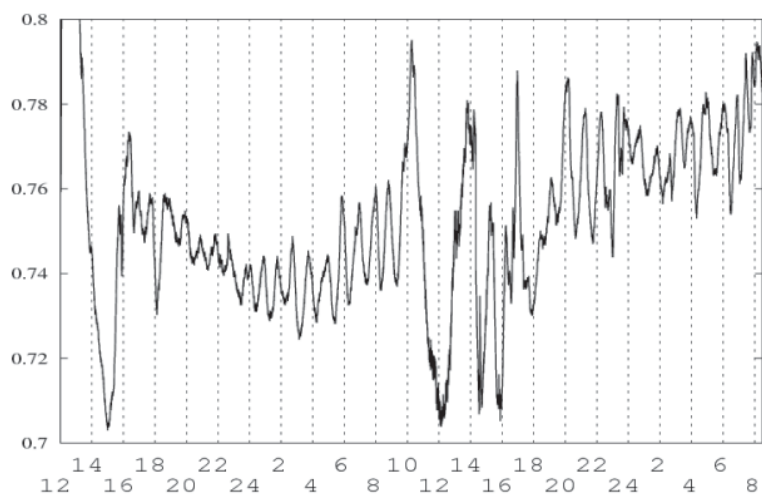


Рис. 1. Ход электрических токов в ячейке во время (отмечено стрелкой) и сразу после солнечного затмения в г. Москва, 15:06 29 марта 2006 г.

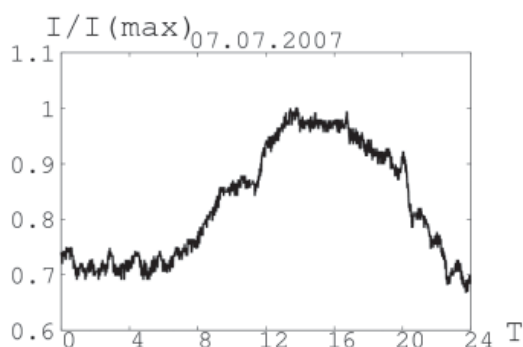


Рис. 2. Пример суточного хода с ярко выраженными колебаниями длительностью 54 мин.

зарегистрированных от ячейки с платиновыми электродами, во время солнечного затмения 15:06 29 марта 2006 г. Первый глубокий минимум, который приходится на 15:00 ч соответствует моменту затмения. Два последующих глубоких минимума приходятся на 12:00 и 15:00 ч следующего дня. Так же отчетливо видны колебания, период которых близок 54 мин. Такие колебания сопоставимы по периоду с вириальными колебаниями Земли. Колебания значения токов аналогичной периодичности представлены на рис. 2. Можно наблюдать всевозможные колебания токов, регистрируемых на наших установках, но наиболее контрастные имеют период, близкий к 54 мин. Это дополнительно указывает на геофизическую природу изменений внешних условий, которые влияют на физико-химические свойства воды.

Нами были сопоставлены данные по ЭМИ геосфер, зарегистрированные сотрудниками ФГУП «Кавказгеолсъемка» в Кисловодском пункте наблюдения, с данными по токам в электрохимической ячейке, заполненной водой (измерения проводились с помощью

переносной установки, описанной выше), проведенными в г. Пятигорск. Наблюдения за вариациями ЭМИ геосфер выполнялись многоканальным геофизическим регистратором «МГР-01 М», который предназначен для измерения временных и пространственных вариаций параметров естественного импульсного электромагнитного поля геосфер Земли. Результаты иллюстрируют рис. 3 и 4. При сопоставлении рисунков видна общая динамика, однако на графике с вариациями ЭМИ (рис. 3) видны два одинаковых по значению максимума (в 12:00 и 17:00 ч), Напротив, максимумы измеряемых токов значительно различаются по амплитуде (рис. 4). В период с 20:00 до 04:00 часов заметна сильная вариативность токов (рис. 4), а на графике ЭМИ (рис. 3) такой сильной вариативности не наблюдается. Эти расхождения можно объяснить тем, что измерения ЭМИ производились в узком диапазоне частот (1-3 кГц) и, по-видимому, значительная часть спектра не фиксировалась экспериментальной установкой.

Заключение

Представленный объем экспериментальных данных показывает тесную связь изменения состояния геосфер и влияние на свойства не только подземных вод, но и воды, находящейся в лабораторных условиях, в электрохимической ячейке. Изменения в воде происходят под действием ЭМИ, генерируемым геосферами. Это возможно из-за того, что значительная часть спектра ЭМИ формируется водой, присутствующей во всех геосферах Земли. Наблюдения геологической службы за подземными водами показали, насколько сильно зависят различные свойства воды в скважинах от внешних геологических условий, а эксперименты в лабораторных условиях подчеркнули особую роль в этом процессе ЭМИ Земли.

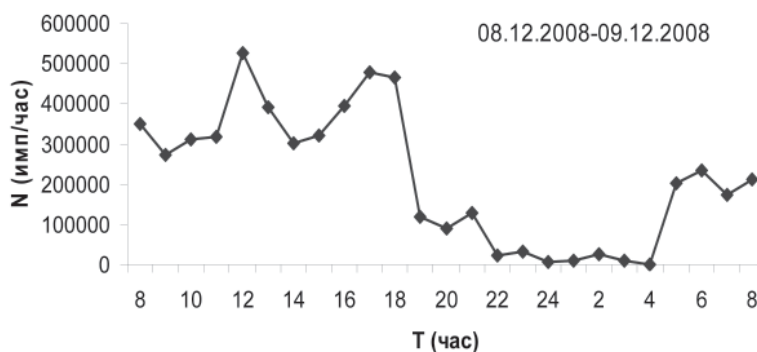


Рис. 3. Суточная вариация почасовых количеств импульсов магнитной составляющей на частотах 1-3 кГц. Пункт наблюдения – г. Кисловодск.

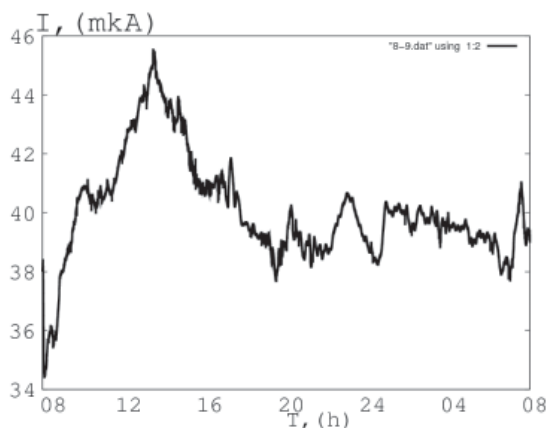


Рис. 4. Суточная динамика тока, в электрохимической ячейке (со стальными электродами) заполненной водой. Пункт наблюдения – г. Пятигорск.

Литература

1. Шемьи-Заде А.Э. Трансформация импульса солнечно-геомагнитной активности в возмущения радонового и аэроионного полей планеты // Биофизика. 1992. Т.37. №4 С. 690-699.
2. Чижевский А.Л. Космический пульс жизни: Земля в объятиях Солнца. Гелиотараксия.// М.: Мысль. 1995. 768 с.
3. Шуман В. Н. Фундаментальные модели электромагнитных зондирующих систем // Геофиз. журн. 2004. 26. №1. С. 42-55.
4. Шуман В.Н. Электромагнитные сигналы литосферного происхождения в современных наземных и дистанционных зондирующих системах // Геофиз. журн. 2007. Т.29. № 2. С. 3-16.
5. Пруцкая Л.Д. Влияние сейсмичности на гидрохимическую обстановку района Кавказских Минеральных Вод. Автореферат дис. канд.геолого-минералогических наук. М., 1990. 16 с.
6. Пруцкая Л.Д. Реакция гидрохимических компонентов подземных вод на влияние космогенных факторов // Л.Д. Пруцкая, Н.В. Батурина, О.Б. Глинская // Разведка и охрана недр. 1990. № 7. С. 40-43.
7. Пруцкая Л.Д. Гидрогеологические эффекты сейсмодетекторных движений на примере Северного Кавказа // Матер. Междунар. науч. конф. по проблеме геологии и геоэкологии юга России и Кавказа. Новочеркасск. 1997. Т. 2. С. 84-87.
8. Пруцкая Л.Д., Островский А.Б., Круткина О.Н., Батурина Н.В., Растос Л.В. Некоторые аспекты сейсмогидрогеологических исследований на Северном Кавказе / Л.Д. Пруцкая, А.Б. Островский, О.Н. Круткина, Н.В. Батурина, Л.В. Растос // Сб. тр. ИЛСАН РАН, Прикладная геоэкология, чрезвычайные ситуации, земельный кадастр и мониторинг, Москва, 1999. Вып. 3. С. 132-137.
9. Пруцкая Л.Д. Некоторые виды реакции геосферы на солнечное затмение (на примере Кавказских Минеральных Вод) / Л.Д. Пруцкая, О.Н. Круткина, Е.Н. Сюткина, Л.А. Забродская, Э.В. Бабак, Р.В. Романенко, П.В. Магдыч, Е.Г. Потапов // Геоэкологические исследования и охрана недр. 2000. № 4. С. 14-28.



A.A. Artamonov, L.D. Prutskaya, V.M. Misin

THE NATURE OF AN ELECTROMAGNETIC BACKGROUND OF ENVIRONMENT AND ITS ACTION ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF WATER

This article discusses the monitoring of the reaction of water and geosphere in different cosmological and geophysical factors. There is considered the hypothesis on the possible nature of the Solar-Terrestrial Relations, which are based on electromagnetic radiation and the role of water in the mechanism of indirect effects of the sun and other celestial bodies.

Key words: water, electromagnetic background.

РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Проведено комплексное исследование адсорбции диметилформамида из модельных растворов промышленным активным углем. Определены основные адсорбционные параметры, необходимые для инженерного расчета адсорбционной колонны.

Введение

Современное состояние окружающей среды стало одним из решающих факторов, определяющих разработку и внедрение в практику малоотходных и безотходных технологических процессов с локальной очисткой жидких отходов, обеспечивающих извлечение ценных компонентов.

Одним из многотоннажных производств с большим объемом малоконцентрированных органно-минеральных сточных вод является производство диметилформамида. Следует отметить, что диметилформамид – это канцерогенный, высокотоксичный и наиболее трудноудаляемый компонент токсичных выбросов химических производств [1].

Так как в настоящее время очистка сточных вод от диметилформамида представляет серьезную проблему, была поставлена задача изучить возможность и эффективность использования активных углей для очистки сточных вод. Разработка адсорбционной технологии возможна на базе данных по равновесию, кинетики и динамики.

Материалы и методы исследования

Адсорбционный процесс изучали равновесным методом в течение 24 ч, при этом 6 ч растворы равномерно встряхивали. Адсорбат представлял собой водные растворы диметилформамида, где концентрация составляла 0,001–0,1 моль/дм³ [2].

Т.А. Краснова,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Н.В. Соловьев*,
аспирант, ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Для проведения кинетических измерений образцы сорбента массой 1 г помещали в колбы, в которые добавляли по 100 см³ исследуемого раствора адсорбата. Кинетические исследования проводили во временном интервале от 2 до 150 мин.

Адсорбцию в динамических условиях проводили на лабораторной колонке с параметрами $H=7$ см, $d=1,5$ см. Раствор адсорбата пропускали через неподвижный слой адсорбента с постоянной скоростью в течение 120 мин, концентрацию диметилформамида определяли через каждые 5 мин. Скорость пропускания раствора через неподвижный слой адсорбента составляла 1,4 м/ч. Исходная концентрация диметилформамида составляла 0,1 моль/дм³.

Концентрацию диметилформамида в растворах определяли по стандартной методике на спектрофотометре СФ-46.

Результаты и их обсуждение

По результатам измерений были построены изотерма адсорбции (рис. 1), кинетическая (рис. 2) и динамическая (рис. 3) кривые.

Анализ изотерм адсорбции позволяет сделать заключение о том, что АГ-ОВ-1 более эффективен для извлечения диметилформамида. Рассчитанное значение характеристической энергии свидетельствует о том, что процесс адсорбции идет в основном в мезопорах независимо от природы активного угля. Путем измерения параметров пористой структуры активных углей установлено, что образец АГ-ОВ-1 характеризуется более раз-

* Адрес для корреспонденции: sol.j@mail.ru

витой мезопористостью по сравнению с АГ-5 (табл. 1). Данные индикаторного метода исследования кислотности поверхности сорбентов (табл. 2) показывают, что АГ-ОВ-1 содержит большее количество кислородсодержащих (гидроксильных и кетонных) поверхностных функциональных групп [2]. Оба этих фактора обеспечивают более высокую адсорбционную активность образца АГ-ОВ-1 по отношению к диметилформамиду.

Для оптимизации процесса адсорбции необходимо знать лимитирующую стадию массопереноса, которая позволит рассчитать коэффициент массопереноса. Определение лимитирующей стадии массопереноса проводилось по данным результата кинетических измерений (рис. 2), при этом были рассчитаны основные параметры и построены кривые степени достижения равновесия γ от времени адсорбции t . Расчет проводили только для АГ-ОВ-1, так как по данным статических измерений он наиболее перспективен для извлечения диметилформамида из водных растворов.

Степень достижения равновесия находили по формуле:

$$\gamma = a_t/a_p, \quad (1)$$

где a_t – адсорбция за время t ; a_p – значение равновесной адсорбции.

Зависимость степени достижения равновесия от времени адсорбции носит прямолинейный характер до $\gamma=0,3$, следовательно, можно предположить, что гранулы образцов активных углей соответствуют квазигомогенной модели, что позволяет вести расчет по этой модели.

По формуле (2) был рассчитан безразмерный кинетический параметр T :

$$y = 1 - e^{-T} \quad (2).$$

Зависимость T от y является теоретической кинетической кривой. Определение лимитирующей стадии сводится к сопоставлению теоретической и экспериментальной кривых при одинаковых значениях y . График зависимости T от t в случае, когда лимитирующая стадия, которой является внешний массообмен, описывается прямой, проходящей через начало координат.

Данные расчета свидетельствуют, что процесс адсорбции активного угля АГ-ОВ-1 контролируется внешним массопереносом в течение первых 20 мин.

Коэффициент внешнего массопереноса при адсорбции из растворов можно найти из общего коэффициента общего массопереноса

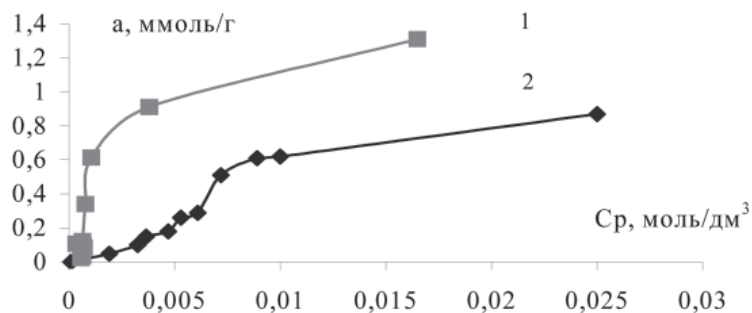


Рис. 1. Изотермы адсорбции диметилформамида образцами активных углей АГ-ОВ-1 (1) и АГ-5 (2).

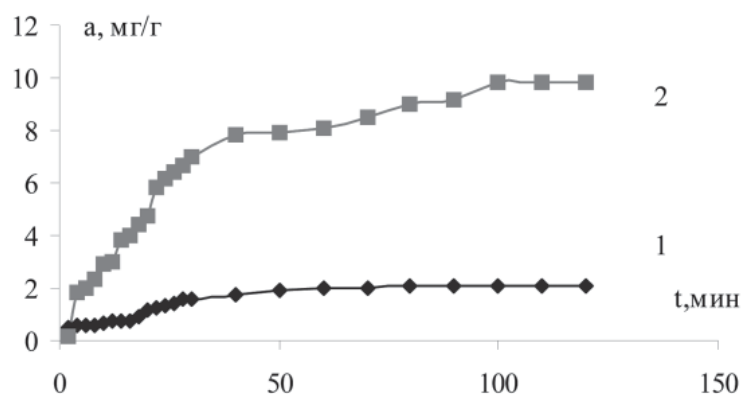


Рис. 2. Экспериментальные кинетические кривые адсорбции диметилформамида образцами активных углей АГ-5 (1) и АГ-ОВ-1 (2).

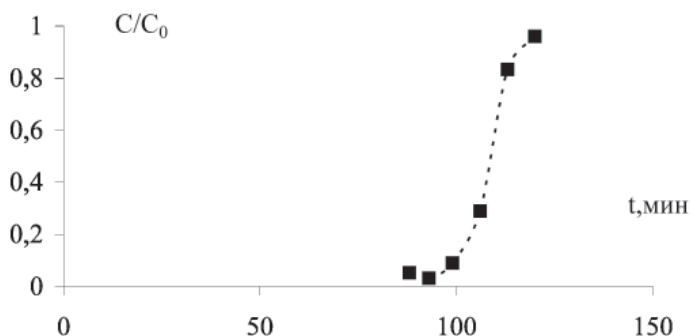


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная динамические выходные кривые для образца активного угля АГ-ОВ-1 (на теоретические кривые точками нанесены экспериментальные данные).

Таблица 1

Параметры пористой структуры образцов

Образец	$S_{БЭТ}$ м ² /г	$S_{микро}$ м ² /г	V_S см ³ /г	$V_{микро}$ см ³ /г	$V_{мезо}$ см ³ /г
АГ-ОВ-1	682	369	0,46	0,22	0,24
АГ-5	925	554	0,60	0,47	0,13

Таблица 2

Содержание поверхностных функциональных групп

Образец	-ОН	-COOH	-COO-	=C=O
АГ-ОВ-1	0,213	0,032	0,078	2,08
АГ-5	0,172	0,030	0,156	2,07

са, если лимитирующей стадией является внешний массообмен.

Коэффициент внешнего массообмена рассчитывается по формуле:

$$\beta = \operatorname{tg} \alpha / (V_3 / V_p + k_r), \quad (3)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона начального участка зависимости T от t ;

V_3 – суммарный объем массы адсорбента, см^3 ;

V_p – объем раствора адсорбата, контактирующего с адсорбентом, см^3 ;

k_r – константа Генри ($k_r = ap/Cp$).

Рассчитанное значение β составило 0,011.

Полученные результаты позволяют предположить, что при проведении процесса адсорбции в динамических условиях можно ожидать высокую степень извлечения диметилформамида из стока при средней скорости фильтрации 1,4 м/ч.

Сравнение стоимости, адсорбционной активности и технологических свойств исследуемых углей позволило рекомендовать для практической реализации активный уголь марки АГ-ОВ-1 [3].

Известно, что в практике адсорбционная очистка осуществляется в непрерывном режиме. Поэтому проведено экспериментальное исследование процесса адсорбции в динамических условиях на образце АГ-ОВ-1. Выходная динамическая кривая приведена на *рис. 3*

Ключевые слова:

активный уголь,
диметилформамид

Заключение

Для оптимизации процесса очистки сточных вод от диметилформамида возможно использование математического моделирования на основе фундаментальных уравнений адсорбции, данных кинетики и динамики. Совпадение расчетных и экспериментальных данных (*рис. 3*) подтверждает возможность использования этого способа оптимизации.

Представленные результаты показали возможность использования промышленного активного угля для извлечения диметилформамида из водных растворов.

Литература

1. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.
2. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман. Харьков: Гос. ун.-т., изд-во литер. по черной и цветной металлургии, 1957. 636 с.
3. Мухин. В.М. Активные угли России / В.М. Мухин., А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. М.: Металлургия, 2000. 352 с.

T.A. Krasnova, N.V. Solov'ev

DEVELOPMENT OF ADSORPTION METHOD FOR DIMETHYLFORMAMIDE RECOVERY FROM WASTE WATER

Integrated study of dimethylformamide adsorption from standardized test solution by commercial activated carbon was carried out. Basic adsorption parameters essential for engineering design of adsorption column were estimated.

Key words: activated carbon, dimethylformamide.

ВЛИЯНИЕ СТОКОВ

с территории г. Смоленск

на гидрохимический режим

МАЛЫХ ВОДОТОКОВ

Проведена оценка качества воды ручьёв на урбанизированной территории в отдельные сезоны года и в периоды поступления в них поверхностных стоков. Установлено, что наиболее значительное загрязнение водотоков происходит в периоды поступления в них поверхностных вод. В такие периоды заметно повышается содержание биогенных компонентов, органических веществ, фенолов, АСПАВ, нефтепродуктов.

Введение

В рамках действующей системы Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды проведение гидрохимических наблюдений предусмотрено в основном на крупных реках и водоёмах [1, 2]. На малых водотоках, протекающих в пределах урбанизированных ландшафтов, испытывающих наиболее значительное антропогенное воздействие, мониторинг таких наблюдений весьма ограничен. В основном эти наблюдения проводят эпизодически, ограничиваясь чаще изучением санитарного состояния водных объектов [3, 4]. Недостаточный учёт влияния урбанизированной территории на качество воды в малых реках не позволяет дать объективную оценку их влияния на гидрохимический режим крупных рек, выявить роль отдельных факторов, обуславливающих пространственно-временную изменчивость качества воды в реках. Учитывая это, нами впервые на территории г. Смоленск были в течение трёх лет проведены наблюдения за качеством воды двух малых водотоков, полностью протекающих в пределах территории города. Исследования проводили с целью выявить основные особенности гидрохимического режима малых водотоков, протекающих в пределах территории города и оценить роль отдельных природных и антропогенных фак-

И.В. Анкинович,
начальник
лаборатории
мониторинга
загрязнения
окружающей среды,
ФГБУ Смоленский
центр
по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды
(ФГБУ Смоленский
ЦГМС)

В.А. Шкаликов,
доктор
географических наук,
профессор кафедры
физической
географии, ФГБОУ
ВПО Смоленский
государственный
университет

торов на качество воды в них. Главные задачи исследований: определить химический состав ручьёв Чуриловский и Рачевка; выявить изменения химического состава воды в различные гидрологические фазы; оценить качество воды ручьёв по сравнению с р. Днепр; определить показатели качества воды малых водотоков, наиболее подверженных антропогенному влиянию.

Материалы и методы исследования

Для выявления влияния урбанизированных территорий на гидрохимический режим малых водотоков нами в течение 2008-2010 гг. были проведены наблюдения за химическим составом воды протекающих по территории г. Смоленск ручьёв Чуриловский и Рачевка. Пробы воды отбирали в устьевой части ручьёв в межени, в половодье, после выпадения ливневых и продолжительных дождей, осенью, перед установлением снежного покрова. Отбор, консервацию и анализ проб воды проводили в соответствии с нормативными документами, принятыми в системе Росгидромета [5].

Непосредственно на месте отбора измеряли водородный показатель (рН), растворенный кислород. В лаборатории в пробах воды определяли взвешенные, биогенные и органические (по БПК₅, ХПК) вещества, главные ионы (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды, кальций, магний, сумму натрия и калия), фенолы летучие, нефтепродукты, анионные синтетические поверхностно-активные вещества (АСПАВ).

Летучие фенолы в пробах определяли в день отбора экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром, массовую концентрацию нефтепродуктов – ИК-фото-

* Адрес для корреспонденции: innaan@mail.ru

метрическим методом, основанном на выделении нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом и последующим отделением углеводородов от соединений других классов в колонке с оксидом алюминия. Измерения массовой концентрации АСПАВ в пробах проводили экстракционно-фотометрическим методом с использованием бис(этилендиамин)меди(II). Оценку качества воды проводили с учетом установленных нормативов – предельно допустимых концентраций (ПДК) для химических ингредиентов в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения [6].

В мае 2011 г. было проведено обследование экологического состояния водосборов ручьев.

Результаты и их обсуждение

Ручьи протекают полностью в пределах левобережной части территории города и впадают в р. Днепр, ограничивая с запада (руч. Чуриловский) и востока (руч. Рачевка) его центральную часть (рис. 1). Длина первого из этих ручьев 2,5 км, второго – 3,2 км. Водосборы и долины ручьев имеют много сходных черт, характеризующих их морфологические особенности и экологическое состояние. Формы водосборов вытянуты в направлении север-юг, заметно расширены в верхней части, асимметричны. Долины ручьев на значительном протяжении глубокие, склоны крутые, местами почти

Ключевые слова:

ручьи,
городская
территория,
гидрохимический
режим,
поверхностный сток,
качество воды,
загрязнение

отвесные. В нижней части ширина долин заметно увеличивается, склоны становятся более пологими.

На большей части водосборы ручьев застроены многоэтажными, в основном жилыми зданиями. В нижней части водосборов преобладают одноэтажные дома, построенные во второй половине прошлого века, и современные коттеджи. Зелёные насаждения сохранились, в основном, в долинах ручьев, в большей степени на их верхних и средних участках. В целом доля площади водосбора под индивидуальной застройкой и зелёными насаждениями на водосборе руч. Рачевка выше, чем на водосборе руч. Чуриловский. Во многих местах прилегающие к долинам участки и частично склоны долин застроены гаражами. Многочисленны в долинах ручьев и боковых оврагах свалки мусора. Сброс вод поверхностного стока в долины ручьев и приуроченные к ним овраги неорганизован, что является основной причиной развития эрозионных процессов. Нормально функционирующие водосборные гидротехнические системы на склонах долин и оврагов встречаются очень редко. Сбрасываемые воды не очищаются, многие ручьи на склонах протекают через свалки мусора.

Наличие многочисленных свалок мусора, развитие эрозии и сброс неочищенных поверхностных вод с водосборов приводят к существенному ухудшению качества воды в

Рис. 1. Карта-схема расположения ручьев Чуриловский и Рачевка на территории г. Смоленск.



ручьях в периоды продолжительных и ливневых дождей.

Ручьи не пересыхают даже в самые засушливые годы. В межень расходы воды в устьях ручьёв Чуриловский и Рачевка колеблются, соответственно, в пределах 20-30 и 30-40 л/с. Питание ручьёв при отсутствии поверхностного стока происходит не только за счёт подземных вод, в основном первого межпластового водоносного горизонта толщи четвертичных отложений, но и за счёт сброса вод с отдельных предприятий, утечки воды с водопроводной сети и других неустановленных источников. В питании руч. Рачевка намного более заметна доля подземных вод. Дебит только двух основных источников подземных вод в долине этого ручья (Марголинский и Городской ключи) превышает 10 л/с. Различия в особенностях питания ручьёв, в процентах площади под зелёными насаждениями по их водосборам сказываются и на качестве воды водотоков, что хорошо видно из полученных данных.

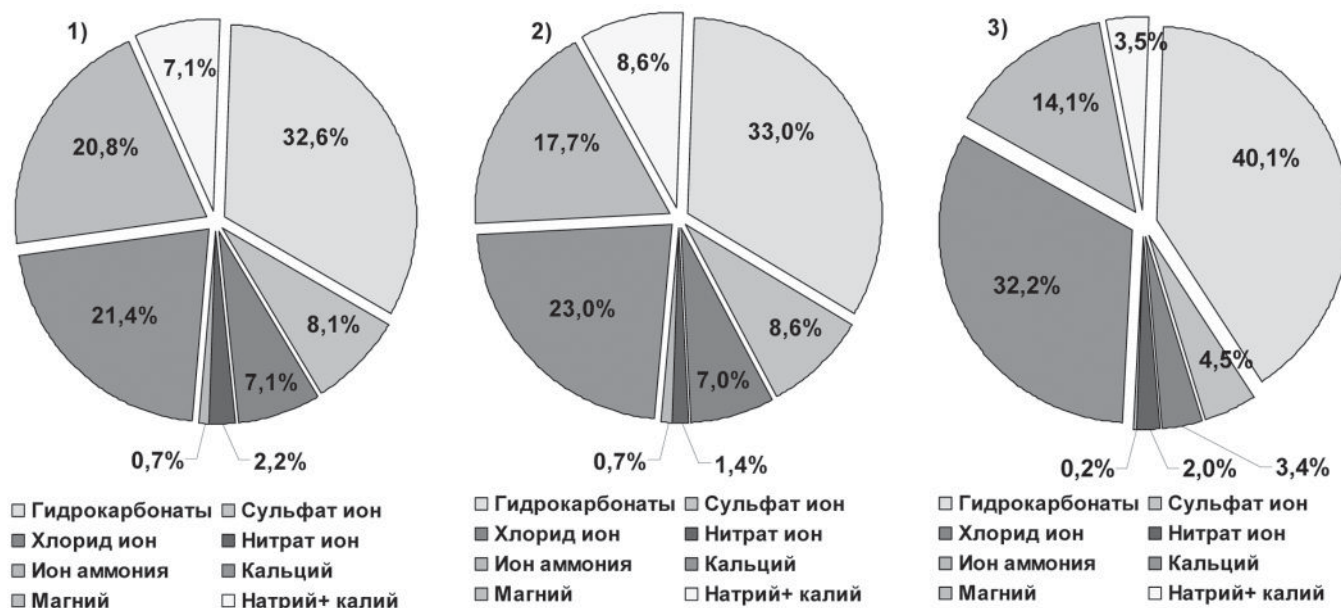
По химическому составу ручьи относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы, но руч. Чуриловский ко второму типу, для которого характерно следующее соотношение между ионами в процентах в пересчете на количество вещества эквивалента: $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$, руч. Рачевка – к третьему типу с соотношением ионов: $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. По количеству растворенных минеральных веществ ручьи относятся к водным объектам повышенной минерализации (по классификации [7]). Гидрологический и гидрохимический режим ручьёв характеризуется большой изменчивостью.

В анионном составе в воде ручьев преобладающими являются гидрокарбонат-ионы, вклад

которых в общую минерализацию составил 32,6-33 % экв., что на 7 % экв. меньше, чем в р. Днепр в районе г. Смоленск (рис. 2). Среднегодовые концентрации гидрокарбонатов в воде ручьёв Чуриловский и Рачевка различались незначительно (от 356 до 364 мг/дм³ в первом из них и от 312 до 364 мг/дм³ во втором). По сравнению с меженными периодами в периоды снеготаяния и выпадения дождей, особенно ливневых, концентрация гидрокарбонатов заметно снижалась.

Вклад *сульфат*-иона в общую минерализацию воды ручьёв в среднем составил 8,1–8,6 % эквивалента, что почти в 2 раза выше, чем в р. Днепр (рис. 2). Среднегодовые концентрации сульфатов в воде руч. Чуриловский изменялись от 68,3 до 80,1 мг/дм³, руч. Рачевка – от 59,4 до 66,1 мг/дм³. В отдельные периоды (чаще в зимнюю межень и осенью) содержание их в воде ручья превышало ПДК или было близким к этому показателю. *Хлорид*-ионы составляли 7,0 % эквивалента в общей минерализации в воде обоих ручьёв, что в среднем в 2 раза выше, чем в воде р. Днепр в районе г. Смоленск (рис. 2). Среднегодовые концентрации этого компонента изменялись от 41,7 до 50,5 мг/дм³ в воде руч. Чуриловский и от 39,0 до 41,7 мг/дм³ в воде руч. Рачевка. В периоды после схода снега и выпадения ливневых дождей заметно существенное снижение концентраций хлоридов в воде ручьёв. Минимальные концентрации в эти периоды составляли 15,2 мг/дм³ в воде руч. Чуриловский и 20,2 мг/дм³ в воде руч. Рачевка.

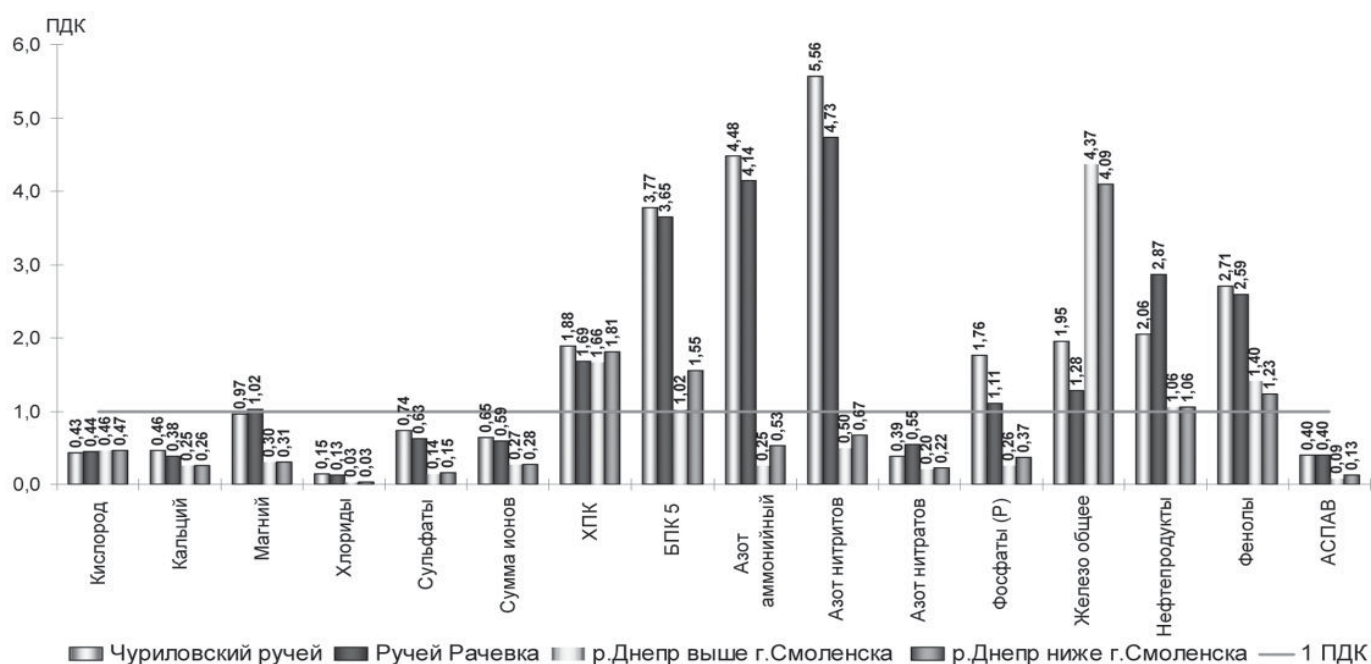
Рис. 2. Относительное содержание отдельных компонентов (%) в пересчете на количество вещества эквивалента в ручьях Рачевка (1), Чуриловский (2) и в р. Днепр ниже г. Смоленск (3) в среднем за 2008-2010 гг.



В катионном составе в воде ручьёв ведущая роль принадлежит кальцию (21,4–23,0 % экв.) и магнию (17,7–20,8 % экв.). По сравнению с р. Днепр для ручьёв характерно увеличение доли магния в общей минерализации (рис. 2). Наибольшие концентрации кальция и магния отмечали в меженные периоды. В эти периоды концентрация магния в воде обоих ручьёв заметно увеличивалась, обычно превышая ПДК в зимнюю межень, а иногда и в летнюю. Очень высокая концентрация магния в воде руч. Рачевка (108,4 мг/дм³) была отмечена и в период выпадения ливневого дождя в 2008 г. В ручьях города магниевая жесткость могла достигать 50-60 % и более общей жесткости, что характерно для поверхностных вод с высоким содержанием сульфат-ионов [5]. Концентрация кальция в периоды после схода снега и интенсивных ливневых дождей могла снизиться в несколько раз по сравнению с другими периодами. Растворенные соли кальция и магния определяют величину жёсткости воды. В период половодья и выпадения осадков величина жесткости воды ручьев снижалась до значений «средней жесткости» (4-8 °Ж). В периоды межени жесткость воды повышалась. В руч. Чуриловский вода в эти периоды переходила в категорию «жесткой» (9,5-10,7 °Ж). Содержания ионов натрия и калия в воде ручьев города варьировало в широком диапазоне, что связано как с изменчивостью концентрации этих компонентов в различные гидрологические фазы в зависимости от объема и интенсивности стока, так и с погрешностью определения суммы натрия и калия расчетным методом. Однако в среднем, по сравнению с р. Днепр в районе г. Смоленск, в обоих ручьях отмечалось повышение

вклада ионов натрия и калия в общую минерализацию в 2,0–2,4 раза (рис. 2), что указывает на увеличение доли почвенной составляющей в формировании качества воды в них. Ручьи г. Смоленск относятся к водным объектам с повышенной минерализацией. Среднегодовые показатели суммы ионов в воде руч. Рачевка близки к 600 мг/дм³, в руч. Чуриловский – к 650 мг/дм³. В воде руч. Чуриловский минерализация воды изменялась от 371,2 до 852,2 мг/дм³ в другом ручье – от 463,1 до 721,1 мг/дм³. Средние значения суммы ионов в воде ручьёв вдвое превышали этот показатель воды р. Днепр в районе г. Смоленск (рис. 3). В годовом ходе минерализации воды отмечается снижение концентрации суммы ионов в периоды после схода снега и выпадения дождей. Результаты анализов свидетельствуют, таким образом, о более высокой минерализации и концентрациях главных ионов в воде ручьев по сравнению с р. Днепр в районе г. Смоленск, а также о значительных колебаниях концентраций этих компонентов в течение года. Величина водородного показателя воды (рН) в ручьях изменялась в течение года в среднем в пределах 8,0-8,3 и находилась у верхнего диапазона значений ПДК. Режим растворенного кислорода в обоих ручьях в зоне влияния г. Смоленск удовлетворительный. Среднегодовые показатели концентрации растворенного кислорода изменялись в период наблюдений от 9,0 до 9,4 мг/дм³ в воде руч. Чуриловский и были одинаковыми (9,1 мг/дм³) в воде руч. Рачевка. В течение всего периода наблюдений

Рис. 3. Кратность превышения ПДК средних за 2008-2010 гг. показателей в р. Днепр и ручьях Чуриловский, Рачевка.



содержание кислорода в воде первого из этих ручьёв изменялось от 7,9 до 10,8 мг/дм³, второго – от 7,3 до 10,3 мг/дм³. Ручьи не замерзали зимой, температура воды в них была всегда выше, чем в р. Днепр.

Содержания взвешенных веществ в ручьях менялось в широком диапазоне – от 4,9 до 3621,8 мг/дм³. Максимальные концентрации взвешенных веществ отмечали после схода снега и в периоды выпадения интенсивных дождей весной или в начале лета при слабом развитии травостоя. Повышение их содержания в талой снеговой воде связано не только с эрозией, но и с увеличением загрязнения городской территории к началу снеготаяния. Ухудшение общей санитарной обстановки к этому времени обусловлено накоплением загрязняющих веществ в течение зимнего периода в снежном покрове, отсутствием уборки территории города зимой и в начале весеннего периода.

Наиболее заметно под влиянием стоков с территории города выражено загрязнение воды ручьёв биогенными веществами. Концентрация *аммонийного и нитритного азота* в воде обоих ручьёв во всех пробах превышала ПДК. Среднегодовые концентрации аммонийного азота в воде руч. Чуриловский за период наблюдения изменялись от 3,27 до 5,85 ПДК, в воде руч. Рачевка – от 2,41 до 5,04 ПДК, нитритного азота – соответственно от 4,62 до 6,12 ПДК и от 2,73 до 6,18 ПДК (рис. 4, 5). В воде руч. Чуриловский концентрации аммонийного азота в зимнюю межень и концентрации нитритного азота в летнюю межень более чем в 10 раз превышали ПДК, что соответствует уровню высокого загрязнения поверхностных вод суши [8]. В руч. Рачевка случаи высокого загрязнения аммонийным азотом зафиксированы в лет-

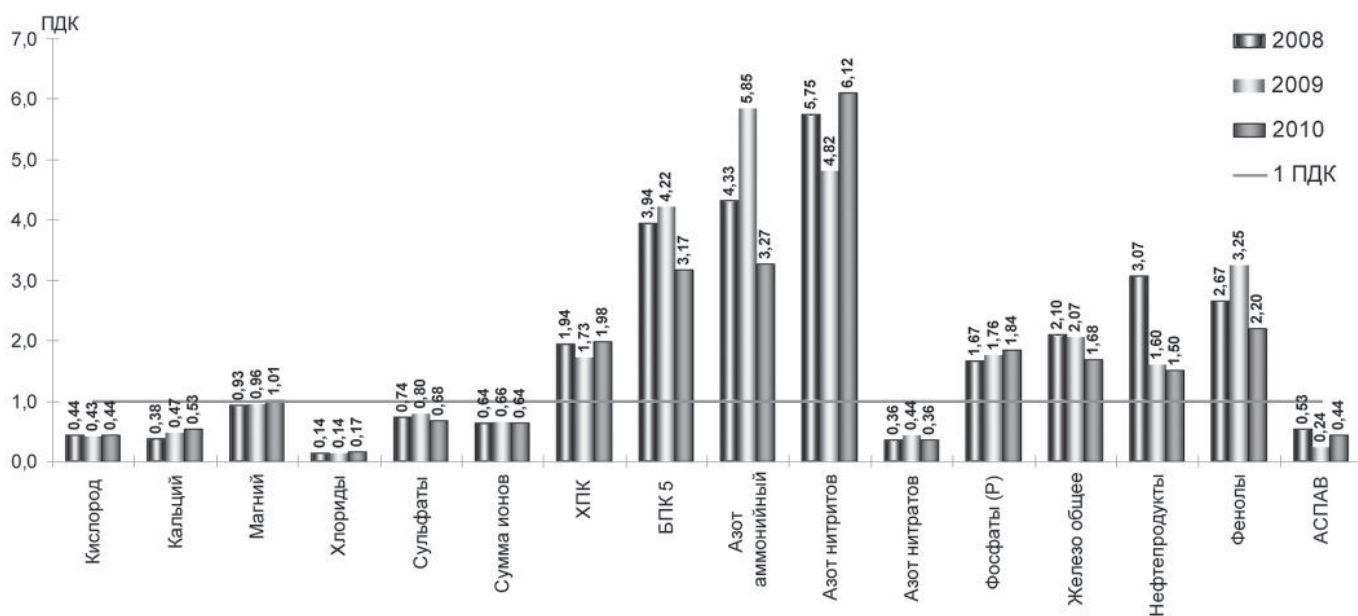
нюю межень и во время ливневого дождя, нитритным азотом – в летнюю межень 2009 г. Среднегодовые концентрации *азота нитратного* в воде ручьёв на протяжении всего периода наблюдений были ниже ПДК (рис. 4, 5), но более чем в 2 раза выше, чем в воде р. Днепр (рис. 3). В воде руч. Чуриловский среднегодовые концентрации азота нитратного изменялись в пределах 3,2-4,0 мг/дм³, в воде руч. Рачевка – от 4,7 до 5,3 мг/дм³.

Среднегодовые показатели концентрации *кремния* в воде ручьёв изменялись, в основном, в пределах 5,4-6,5 мг/дм³. В период снеготаяния и ливневых дождей концентрация кремния нередко заметно снижалась.

Влияние сточных вод городской территории проявляется и в повышении концентрации *фосфатов*. Содержание их в воде ручьёв было заметно выше, чем в воде р. Днепр (рис. 3). Концентрация фосфатов (в пересчете на фосфор) в воде руч. Чуриловский во все периоды наблюдений за исключением двух случаев (в период снеготаяния и выпадения интенсивного ливневого дождя при максимальных значениях концентраций взвешенных веществ) превышала ПДК для эвтрофных водных объектов. В руч. Рачевка фосфаты превышали ПДК в 44 % проб.

Содержание *железа общего* в воде ручьёв города весьма нестабильно в силу наличия большого количества факторов, оказывающих существенное влияние на количество, состав и формы нахождения этого ингредиента в поверхностных и грунтовых водах. Среднегодовые концентрации железа общего в воде руч. Чуриловский находились в пределах 0,2 мг/дм³. В воде руч. Рачевка средне-

Рис. 4. Кратность превышения ПДК среднегодовых показателей в руч. Чуриловский.



годовая концентрация этого компонента в 2009 г. составила 0,23 мг/дм³, в остальные годы была меньше ПДК. Средние за период наблюдения концентрации железа общего в воде ручьёв были заметно ниже, чем за этот же период в воде р. Днепр в районе г. Смоленска (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в питании ручьёв города участие болотных вод незначительно.

Загрязнение воды ручьёв стоками с городской территории подтверждается высокими значениями концентраций *легкоокисляемых органических веществ (по БПК₅)*. Во всех пробах воды, отобранных в период наблюдений в ручьях, величина БПК₅ превышала ПДК. При этом превышение было весьма значительным (рис. 3-5). В отдельных пробах величина БПК₅ превышала 10 мг/дм³, что соответствует уровню высокого загрязнения поверхностных вод суши [8]. Средние значения величины БПК₅ в воде городских ручьёв значительно превышали этот показатель в воде р. Днепр в районе г. Смоленск (рис. 3).

Во всех отобранных в ручьях пробах воды было выше ПДК и *общее содержание органических веществ (по ХПК)*. Средние за период наблюдений значения показателя ХПК изменялись в воде руч. Чуриловский от 25,9 до 29,7 мг/дм³, в воде руч. Рачевка – от 23,5 до 27,5 мг/дм³. Максимальные значения этого показателя достигали в первом из этих ручьёв 59 мг/дм³, во втором – 40 мг/дм³. Значительное загрязнение водных объектов городской территории органическими веществами связано не только с наличием большого количества свалок в оврагах, балках и долинах ручьёв, но и со сбросом в них неочи-

щенных ливневых и сточных вод с небольших предприятий, не имеющих очистных сооружений.

Среднегодовые концентрации *летучих фенолов* в воде ручьёв города находились в пределах 0,002-0,003 мг/дм³, что в 2-3 раза выше ПДК и в 2 раза выше, чем в р. Днепр (рис. 3). Наиболее высокое содержание летучих фенолов в воде ручьёв характерно для зимней межени. В воде руч. Рачевка содержание их в этот период года превышало ПДК в 2-3 раза, в воде руч. Чуриловский – в 3-5 раз.

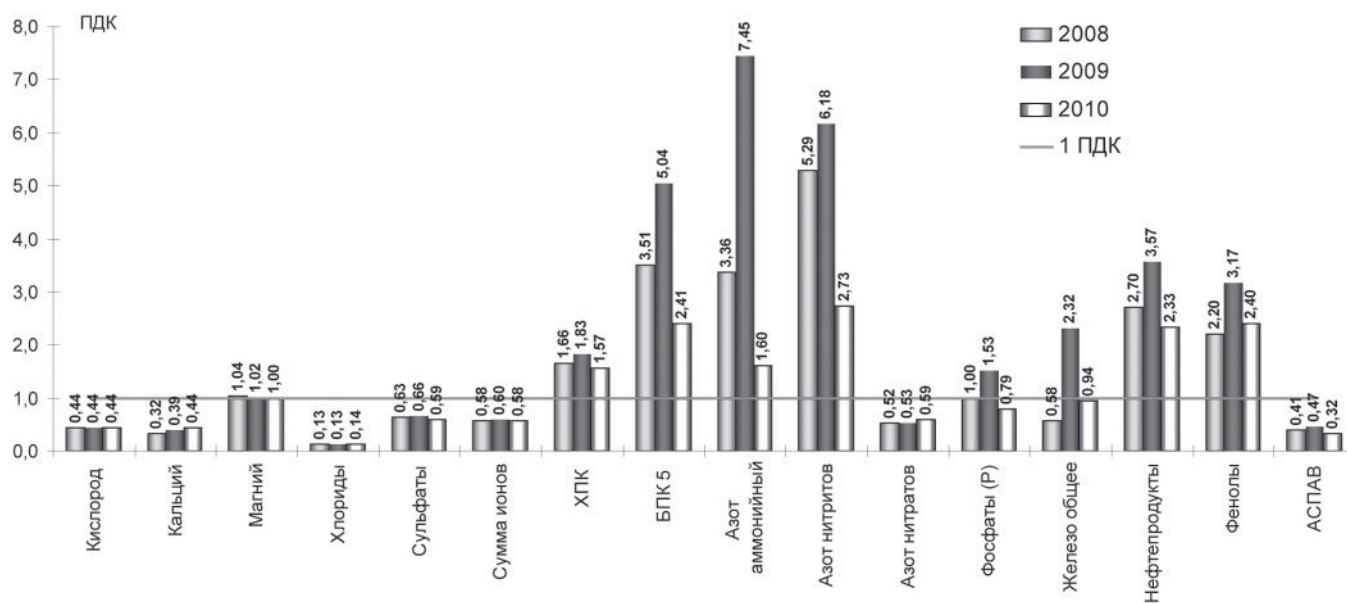
Содержание АСПАВ в воде ручьёв обычно невелико. Зафиксированы единичные случаи превышения ПДК по содержанию в воде этих веществ. В среднем концентрации АСПАВ в воде ручьёв была в несколько раз выше, чем в воде р. Днепр в районе г. Смоленск (рис. 3).

Загрязнение ручьёв *нефтепродуктами* носит неустойчивый характер. Наиболее высокое их содержание, в 10-11 раз превышающее ПДК, характерно для осеннего периода. Однако, превышения ПДК нефтепродуктами отмечалось не только в осенний период, но и при выпадении осадков в тёплое время года. В среднем содержание нефтепродуктов в воде ручьёв было в 2-3 раза выше, чем в воде р. Днепр.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что гидрохимический режим малых водотоков существенно изменяясь в течение года, заметно ухудшается под влиянием стоков с урбанизированных территорий. Наблюдается повышение почти всех показателей химического состава воды. Наибольшему антропогенному влиянию подвержен режим биогенных элементов –

Рис. 5. Кратность превышения ПДК среднегодовых показателей в руч. Рачевка.



азота аммонийного, азота нитритного, фосфатов. Городской сток заметно увеличивает содержание в воде ручьев органических веществ (по БПК₅ и ХПК), взвешенных веществ, фенолов, АСПАВ, нефтепродуктов. Для улучшения экологического состояния долинно-овражных систем в городах необходимо разрабатывать и осуществить поэтапно комплекс мероприятий, позволяющих более рационально использовать эти природные системы и существенно снизить загрязнение водных объектов. В этом комплексе необходимо предусматривать устройство гидротехнических сооружений, распылителей стока, крепление откосов и иные мероприятия, обеспечивающие противоэрозионную организацию территории. В него должны входить также сооружение прудов отстойников, биологических прудов, посадки деревьев, кустарников. Для улучшения качества этих вод следует обеспечить в городах и соблюдение необходимых санитарных норм.

Литература

1. Обзоры состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2000-2009 гг. М.: Росгидромет
2. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Ежегодник 2004-2006. // Электронный ресурс: <http://www.ghi.aanet.ru/taxonomy/term/7>
3. Рудковская Л.Б. Изучение распространения холерных вибрионов в воде открытых водоёмах Смоленской области в 1982-2001 гг. / Л.Б. Рудковская, Т.А. Парфёнова, В.Е. Крутилин, С.В. Рогутский // Мат. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы обеспече-

- ния санитарно-эпидемиологического благополучия и охраны здоровья населения центрального региона России», посвящённой 80-летию Государственной санитарно-эпидемиологической службы России., Смоленск: Изд-во: Универсум, 2002. С. 337-338.
4. Савельева Л.Ф. Рекреационные зоны Смоленской области / Л.Ф. Савельева, Е.В. Шупрякова // Мат. V Всерос. науч.-практ. конф. «Здоровье и здоровый образ жизни: состояние и перспективы», посвящённой 15-летию Смоленского гуманитарного университета, 85-летию санитарно-эпидемиологической службы Российской Федерации. Смоленск: Изд-во: Универсум, 2007. С. 139-141.
 5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч. 1 / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на Дону: НОК, 2009. 1044 с.
 6. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
 7. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 442 с.
 8. Инструкция по формированию и представлению оперативной информации об экстремально высоких и высоких уровнях загрязнения поверхностных и морских вод, а также их аварийном загрязнении. М.: ИГКЭ, 2001. 17 с.



I.V. Ankinovich, V.A. Shkalikov

THE INFLUENCE OF RUNOFF FROM THE TERRITORY OF SMOLENSK TOWN ON THE HYDROCHEMICAL REGIME OF SMALL STREAMS

There has been done an assessment of water quality of streams in urban areas in some seasons and during periods of income of runoffs in them. It has been found that the most significant pollution of stream flows take place during periods in which proceeds the income of surface water in them. During such periods the content of biogenic components, organics, phenols, synthetic surface active substances, and petrochemicals increases considerably in them.

Key words: streams, urban area, hydro-chemical regime, runoff, water quality, pollution.

ПОВЫШЕНИЕ экологической БЕЗОПАСНОСТИ водных ресурсов ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ СВИНОВОДЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Загрязнение подземных вод навозом свиноводческих ферм может быть существенно снижено за счет применения навозосборников повышенной герметичности. Представлены основные положения конструкции экологически безопасного навозосборника и экономически эффективной технологии его реализации.

Введение

Экологическая защищенность подземных и поверхностных вод является одной из важнейших задач, связанных со строительством и эксплуатацией свиноводческих зданий и комплексов. Это связано с высокой агрессивностью свиного навоза и навозных стоков по отношению к материалам конструкций, из которых построены здания, а также по отношению к окружающей природной среде. Повышению безопасности свиноводческих сооружений и комплексов посвящены исследования, основные результаты которых представлены в [1]. В развитие указанных работ авторами усовершенствованы технические решения, результаты которых являются предметом настоящей статьи.

Водные ресурсы и водное хозяйство занимают особое место в хозяйственной жизни каждой страны вследствие их стратегической значимости в обеспечении социально-экономической, санитарно-гигиенической и экологической безопасности.

Запасы пресной воды в возобновляемых источниках определяют возможности борьбы с болезнями, снижения смертности, достижения санитарно-гигиенической стабильности и безопасности населения. Принято считать, что минимальное количество пресной воды для нужд сельского хозяйства, промышленности, энергетики и населения составляет 1700 м^3 в год на одного человека. При обеспеченности пресной водой ниже 1000 м^3 принято говорить о

состоянии дефицита водных ресурсов, а при уровне ниже 500 м^3 – об абсолютном дефиците воды [2]. По оценке ООН в 1995 г. при численности 5,7 млрд. человек считалось, что 92 % населения полностью обеспечены водой, 5 % ощущали напряженность в доступе к воде и 3 % испытывали ее недостаток. К 2050 г. ожидается рост населения до 9,4 млрд. человек, при неизменном общем объеме пресной воды на планете 58 % из них будут иметь возможность пользоваться водой без ограничений, 24 % – с ограничениями доступа к воде, а 18 % могут иметь проблемы с непокрываемым дефицитом воды. Дефицит воды в мире в 2000 г. находился на уровне 230 млрд. $\text{м}^3/\text{г}$, к 2025 г. дефицит пресной воды увеличится до 1,3-2,0 трлн. $\text{м}^3/\text{год}$. В 2030 г. 47 % населения в мире будут жить под угрозой водного дефицита. В докладе ООН «Вода в меняющемся мире» акцентировано внимание на том, что многие страны уже находятся на пределе возможностей использования водных ресурсов [3].

С учетом того, что отнесение государств к категории бедствующих в аспекте обеспеченности водными ресурсами признается при объеме ниже 1 тыс. м^3 воды в год на человека, Россия имеет относительно высокую обеспеченность по сравнению с другими странами. Ресурсы пресной воды в России вполне достаточны для удовлетворения потребностей как в настоящее время, так и в отдаленной перспективе. Общий объем ресурсов пресной воды позволяет России занимать лидирующее положение в Европе. На территории России расположены полностью или частично 8 из 50 крупнейших мировых бассейнов рек, имеется более 30 тыс. водохранилищ и прудов различного назначения и более 3 тыс. месторождений

А.П. Свинцов*,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой проектирования и строительства промышленных и гражданских сооружений ФГБОУ ВПО Российский университет дружбы народов

К.Е. Полюнов,
бакалавр техники и технологии, магистрант, ФГБОУ ВПО Российский университет дружбы народов

* Адрес для корреспонденции: svintsovap@rambler.ru

подземных вод. По данным ООН к 2025 г. Россия останется одним из немногих регионов мира с высокой удельной обеспеченностью пресной водой – более 20 км³ в год на одного человека. Ежегодно возобновляемые водные ресурсы речного стока России составляют в среднем 4,3 км³. В общем объеме водных ресурсов доля годового речного стока составляет 55 %. [4].

Поверхностные и подземные воды связаны между собой и оказывают взаимное влияние. Поверхностные воды в процессе цикла обновления пополняют подземные, которые в свою очередь передают им часть своего химического состава. Общий забор воды из природных водных источников в РФ в 2009 г. составил 75,4 км³, в т. ч. для обеспечения растущих потребностей в электроэнергии, газе и воде – 41,3 км³, сельском и лесном хозяйстве – 18,2 км³, промышленности – 5,3 км³. В современных условиях хозяйственно-экономическая деятельность приводит ко все возрастающей потребности в водных ресурсах. Структура водопотребления характеризуется следующими показателями: производственные нужды – 34,9 км³ или 60,5 %; хозяйственно-питьевые нужды – 10,6 км³ или 18,4 %; орошение – 7,9 км³ (13,7 %); сельскохозяйственное водоснабжение – 0,5 км³ (0,9 %); прочие нужды – 3,7 км³ (6,5%).

По данным Министерства природных ресурсов в России в 2009 г. из общего количества забранной из источников воды использовано 57,7 км³ воды, в том числе из поверхностных источников 45,2 км³, из подземных 7,0 км³ [5]. Сопоставление общего объема возобновляемых ресурсов пресной воды с объемом ее потребления позволяет утверждать о вполне достаточной обеспеченности страны водными ресурсами. Потери воды при транспортировке от водных источников до потребителей, интенсивное расходование воды всеми отраслями хозяйственной деятельности, сбросы сточных вод в поверхностные водоемы приводят к загрязнению воды, увеличению затрат на очистку, предъявляя особые требования к ее методам и технологиям. По данным ряда российских авторов [6, 7] в России проблема обеспечения населения качественной питьевой водой в XXI в. рассматривается как элемент национальной безопасности. В этой связи наиболее эффективным средством обеспечения высокого качества воды является поддержание поверхностных и подземных водных объектов в надлежащем экологическом состоянии, так как под влиянием антропогенного воздействия возможны нарушения всей системы использования водных ресурсов. Поверхностные воды гидравлически связаны с под-

земными, которые существенно чище в бактериальном отношении, но значительно больше минерализованы. В процессе гидравлического взаимодействия и ежегодного цикла возобновления поверхностные и подземные воды обмениваются составляющими элементами природного характера (например, ионным составом), а также компонентами антропогенного происхождения. Качество водных ресурсов, генезис, физико-химические и бактериологические свойства определяются не только гидрологическими условиями формирования водоемов, русел, водотоков и горизонтов подземных вод, но и степенью антропогенного воздействия на них.

Водообеспечение населения базируется на общих принципах использования водных ресурсов. В этой связи хорошее экологическое состояние водных объектов является залогом безопасного водоснабжения, снижения количества инфекционных заболеваний и смертности населения. По данным ООН почти 10 % болезней в мире можно избежать с помощью улучшения водоснабжения, очистки воды, гигиены и эффективного управления водными ресурсами [2]. Проблема экологической безопасности водных ресурсов настолько актуальна, что Генеральная Ассамблея ООН приняла резолюцию, в которой провозглашается право на безопасную и чистую питьевую воду и санитарии как право человека, имеющее важное значение для полноценной жизни и полного осуществления всех прав человека.

Интенсивное использование поверхностных вод приводит к ухудшению качества воды в них. Загрязнение воды зависит от многих факторов: технологии производства продукции сельского хозяйства и промышленности,



наличия или отсутствия очистных сооружений и др. В настоящее время в связи с ухудшением качества поверхностных вод в ряде регионов России основным в системе водопользования является использование подземных источников. Прогнозируемые ресурсы российских подземных вод составляют 869,1 млн. м³/сут на человека (317 км³/г), а эксплуатационные запасы – 95,5 млн. м³/сут на человека (30 км³/г). Основная часть подземных вод используется для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения. Доля подземных вод в общем балансе хозяйственно-питьевого водоснабжения в 2009 г. составила 45 %. Более 60 % городов и поселков городского типа удовлетворяют потребности в воде, используя подземные воды, а в сельской местности – 80-85 %. [5]. Используемые для питьевого водоснабжения подземные воды в основном соответствуют нормативам, однако их загрязнение в последние годы возрастает. Антропогенная нагрузка на подземные воды, обусловленная различными видами хозяйственной деятельности, продолжает оставаться одним из основных факторов, влияющих на гидрогеохимические процессы и вызывающих загрязнение подземных вод. В ряде регионов из-за загрязнения водоисточников, уменьшения их водности, засоления воды, загрязнения и истощения подземных вод сложилась крайне тяжелая ситуация с обеспечением населения питьевой водой. Наиболее широко распространенными загрязняющими веществами в подземных водах в результате антропогенного воздействия являются соединения азота и нефтепродукты. Загрязнение подземных вод соединениями азота связано, в основном, с деятельностью сельскохозяйственных предприятий и обусловлено проникновением загрязняющих веществ из накопителей отходов и полей фильтрации, орошением сточными водами от животноводческих комплексов и птицефабрик, а также фильтрацией вод с участков сельскохозяйственных массивов, обрабатываемых ядохимикатами и удобрениями. Существенное влияние на качество поверхностных и подземных вод оказывают животноводческие комплексы по содержанию и откорму животных.

Стабильное обеспечение продовольственной безопасности значительной части населения России требует дальнейшего развития животноводства в стране. В этом плане все большее значение приобретают вопросы интенсификации животноводства за счет строительства современных животноводческих зданий и применения прогрессивных технологий выращивания животных. Возведение животноводческих зданий для

свиноводческих комплексов, оснащенных современным технологическим оборудованием и инженерным обеспечением, позволяет не только эффективнее решать задачу обеспечения населения России мясомпродуктами, но и представляет собой одну из важнейших проблем общей экологической и санитарно-гигиенической безопасности людей и животных, так как предприятия животноводства являются основными загрязнителями водных объектов и почвы органическими отходами и распространителями возбудителей болезней, содержащихся в навозе, навозных стоках и производственных сточных водах.

В настоящее время в свиноводческих комплексах наиболее широко практикуется бесподстилочное содержание животных, при котором получается бесподстилочный жидкий навоз – подвижная смесь кала, мочи и технологической воды. От одного взрослого животного в среднем в сутки выходит от 5 до 15 кг навоза, в т.ч. 2-4 кг кала и 3-11 кг мочи. При использовании самотечной системы удаления навоза расход воды составляет до 7 л/сут на одно животное [8]. Количество и качество бесподстилочного навоза зависят от возраста животных, типа кормления, продолжительности откорма или содержания, количества воды, расходуемой при уборке навоза, и технологии накопления. В зависимости от содержания воды бесподстилочный навоз называют полужидким, жидким или навозными стоками. Объемная масса бесподстилочного навоза близка к 1, т. е. 1 м³ весит 1 т. Например, выход бесподстилочного навоза при самосплаве составит для комплексов на 5 тыс. свиней около 5 тыс. т [9].

Сложность решения задачи по обеспечению экологической безопасности свиноводческих зданий состоит в высокой агрессивности свиного навоза по отношению к материалам конструкций навозосборников и систем его транспортирования и хранения, а также по отношению к почвам, подземным и поверхностным водам. Высокая агрессивность навоза при непосредственном контакте с железобетонными элементами проявляется в химической коррозии бетона и арматуры, приводящей к образованию трещин и свищей, преимущественно в днищах навозосборников и лотков. Жидкая составляющая навоза (навозная жижа и навозные стоки) просачиваются сквозь образовавшиеся свищи и трещины в грунт и попадают в горизонты подземных вод. В периоды сезонного подъема горизонтов подземных вод происходит их инфильтрация в полости навозосборников с последующей эксфильтрацией, но уже «обогащенных» навозом.

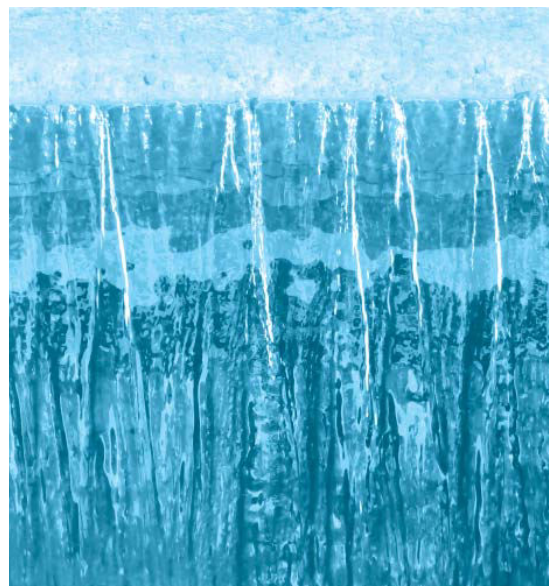
По своему химическому составу – содержанию азота, фосфора, ряда микроэлементов, навозные стоки представляют собой ценное органическое удобрение. Однако в эпидемиологическом отношении микроорганизмы, гельминты, содержащиеся в них, могут являться возбудителями инфекционных и паразитарных заболеваний. Исследованиями установлено, что навоз и навозные стоки характеризуются не только большим содержанием органических веществ (мочевины, фенолов, медицинских препаратов, добавляемых в корм и др.), неорганических веществ (соединений азота, тяжелых металлов и др.), но и включают патогенные и условно-патогенные микроорганизмы, гельминты с их высокой концентрацией и длительными сроками выживаемости. Свежий свиной навоз, в соответствии с «Критериями отнесения отходов к классу опасности для окружающей среды», утвержденных приказом МПР России от 15.06.2001 г. № 511, относится к третьему классу опасности (токсичные отходы) [10, 11]. Навозные стоки вызывают эрозию почвы, загрязнение подземных вод, активное размножение фитопланктона в близлежащих водоемах. Это особенно характерно для летнего периода высоких температур наружного воздуха и воды в поверхностных объектах. Как известно, основная часть территории России с сельскохозяйственными угодьями расположена в климатических условиях продолжительной и морозной зимы и короткого и жаркого лета. В летний период возникает особая потребность в орошении сельскохозяйственных угодий. В таких условиях загрязнения водных источников орошение полей становится невозможным из-за высокой опасности не только химического загрязнения выращиваемой сельскохозяйственной продукции, но и ее бактериального заражения.

Навозосборники и лотки, выполненные из древесины или железобетона, лишь частично обеспечивают защиту водных источников и сельскохозяйственных земельных угодий от попадания в них загрязнений, образующихся из свиного навоза. Использование загрязненной воды из поверхностных или подземных источников требует строительства громоздких и дорогостоящих очистных сооружений. Для утилизации и обезвреживания осадка, образующегося при очистке воды, необходимо применение дополнительных технологических узлов с соответствующими энергетическими и трудовыми затратами. Загрязнение водных объектов приводит к необходимости разработки и применения более совершенных и одновременно более дорогостоящих технологий

водоподготовки. Современный уровень очистки сточных вод недостаточен. Даже в водах, прошедших биологическую очистку, содержится большое количество нитратов и фосфатов. Это обуславливает удорожание воды и потенциальную возможность снижения уровня доступности к безопасной питьевой воде. Под натиском антропогенной нагрузки природные водоемы уже не в состоянии самоочищаться, и требуются значительные средства на природоохранные мероприятия. Наибольшие инвестиции в основной капитал природоохранных мероприятий направляются на охрану и рациональное использование водных ресурсов. Это вызвано значительной антропогенной нагрузкой на них и высокой стоимостью технологий, применяемых для охраны и очистки водных объектов.

Поиск безопасных для здоровья населения и не загрязняющих окружающую среду способов защиты от агрессивного влияния стоков представляет собой одну из первоочередных проблем и требует разработки и внедрения эффективных технологий создания навозосборников с высокими экологическими и гидроизоляционными характеристиками. Совершенствование барьерных функций навозосборников свиноводческих комплексов для защиты водных ресурсов является перспективным направлением рационального использования природной среды. Конструктивные решения сооружений сбора, накопления и хранения навоза и навозных стоков, должны обеспечивать их герметичность и исключать процессы фильтрации жидкости в грунт и инфильтрации грунтовых вод.

Обеспечение герметичности емкости для сбора навоза является весьма значимой про-



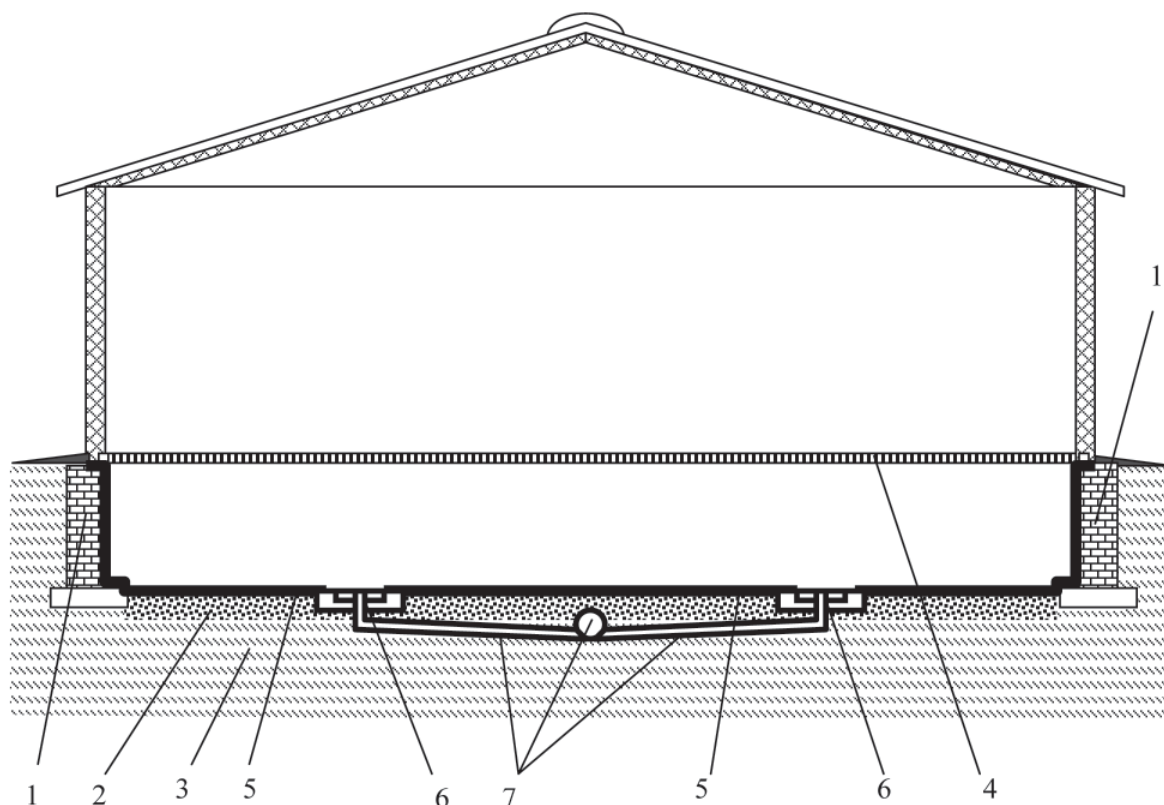


Рис. 1. Схема навозосборника повышенной герметичности.
 1 – стена навозосборника; 2 – уплотненный грунт основания; 3 – природный грунт; 4 – решетчатый пол; 5 – гидроизоляционный ковер; 6 – навозоотводящая воронка; 7 – трубопровод навозоотведения.

блемой строительства и эксплуатации свиноводческих зданий. Удаление навоза и его транспортирование за пределы животноводческих помещений производится механическими и гидравлическими (самотечными системами непрерывного и периодического действия, а также прямым смывом водой) способами. Самотечная система удаления навоза периодического действия вакуумного типа применяется на животноводческих предприятиях при бесподстильном содержании животных. Сбор навоза и навозных стоков в навозосборники системы самосплавного навозоудаления периодического действия вакуумного типа осуществляется через щелевые полы, на которых расположены животные. Это значительно ускоряет и облегчает работу по удалению навоза и поддержанию чистоты в помещениях. Из навозосборника навоз транспортируется по трубопроводу к навозохранилищу. Смещение акцента на придание навозосборникам свиноводческих зданий барьерно-защитных функций позволило авторам разработать и усовершенствовать технические решения навозосборников [12, 13], характеризующиеся высокой технологичностью строительства и эксплуатации, устойчивостью

конструкций к агрессивному воздействию навоза и более низкими значениями первоначальной стоимости и эксплуатационных затрат (рис. 1).

Разработанные технические решения использованы при строительстве свиноводческих комплексов в Измалковском районе Липецкой области, в Жирятинском районе Брянской области, в Павловском районе Краснодарского края. В настоящее время в производстве находятся свинофермы в Жирятинском районе Брянской области и в Рославльском районе Смоленской области. Конструкции навозосборников характеризуются высокими экологическими и гидроизоляционными характеристиками, не требуют применения дорогостоящих бетонов высоких марок и высокой химической и водостойкости, а также технологичны в производстве работ при значительном снижении одновременных и эксплуатационных затрат по сравнению с аналогами.

Особенность работы навозосборника заключается в следующем. Животные размещены в станках, имеющих, по крайней мере, часть пола, выполненного из решетчатых плит. При дефекации животных их каловая масса и навозная жижа поступают сквозь решетчатый пол в полость навозосборника, днище которого устроено по основанию из уплотненного грунта со структуризацией и увлажнением водным раствором полиакриламида. Использование водного раствора полиакриламида в количестве, необходимом для полу-

чения оптимальной влажности грунта при его уплотнении, позволяет получить основание днища навозосборника высокого качества с необходимой и достаточной несущей способностью для укладки на него гидроизоляционного ковра, выполненного из гибкого непроницаемого для жидкости материала (геомембраны). Геомембрана, закрепленная на горизонтальных поверхностях стен и по днищу на опорных плитах в местах установки навозоотводящих воронок, позволяет обеспечить устойчивость днища к воздействию сил, возникающих при движении навоза по днищу. Навоз накапливается в навозосборнике с последующим удалением по самосплавной вакуумной системе периодического действия в навозохранилище для дальнейшего технологического передела. На всем пути от животного до трубопровода системы навозоотведения навоз не имеет непосредственного физического контакта с материалом конструкции навозосборника и крепежных элементов, для которых он является агрессивным веществом.

Закрепление гидроизоляционного ковра на горизонтальных и вертикальных поверхностях стен по контуру, а также по поверхности днища на опорных плитах навозоотводящих воронок позволяет обеспечить надежную работу навозосборника при эксплуатации свиарника, при промывке, соскоблении навозной массы или ее самотечном перемещении по поверхностям. На *рис. 2* представлен внешний вид гидроизоляционного ковра в процессе укладки на днище навозосборника.

Применение водного раствора полиакриламида для увлажнения грунта при его уплотнении позволяет получить основание днища высокого качества и несущей способности. Гидроизоляционный ковер, выполненный из полиэтиленовой геомембраны, и отведение навоза через специальные воронки позволяют предотвратить образование коррозионных свищей и трещин и исключить попадание жижи навозных стоков в грунт и подземные воды.

Заключение

Территория России характеризуется высокой обеспеченностью ресурсами пресной воды, и их количество не вызывает опасений в ближайшей и относительно отдаленной временной перспективе. В то же время под воздействием возрастающей антропогенной нагрузки водные объекты постепенно утрачивают способность к самоочищению, что приводит к их деградации.

Одним из наиболее опасных и агрессивных элементов является навоз свиноводческих зданий и комплексов, проникающий сквозь поврежденные навозосборники в подземные воды, загрязняя их. Предотвращение загрязнения подземных и поверхностных вод обеспечивается путем строительства герметичных навозосборников с применением материалов, устойчивых к деструктивному воздействию свиного навоза.

Практическое применение герметичных навозосборников с повышенной барьерно-защитной функцией позволяет обеспечить защиту водных источников от загрязнения навозными стоками от свиноводческих зданий, а также повысить их экологическую безопасность.

Предотвращение попадания навоза, навозной жижи и навозных стоков в грунт и подземные воды позволяет не допустить их негативное воздействие на окружающую среду и водные ресурсы.

Разработанные и проверенные на практике конструкции навозосборников характеризуются простой технологией производства и значительным снижением единовременных и эксплуатационных затрат по сравнению с бетонными и деревянными аналогами.

Литература

1. Свинцов А.П. Специальные работы при строительстве свиноводческих комплексов / А.П., Рогов В.А., Николенко Ю.В., Шкиленко А.С. // Монтажные и специальные работы в строительстве. 2010. № 11. С. 23-25.

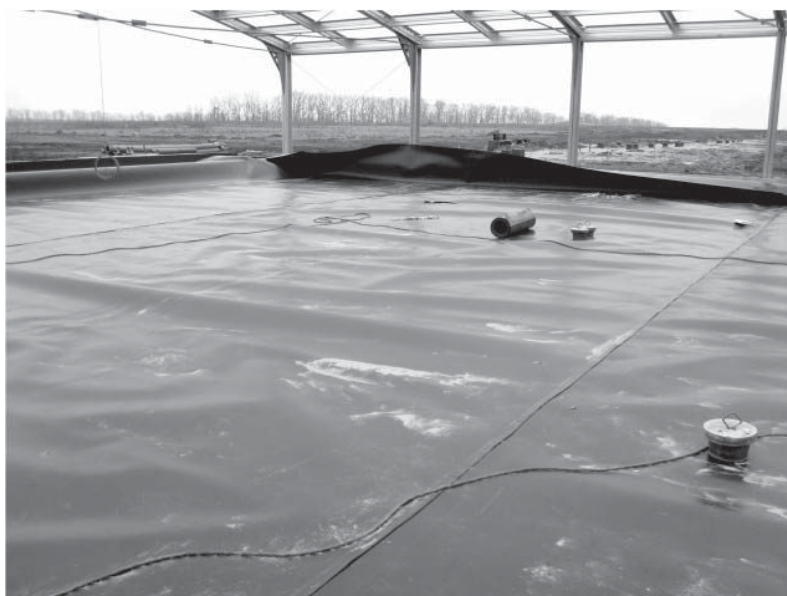


Рис. 2. Гидроизоляционный ковер как единое целое по всей поверхности навозосборника.

2. Доклад ООН о развитии человека «Что кроется за нехваткой воды: власть, бедность и глобальный кризис водных ресурсов». Нью-Йорк, 2006. 422 с.
3. The United Nations. World Water Development Report 3 «Water in a changing world». New York: UN, 2009. 318 p.
4. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2009 году». М.: НИИ-Природа, 2010. 288 с.
5. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году: государственный доклад / М.: М-во природных ресурсов Российской Федерации, 2010. 527 с.
6. Шушкевич Е.В. Влияние экологического состояния водоисточников на водоснабжение мегаполисов // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 8. С. 27-30.
7. Соколов Д.М. Качество питьевой воды и инновационные методы контроля / Д.М. Соколов, И.В. Кашинцев и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 8. С. 15-25.
8. Нормы технологического проектирования систем удаления и подготовки к использованию навоза и помета. НТП 17-99*. Мини-

Ключевые слова:

водные ресурсы,
экология,
подземные воды,
загрязнение,
гидроизоляция,
бетон,
навоз

- стерство сельского хозяйства и продовольствия РФ, 2001. 34 с.
9. Смирнов П.М. Агрохимия / П.М. Смирнов, Э.А. Муравин. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1991. 287 с.
 10. Пономарева Ю.В. Применение биопрепарата «Тамир» для ускоренной переработки подстилочного и бесподстилочного навоза в органические удобрения / Ю.В. Пономарева, С.Б. Баранова, А.А. Теучеж, Е.В. Провизен, О.Н. Суслов // Технология животноводства. 2010. № 5-6 С. 21-23.
 11. Болоцкий И.Л. Анализ методов обеззараживания животноводческих стоков и помета с ферм / И.Л. Болоцкий, В.И. Семенов, С.В. Пруцаков, А.К. Васильев, Н.И. Крюков // Ветеринария Кубани. 2008. № 3. С. 26-28
 12. Пат. № 2386245 РФ / Соляник А.Ю., Баранов А.Н., Шкиленко С.И., Шкиленко А.С., Свинцов А.П. Навозосборник. Заявлено 23.10.2008. Опубликовано 20.04.2010. Бюл. № 11. Приоритет 23.10.2008.
 13. Пат. 100702 РФ . / Свинцов А.П., Шубин А.М., Мукарзель С.А. Навозосборник Заявлено 22.06.2010. Опубликовано 27.12.2010. Бюл. № 36. Приоритет 22.06.2010.



A.P. Svintsov, K. E. Polynov

ENVIRONMENTAL SAFETY OF WATER RESOURCES IN THE PROCESS OF PIG-BREEDING FARM CONSTRUCTION

Contamination of groundwater by pig manure farms can be significantly reduced through the use of high-containment pit. The basic provisions of structure of environmentally sound pit and economically efficient technology of its implementation are presented.

Key words: water resource, ecology, groundwater, contamination, waterproofing, concrete, manure.

ВЛИЯНИЕ Карабашского медеплавильного комбината на содержание металлов в рыбе Аргазинского водохранилища

Изучено содержание 10 тяжёлых металлов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb в костной и мышечной тканях рыб (плотва, окунь и гибрида Рипус х Сиг) двух водохранилищ р. Миасс: Аргазинского, находящегося в зоне влияния Карабашского медеплавильного комбината, и Шершнёвского (контрольный водоём). Установлено, что за исключением меди содержание металлов статистически значимо выше в Аргазинском водохранилище. С использованием нелинейного анализа главных компонент выявлены наиболее общие закономерности содержания металлов в рыбе трёх видов.

Введение

Аргазинское водохранилище (АВ) – крупнейшее в Челябинской области, объем которого составляет 966,1 млн. м³. Оно было образовано в 1946 г. на р. Миасс (приток р. Тобол, бассейн р. Обь) в районе г. Карабаш для обеспечения работы Аргазинской ГЭС и снабжения водой Челябинского промышленного узла. Повышенное содержание соединений тяжелых металлов в поверхностных водах речных и озерных систем данного района связано с особенностями геологического строения и антропогенным загрязнением окружающей среды.

АВ расположено в Карабашской меднорудной зоне, где в породах и почвах присутствуют аномально высокие концентрации природных Cu, Zn, Pb, Fe и сопутствующих им металлов, в десятки и сотни раз превышающие ПДК [1, 2]. Однако основным источником микроэлементной нагрузки на водосборную площадь водохранилища является Карабашский медеплавильный комбинат (КМПК) (ЗАО «Карабашмедь»), загрязняющий окружающие объекты тяжелыми металлами и другими вредными веществами, содержащимися в газопылевых выбросах, производственных, рудничных и бытовых

Н.А. Давыдова*,
младший научный
сотрудник, Уральский
филиал ГНУ
Всероссийский
научно-исследова-
тельский институт
ветеринарной
санитарии, гигиены и
экологии Российской
академии сельско-
хозяйственных наук

Д.Ю. Нохрин,
кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник,
Уральский филиал
ГНУ Всероссийский
научно-исследова-
тельский институт
ветеринарной
санитарии, гигиены и
экологии Российской
академии сельско-
хозяйственных наук

сточных водах [3]. В большей степени подвержена загрязнению стоками северо-западная часть акватории водоема: через притоки р. Миасс – реки Аткус и Сак-Элга, дренирующие хвостохранилища комбината. Р. Сак-Элга ежегодно переносит в р. Миасс и далее в АВ 426 т солей железа, 10,4 т солей меди, 23,6 т солей цинка, 5910 т сульфат-ионов. Среднегодовые концентрации ионов марганца превышают в этой части АВ ПДК в 20 раз, меди – в 11 раз, цинка – в 8 раз, железа – в 3 раза [1, 4].

В АВ достаточно полно изучен химический состав воды, донных отложений [5, 6], оценен вклад КМПК в загрязнение АВ и окрестностей металлами [3, 6, 7], а также его гидробиологические особенности [8-10]. Вместе с тем содержание металлов в гидробионтах водохранилища остаётся неизученным. Поскольку водохранилище активно используется в рыбохозяйственных целях [9, 11], была поставлена цель оценить уровни и особенности накопления металлов в основных промысловых видах рыб.

Материалы и методы исследования

Отбор проб биоматериала (40 экземпляров рыбы трех видов) проводился в июле – августе 2007 г. Пробоподготовка для атомно-абсорбционного определения металлов в костной и мышечной ткани проводилась методом сухой минерализации согласно [12], а анализ – на атомно-абсорбционном спектрофотометре «AAS-1» («Karl Zeiss», Германия).

В качестве условного контроля к АВ на содержание тяжелых металлов исследовались также ткани плотвы из Шершневского водохранилища (ШВ), расположенного в 150 км от Аргазинского ниже по течению

* Адрес для корреспонденции: natalja-davydova@rambler.ru

р. Миасс. ШВ является питьевым водоёмом г. Челябинск; оно не загрязнено сточными водами промышленных предприятий, хотя ввиду близости крупного промышленного центра и высокой рекреационной нагрузки не исключается возможность наличия специфических для данного водоема загрязнителей.

Сравнение средних концентраций металлов в рыбе проводилось с использованием непараметрических критериев Манна-Уитни (2 выборки) и Краскела-Уоллиса (3 выборки) в пакете KyPlot (v. 2.0 beta 15). Нулевая гипотеза отклонялась при $P \leq 0,05$, принималась – при $P > 0,10$. Для выявления наиболее общих закономерностей содержания металлов в тканях рыб АВ данные обрабатывались в ходе оптимального шкалирования по алгоритму CatPCA – нелинейного вари-

Ю.Г. Грибовский,
доктор ветеринарных наук, директор, Уральский филиал ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии Российской академии сельскохозяйственных наук

анта метода главных компонент, реализованного в пакете SPSS for Windows (v. 15.0., SPSS Inc.). При этом концентрации металлов обрабатывались как количественные показатели с последующим ранжированием, а метки видовой и тканевой принадлежности пробы – как номинальные категории. Определение числа необходимых и достаточных для объяснения наблюдаемой изменчивости латентных переменных проводилось с помощью критерия Кэттелла, а для упрощения решения использовалось вращение «Вари-макс» [13].

Таблица 1

Сравнительная характеристика уровней содержания металлов в тканях рыбы Аргазинского и Шершнёвского (контроль) водохранилищ

Результаты и их обсуждение

Сравнение содержания металлов в плотве из двух водохранилищ показало, что в мышечной ткани рыб АВ содержится статистически значимо больше тяжелых металлов (табл. 1). Наиболее существенные различия отмечены по содержанию Fe, Ni и Mn: в мышечной ткани рыб АВ железа обна-

Показатели	Аргазинское			Сравнение трёх видов из одного водоёма	Шершнёвское	Сравнение плотвы из двух водоёмов
	Окунь (n=10)	P×C* (n=10)	Плотва (n=10)		Плотва (n=10)	
Размерные показатели тела, мм						
Длина	153,2±11,1	240,4±3,02	131,3±3,63	–	158,3±4,82	–
Высота	42,0±2,94	64,0±1,03	37,6±1,36	–	53,4±2,03	–
Мышечная ткань, мг/кг сух. в-ва						
Cr	<0,77	<1,00	<0,67	–	<1,03	–
Mn	1,42±0,287	0,67±0,082	1,00±0,127	H=8,30; P=0,016	0,39±0,041	U=3,00; P<0,001
Fe	3,07±0,505	3,17±1,00	21,0±7,34	H=9,46; P=0,009	2,30±0,251	U=3,00; P=0,004
Co	0,16±0,028	0,19±0,00	0,13±0,010	H=11,9; P=0,003	0,20±0,004	U=4,00; P<0,001
Ni	0,86±0,192	0,42±0,030	0,39±0,081	H=9,55; P=0,008	0,08±0,002	U=0,00; P<0,001
Cu	1,14±0,155	1,19±0,207	0,94±0,083	H=2,21; P=0,331	1,24±0,275	U=45,5; P=0,739
Zn	3,35±0,353	3,00±0,538	6,13±0,485	H=14,9; P<0,001	4,06±0,428	U=15,0; P=0,007
Sr	<1,80	<2,34	<1,58	–	<2,40	–
Cd	<0,21	<0,27	<0,19	–	<0,28	–
Pb	1,53±0,559	0,41±0,049	0,83±0,081	H=10,2; P=0,006	1,30±0,100	U=12,0; P=0,003
Костная ткань, мг/кг сух. в-ва						
Cr	1,52±0,282	1,42±0,116	1,79±0,252	H=1,58; P=0,453	2,99±0,439	U=21,0; P=0,029
Mn	14,2±2,83	8,42±0,855	4,87±0,670	H=7,95; P=0,019	5,06±0,648	U=46,0; P=0,796
Fe	3,82±1,051	2,39±0,274	5,96±1,019	H=8,02; P=0,018	3,16±0,627	U=20,0; P=0,023
Co	1,13±0,238	0,25±0,015	0,72±0,093	H=16,5; P<0,001	0,52±0,064	U=28,5; P=0,105
Ni	1,69±0,248	0,58±0,067	0,89±0,101	H=14,5; P<0,001	0,67±0,194	U=26,0; P=0,075
Cu	0,94±0,160	1,26±0,114	1,19±0,171	H=2,37; P=0,306	1,05±0,197	U=41,0; P=0,529
Zn	6,86±0,877	7,14±0,685	19,2±2,38	H=14,1; P<0,001	12,2±1,25	U=20,0; P=0,023
Sr	18,5±1,65	23,2±1,07	14,4±2,42	H=8,55; P=0,014	58,9±5,73	U=0,00; P<0,001
Cd	2,47±0,456	1,84±0,261	1,83±0,312	H=0,94; P=0,625	1,09±0,096	U=25,0; P=0,063
Pb	2,54±0,526	2,43±0,314	2,32±0,236	H=0,15; P=0,926	3,61±0,503	U=25,0; P=0,063

Примечание: жирным шрифтом выделены статистически значимые различия (P<0,05).

ружено больше в 9,13 раз, никеля – в 4,88 раз, марганца – в 2,5 раза. В костной ткани плотвы АВ также обнаружены статистически значимые превышения содержания Fe и Zn по сравнению с рыбами из контрольного водоёма. Опираясь на результаты собственных исследований [5] и литературные данные [3, 6, 7] можно утверждать, что повышенная концентрация Fe и Zn в рыбе АВ связана с техногенными выбросами ЗАО «Карабашмедь».

Интересно отметить, что по содержанию меди – основного поллютанта КМПК – в плотве обоих водохранилищ статистически значимых различий обнаружено не было. Возможно, это объясняется жестким барьерным механизмом поступления данного элемента в мышечную ткань и/или активным связыванием его избыточного количества металлотиионеинами печени, т.к. соединения меди для пресноводных рыб являются одними из наиболее токсичных соединений [14]. Повышенная концентрация в костной ткани плотвы ШВ Cr и Sr требует дальнейших исследований.

Для выявления наиболее общих закономерностей содержания металлов в рыбе АВ данные были обработаны в ходе нелинейного анализа главных компонент. Предварительная оценка с использованием критерия Кэттелла показала необходимость и достаточность рассмотрения первых трёх компо-

Таблица 2

Факторные нагрузки на главные компоненты, выделенные в ходе оптимального шкалирования данных по содержанию металлов в рыбе Аргазинского водохранилища

Показатели	Главные компоненты		
	1	2	3
Виды	0,026	-0,895	0,202
Ткани	0,945	-0,001	-0,111
Металлы:			
Cr	0,871	0,132	0,226
Mn	0,931	0,019	0,146
Fe	0,020	0,831	0,285
Co	0,846	0,144	0,159
Ni	0,632	0,160	0,352
Cu	0,134	-0,035	0,922
Zn	0,663	0,593	-0,064
Sr	0,854	-0,247	-0,114
Cd	0,867	0,069	0,303
Pb	0,816	0,171	0,303
Доля объясняемой дисперсии, %	52,0	16,7	11,7

Примечание. Выделены нагрузки более 0,3.

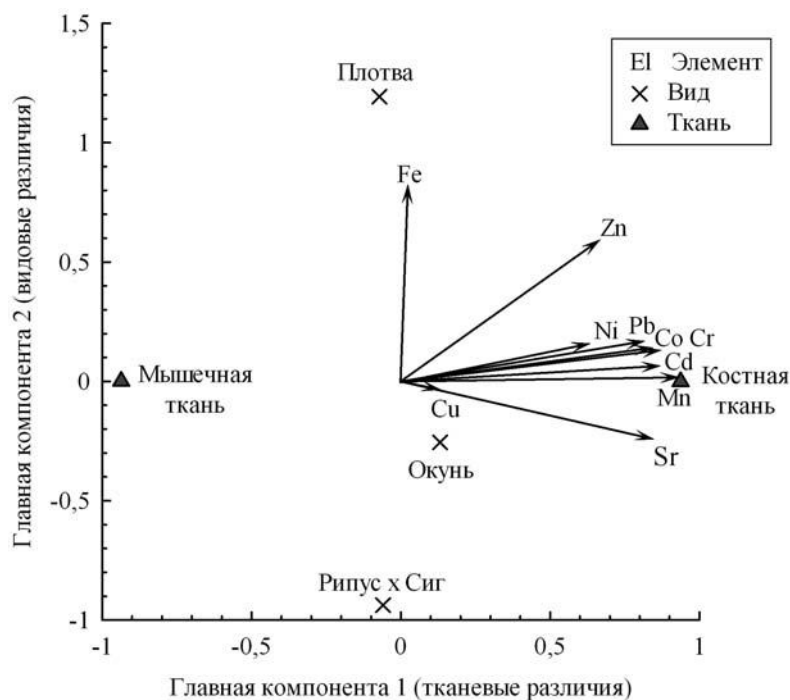


Рис. 1. Виды рыб, ткани и металлы в пространстве двух первых компонент, выделенных в ходе оптимального шкалирования.

нент, объясняющих в сумме 80,4 % общей дисперсии в данных. Результаты анализа представлены в табл. 2 и на рис. 1.

В первую компоненту, объясняющую половину (52,0 %) общей изменчивости всех показателей, вошли различия в уровнях содержания металлов, связанные с тканевой спецификой. Концентрация 8 из 10 металлов была существенно выше в костной ткани, в то время как для Fe и Cu и в костной, и в мышечной ткани регистрировались близкие уровни накопления. Во вторую компоненту, объясняющую 16,7 % общей изменчивости, вошли элементы, по которым наблюдались максимальные межвидовые различия. Они были обусловлены, главным образом, различиями между плотвой и гибридом Рипус × Сиг по содержанию Fe и Zn. С одной стороны, данные металлы относятся к эссенциальным микроэлементам, и отмеченные различия могут отражать естественные видовые особенности. С другой стороны, как было отмечено выше, именно Fe и Zn являются поллютантами КМПК, а потому видовые различия скорее обусловлены разной экологией рассматриваемых видов. Ещё более интересной оказалась третья компонента (11,7 % дисперсии), которую обусловила не связанная с видовой и тканевой спецификой изменчивость по Cu, Ni, Pb и Cd. Ранее нами было показано, что микроэлементная нагрузка на АВ формируется из трёх источников: деятельности КМПК (Fe, Cu, Pb), естественного выветривания древних гипербазитовых массивов (Ni, Co, Cu) и рекреаци-

онного автотранспортного загрязнения (Cd, Zn, Pb) [15]. Таким образом, именно данная компонента вобрала в себя случайную изменчивость, обусловленную накоплением наиболее выраженных для АВ элементов-ксенобиотиков, в первую очередь, меди.

Таким образом, влияние КМПК проявляется в повышении содержания в тканях рыб, в особенности у плотвы, Fe и Zn (возможно Mn). При этом Zn, как химически близкий к кальцию элемент, активно депонируется в костной ткани. Медь не накапливается в организме рыб и проявляет себя только высокой индивидуальной изменчивостью. Не связанной с деятельностью КМПК особенностью микроэлементного состава рыбы АВ является более высокая концентрация Ni, имеющего в этом водоёме естественное происхождение.

Согласно СанПиН 2.3.2. 1078-01 в рыбе и рыбопродуктах нормируется содержание 4 металлов: свинца, кадмия, мышьяка и ртути. Допустимые уровни для Pb – не более 1 мг/кг, Cd – не более 0,2 мг/кг. Для всех изученных видов рыб в обоих водоёмах концентрация в мышечной ткани кадмия была ниже предела обнаружения и близка к 0,2 мг/кг. Для пересчета этих значений на сырую массу необходимо полученные граничные значения разделить на следующие коэффициенты пересчета: для плотвы ШВ – на 4,82, а в АВ для плотвы – на 4,21, окуня – 5,86, гибрида Рипус × Сиг – 4,24. В случае свинца обнаруженные концентрации были близки к нормативу, их уменьшение в результате пересчета дает значения в 4-5 раз меньше допустимого уровня. Таким образом, по содержанию свинца и кадмия рыба как контрольного водоёма, так и находящегося в зоне действия КМПК соответствовала санитарно-гигиеническим нормативам.

Заключение

В тканях рыб (плотва, окунь, гибрид Рипус × Сиг) АВ, находящегося в зоне влияния КМПК (ЗАО «Карабашмедь») обнаружены повышенные уровни содержания Fe и Zn. С применением многомерной техники оптимального шкалирования выделены 3 источника микроэлементной изменчивости: 1) тканевая специфика, 2) видовая специфика, 3) загрязнение вероятными ксенобиотиками: Cu (медеплавильный комбинат), Ni и Co (естественная геохимическая особенность), Cd и Pb (рекреационная автотранспортная нагрузка). По содержанию свинца и кадмия рыба соответствовала санитарно-гигиеническим нормативам.

Литература

1. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2005 году / Под ред. Г.Н. Подтесова. Челябинск: Челяб. дом печати. 2006. 223 с.
2. Грибовский Г.П. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза / Г.П. Грибовский, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Плохих // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. М.: Наука, 2003. С. 174-187.
3. Удачин В.Н. Состояние окружающей среды в Карабаше / В.Н. Удачин, Б. Вильямсон // Охрана природы Южного Урала: Областной экологический альманах. Челябинск: Челяб. дом печати, 2005. С. 30-31.
4. Комплексный доклад о состоянии окружающей природной среды Челябинской области в 2007 году / Под ред. Г.Н. Подтесова. Миасс: Ильменский гос. заповедник, 2008. 145 с.
5. Давыдова Н.А. Оценка экологического и ветеринарно-санитарного состояния Аргазинского водохранилища в 2007 г. / Н.А. Давыдова, Д.Ю. Нохрин, Ю.Г. Грибовский, А.Н. Торчицкий, Г.И. Хасанова // Сб. докл. и сообщ. обл. научно-практ. конф. «Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования». Челябинск: Минист-во по радиац. и экол. безопасности Челяб. обл., 2008. С. 108-112.
6. Денисов С.Е. Экологическая-экономическая оценка мероприятий по снижению влияния загрязнённого стока на качество воды Аргазинского водохранилища / С.Е. Денисов, Э.Г. Полякова // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2007, № 4. С. 74-82.



7. Рогозин А.Г. О причинах высокого содержания меди и цинка в водах некоторых озер Южного Урала / А.Г. Рогозин, С.В. Гаврилкина // Водные ресурсы. 2008. Т. 35, № 6. С. 730-736.

8. Сухарев Ю.И. Исследование трофического состояния системы водохранилищ / Ю.И. Сухарев, Н.И. Ходоровская, С.Г. Ницкая, О.М. Викулова, Ю.В. Дубницкая // Изв. Челяб. науч. центра. 2002. Вып. 4. С. 99-103.

9. Магазов О.А. Биология и промысловое значение плотвы *Rutilus rutilus* (Linnaeus, 1758) Аргазинского водохранилища / О.А.Магазов, К.А. Дубчак // Вестник ЧелГУ. Сер. Экология. Природопользование. 2008. Вып. 3, № 17. С. 97-104.

10. Рогозин А.Г. Коловратки Аргазинского водохранилища (Южный Урал). 1. Семейства Asplanchnidae, Brachionidae, Gastro-podidae, Synchaetidae // Изв. Челяб. науч. центра. 2008. Вып. 1. С. 70-75.

11. Краснов В.Б. Опыт рыбохозяйственного использования Аргазинского водохранилища // Матер. научно-практ. конф. «Рыбные ресурсы Камско-Уральского региона и их рациональное использование». Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2008. С. 15-20.

Ключевые слова:

металлургия,
тяжёлые металлы,
загрязнение,
рыба

12. Методические указания по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. М.: Гос. ком. санэпид. надзора РФ, 1992. 27 с.

13. Ким Дж.-О. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ / Дж.-О. Ким, Ч.У. Мьюллер, У.Р. Клекка. М.: Финансы и статистика, 1989. 215 с.

14. Заботкина Е.А. Влияние тяжелых металлов на иммунофизиологический статус рыб / Е.А. Заботкина, Е.А. Лапинова // Успехи современной биологии. 2003. Т. 23, № 4, С. 401-408.

15. Нохрин Д.Ю. Содержание и парагенетические ассоциации металлов в донных отложениях водохранилищ Челябинской области / Д.Ю. Нохрин, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Давыдова, Г.И.Хасанова // Сб. докл. и сообщ. обл. научно-практ. конф. «Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования». Челябинск: Минист-во по радиац. и экол. безопасности Челяб. обл., 2008. С. 147-152.



N.A. Davydova, D. Yu. Nokhrin, Yu.G. Gribovskiy

INFLUENCE OF KARABASHSKIY COPPER MANUFACTURING PLANT ON METAL CONTENT IN FISH OF ARGAZINSKOE RESERVOIR

Content of 10 heavy metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb) in bone and muscle tissues of fish (roach, perch, hybrid) in two reservoirs of the river Miass was studied. The reservoirs were the Argazinskoe reservoir associated with Karabashskiy copper plant and the Shershnevskoe reservoir (control water body). It was found that the metal contents (except for copper) are statistically significantly higher in the Argazinskoe reservoir. Principal component nonlinear analysis elucidated the most general principles of metal contents in fish of the three species.

Key words: metallurgy, heavy metals, pollution, fish.