






Название журнала		<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>			
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"			
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	11 (53)



Название статьи		Страницы	Цит.
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>			
	<b>ПРИРОДНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ – ФАКТОРЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД</b> Лобачева Г.К., Желтобрюхов В.Ф., Колодницкая Н.В., Осипов В.М., Карпов А.В., Макаров О.А., Гучанова И.Ж., Филиппова А.И., Полозова И.А.	3-9	18
	<b>ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ</b> Дзюбан А.Н.	10-15	2
	<b>ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ТОКСИЧНОСТИ ВОДЫ Р. ОБЬ В ОКРЕСТНОСТЯХ Г. БАРНАУЛ</b> Горгуленко В.В.	16-21	0
<b>МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ</b>			
	<b>ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДЫ ИЗ СКВАЖИН И КОЛОДЦЕВ ОБЩЕГО ПОЛЬЗОВАНИЯ В Г. УССУРИЙСК</b> Ковековдова Л.Т., Ключников Д.А.	22-26	4
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>			
	<b>ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ, ЗАМУТНЕННОЙ МИКРОЧАСТИЦАМИ КАОЛИНА, МЕТОДОМ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ</b> Тарасов В.В., Иванцова Н.А., Коваленко Н.Ф.	27-34	3
	<b>ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТРИАЛКИЛАМИНА В ПАРАФИНЕ</b> Перлова О.В., Ширыкалова А.А.	35-40	1
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>			
	<b>СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТРЕБОВАНИЙ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫХ НАЦИОНАЛЬНЫМИ СТАНДАРТАМИ РОССИИ, США, ГЕРМАНИИ И ФРАНЦИИ К МАЛОГАБАРИТНЫМ ВОДООЧИСТНЫМ УСТРОЙСТВАМ</b> Якубаускас А.Н., Мельников И.О.	41-47	0
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>			
	<b>ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ И ПРИЛЕГАЮЩИХ УЧАСТКОВ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КРЫМСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ</b> Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Жданова Г.В.	55-59	0
	<b>СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ХЛОРОФИЛЛА А И КАРОТИНОИДОВ ОЗ. СВЕТ ЛОЯР И ЕГО ТРОФИЧЕСКИЙ СТАТУС</b> Логинов В.В., Баянов Н.Г., Кривдина Т.В.	60-66	1
	<b>СТРУКТУРА И ТОКСИЧНОСТЬ ЦИАНОБАКТЕРИЙ В РЕКРЕАЦИОННЫХ ЗОНАХ ВОДОЕМОВ КАЗАНСКОГО РЕГИОНА</b> Степанова Н.Ю., Халиуллина Л.Ю., Никитин О.В., Латыпова В.З.	67-72	2
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>			
	<b>ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ</b> Баннова Е.А., Залозная Е.П., Китаева Н.К., Мерков С.М., Мучкина М.В., Чабань А.Ю., Алексеев А.В.	73-78	0
	<b>ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ РОССИИ: ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ВЫЯВЛЕНИЕ ФАКТОВ ФАЛЬСИФИКАЦИИ ПО СООТНОШЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СВИНЦА</b> Амелин В.Г., Подколзин И.В., Соловьев А.И., Третьяков А.В.	79-84	0
<b>ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>			

	<b>ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ОЛОВА (II) И (IV) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН-СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА-ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА-ВОДА</b> <i>Попова О.Н., Дегтев М.И., Рогожников С.И.</i>	<b>85-90</b>	<b>4</b>
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>			
	<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОНОВОГО ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА Р. ПРЕГОЛЯ</b> <i>Наумов В.А., Великанов Н.Л., Маркова Л.В., Смирнова А.А.</i>	<b>91-98</b>	<b>0</b>
	<b>ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ Г. ДИМИТРОВГРАД</b> <i>Фокеева О.В., Потатуркина-Нестерова Н.И., Шроль О.Ю., Пантелеев С.В.</i>	<b>99-101</b>	<b>1</b>
	<b>НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ ПОЧВ СЕВЕРНОЙ И КРАЙНЕСЕВЕРНОЙ ТАЙГИ РЕСПУБЛИКИ КОМИ</b> <i>Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Александрова Н.Б.</i>	<b>102-107</b>	<b>3</b>
	<b>АНАЛИЗ НАНОИ МИКРОЧАСТИЦ В СНЕГЕ Г. УССУРИЙСК</b> <i>Голохваст К.С., Соболева Е.В., Никифоров П.А., Христофорова Н.К., Гульков А.Н.</i>	<b>108-112</b>	<b>10</b>

# ПРИРОДНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ – факторы предотвращения химического загрязнения **ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

**Исследованы естественные геохимические барьеры, в качестве которых представлены зона аэрации (гидрофизический барьер), водоносный хвалынский морской горизонт, водоносный хазарский аллювиальный горизонт.**

**Представлены результаты гидрохимического анализа подземных вод в местах локализации накопителей промышленных сточных вод – очистные сооружения, пруд-накопитель, пруд-испаритель.**

## Введение

**В** природе наряду с круговоротами вещества идут процессы накопления или сосредоточения их в некоторых областях. Природные тела обладают свойствами задерживать некоторые вещества наряду с проводимостью, что можно назвать барьерностью.

Природные биогеохимические барьеры обеспечивают естественную самоочищаемость природы, так как в них происходит не только накопление, но и связывание до недоступных для биоты форм токсичных соединений, разрушение токсичных веществ, преобразование их в безвредные вещества.

Мощным биогеохимическим барьером является почва – активно функционирующее органоминеральное тело, в котором присутствует широкий спектр микроорганизмов и идут разнообразные физико-химические и биологические процессы.

Почва способна задерживать или поглощать газы, растворенные вещества, минеральные или органические частицы и суспензии. Во многом поглощательная способность связана с высокодисперсной, в основном коллоидной частью почвы, имеющей большую удельную поверхность, т. е. суммарную поверхность всех частиц, составляющих единицу массы почвы.

**Г.К. Лобачева\***,  
доктор химических наук, профессор кафедры «Экология и природопользование», ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный университет

**В.Ф. Желтобрюхов**,  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности», ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет

Различают несколько видов поглощательной способности почвы: механическую, физическую, физико-химическую, химическую и биологическую.

Физическая поглощательная способность – свойство почвы поглощать из раствора молекулы электролитов, продукты гидролитического расщепления солей слабых кислот и сильных оснований, а также коллоиды при их коагуляции (слипаний). Аполярная адсорбция – это сгущение молекул на поверхности раздела фаз (твердой и жидкой или твердой и газообразной) благодаря наличию свободной энергии на поверхности твердых частиц почвы. При таком поглощении вещества удерживаются почвой от вымывания вниз и уменьшается загрязнение подземных вод [1].

## Результаты и их обсуждение

**Р**айон расположения техногенных объектов ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» (локальные очистные сооружения, пруд-накопитель, пруд-испаритель) находится в пределах плоской морской хвалынской равнины на северо-западной окраине Прикаспийской впадины, осложненной лиманами и лиманообразными понижениями.

Геологический разрез в районе приемников очищенных сточных вод представлен в верхней своей части палеогеновыми, неогеновыми и четвертичными отложениями.

Залегающие на значительной глубине палеогеновые и неогеновые образования практически не подвержены поверхностному загрязнению. Наибольшую техногенную нагрузку несут отложения четвертичного возраста, залегающие первыми от поверхно-

\* Адрес для корреспонденции: lobachevagalina@mail.ru



сти. Мощная толща четвертичных отложений морского и континентального происхождения представлена средним, верхним и современным звеньями.

В составе среднего звена выделяются аллювиальные образования хазарского яруса, распространенные повсеместно. Разрез представлен, в основном, разнозернистыми песками и глинами, реже – суглинками и супесями. В нижней части толщи пески обычно тонко- и мелкозернистые, кварцевые, серого и темно-серого цвета. Крупность зерен увеличивается к подошве слоя. В верхней части пески, в основном, пылеватые и мелкие. Мощность хазарских отложений достигает 50-55 м.

Верхнее звено в кровле слагают хвалынские лагунно-лиманские отложения – жирные, плотные, коричневато-бурые или коричневато-серые, так называемые «шоколадные» глины. В верхней части эти глины трещиноватые, ниже имеют монолитное сложение. Характерной особенностью этой толщи является наличие по плоскостям напластования очень тонких (1-2 мм) прослоев мучнистого песка, обуславливающих четко выраженную горизонтальную слоистость. Очень часто в «шоколадных» глинах встречаются друзы гипса. Характерной особенностью этих глин является высокая вспучиваемость при намокании и значительная усадка при высыхании. Мощность «шоколадных» глин в районе размещения приемников отходов изменяется от 2 до 10 м.

Ниже глин залегают темно-бурые известковистые суглинки, желтовато-бурые мелко- и тонкозернистые глинистые пески или супеси с прослоями легких и средних суглинков. Мощность этой части отложений изменяется от 0,5 до 10 м.

Общая мощность хвалынских образований колеблется от 4 до 12 м.

Современное звено представлено аллювиально-делювиальными образованиями.

**Н.В. Колодницкая,**  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Волгоградский  
государственный  
технический  
университет

**В.М. Осипов,**  
доктор технических  
наук, заместитель  
главного инженера  
по экологической  
и технической  
безопасности,  
МУП «ДРСУ № 1»  
г. Волгоград

**А.В. Карпов,**  
начальник отдела  
экологии,  
ООО «ЛУКОЙЛ-  
Волгограднефте-  
переработка»

**О.А. Макаров,**  
кандидат технических  
наук, директор,  
филиал ЗАО  
«Индустриальный  
риск»

**И.Ж. Гучанова,**  
кандидат технических  
наук, ведущий  
специалист,  
Московский  
областной филиал  
НОУ «Корпоративный  
институт»  
ООО «Газпром»

**А.И. Филиппова,**  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Российский  
государственный  
университета нефти и  
газа им. И.М. Губкина

**И.А. Полозова,**  
кандидат технических  
наук, старший  
преподаватель,  
ФГБОУ ВПО  
Волгоградский  
государственный  
технический  
университет

В разрезе современных аллювиально-делювиальных отложений преобладают суглинки от легких до тяжелых, коричневые и желто-бурые, макропористые, карбонатные мощностью 0,5-2,0 м.

Согласно схеме гидрогеологического районирования, территория расположена в пределах Северо-Каспийского артезианского бассейна (II порядка). Характерной особенностью гидрогеологических условий территории является наличие мощной толщи горизонтально залегающих четвертичных отложений, представленных сложным переслаиванием глин и песков. Пресные подземные воды имеют спорадическое распространение, встречаясь в виде редких линз, залегающих среди солоноватых и соленых вод. На участке расположения приемников очищенных сточных вод, до глубины залегания отложений четвертичной системы распространены следующие гидрогеологические подразделения:

- ◆ зона аэрации (*гидрофизический барьер*);
- ◆ водоносный хвалынский морской горизонт;
- ◆ водоносный хазарский аллювиальный горизонт.

Зона аэрации мощностью от 3-4 до 15 м представлена супесями, суглинками, песками, «шоколадными» глинами.

Водоносный хвалынский морской горизонт распространен на всей площади расположения приемников очищенных сточных вод.

Подземные воды приурочены к слабопроницаемым суглинкам и супесям, чередующимся с невыдержанными прослоями тонко- и мелкозернистых глинистых песков. В верхней части разреза присутствуют в основном трещиноватые «шоколадные» глины, являющиеся относительно водоупором. Фильтрационные свойства пород хвалынских отложений характеризуются коэффициентами фильтрации, определенными опытным путем при производстве изыскательских работ под строительство приемников очищенных сточных вод (Кф, м/сут):

- ◆ суглинки, супеси – 0,07-0,24
- ◆ «шоколадные» глины трещиноватые – 0,1-0,15·10<sup>-5</sup>, 10<sup>-6</sup>
- ◆ пески тонко-мелкозернистые, глинистые – 0,5

Воды хвалынских отложений залегают на глубинах от 3-4 до 15 м.

Горизонт имеет, в основном, безнапорный характер, но на участках интенсивной инфильтрации поливных вод и стоков он приобретает местный напор величиной 3-5 м. Водообильность горизонта невелика и обычно не превышает 0,2-0,5 л/с. Невыдержанность водопроницаемых прослоев в гли-

нах и суглинках как по площади, так и в разрезе обуславливает различную водообильность и пестроту химического состава грунтовых вод хвалынских отложений.

По химическому составу воды самые разнообразные – сульфатные, хлоридные, смешанные. В катионном составе доминирует натрий.

Питание горизонта происходит преимущественно за счет инфильтрации атмосферных осадков.

Водоносный хазарский аллювиальный горизонт приурочен к разнозернистым пескам от пылеватых до крупнозернистых общей мощностью от 38 до 42 м. Водоупорной кровлей служат плотные одновозрастные глины или слабопроницаемые хвалынские отложения (суглинки, супеси, глины). Нижним водоупором являются серые, плотные глины отложений апшеронского региона эоцено-эоплейстоцена. Наличие водоупора в кровле горизонта создает условия для образования напора, который носит местный характер. Величина напора достигает 5-6 м.

Водообильность хазарских отложений зависит от литологического состава и фильтрационных свойств водовмещающих пород. Водопроницаемость на подавляющей части территории, занятой приемниками очищенных промстоков, находится в пределах 300-350 м<sup>2</sup>/сут. К востоку и северо-востоку от нее, где в разрезе хазарских отложений преобладают разнозернистые пески, водопроницаемость увеличивается до 550-600 м<sup>2</sup>/сут. Коэффициент фильтрации суглинков обычно не превышает 0,2-0,4 м/сут, коэффициент фильтрации песков – 4,8-6,9 м/сут, реже 10-12 м/сут.

Дебиты скважин, эксплуатирующих воды хазарского горизонта, колеблются в широких пределах – 1,22-2,92 л/с в скважинах

малого диаметра и 3-25 л/с в скважинах большого диаметра.

По химическому составу воды хазарских отложений пестрые, с преобладанием в катионном составе натрия, реже кальция и магния.

Минерализация вод горизонта изменяется от 0,5 до 3,5 г/дм.

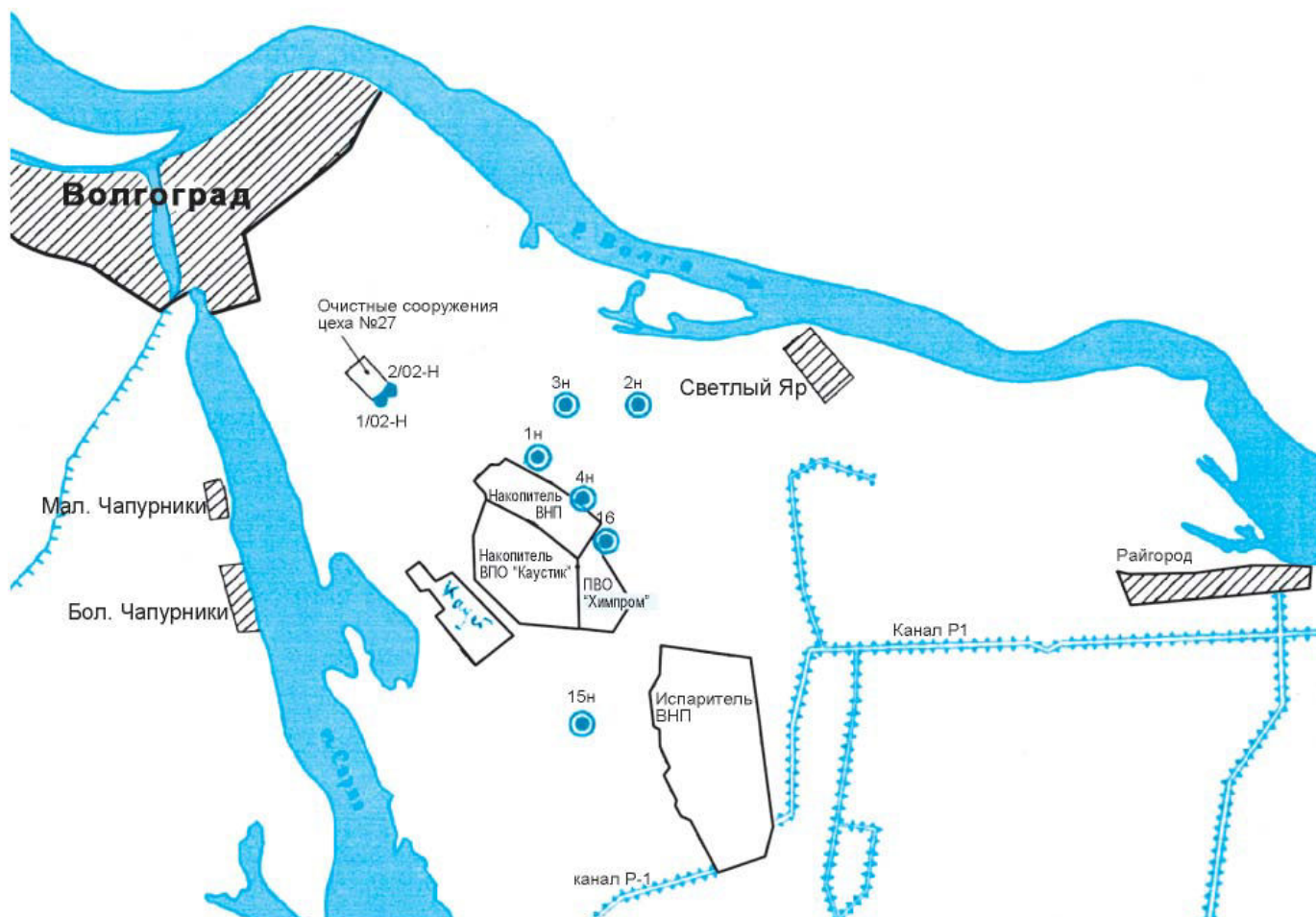
После ввода в строй накопителей промышленных очищенных сточных вод предприятий Южного промышленного узла отмечается повышение уровня подземных вод хазарских отложений на 1-6 м, причем увеличение глубин залегания происходит от накопителей к периферии, т.е. вблизи приёмников очищенных сточных вод образуются так называемые «купола» растекания.

Водоносный горизонт хазарских отложений является основным источником водоснабжения практически всех населенных пунктов Светлоярского района Волгоградской области, расположенных южнее дороги Волгоград – Астрахань.

Оценка естественной защищенности подземных вод от поверхностного загрязнения проводится по категориям согласно «Временным методическим рекомендациям по ведению учёта подземных вод на территориальном уровне в системе государственного мониторинга состояния недр» (1-ая редакция), 2003 г., одобренных «Роснедра» (приказ № 18/1042 от 22.12.2006 г.) и зависит от глубины залегания уровня подземных вод, мощности и литологического состава пород зоны аэрации. Основным фактором естественной защищенности подземных вод является их перекрытость слабопроницаемыми отложениями (глинами, суглинками), т.е. сформировавшимися геохимическими барьерами.

Научно-исследовательские работы по гидрохимическому анализу подземных вод прово-





**Рис. 1.** Схема расположения наблюдательных скважин, опробованных во II полугодии 2011 г. [2].

*Условные обозначения*

Опробуемые наблюдательные скважины ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка»:

- оборудованные на водоносный хазарский аллювиальный горизонт
- оборудованные на водоносный хвалынский морской горизонт
- каналы оросительных систем

дидлись на восьми наблюдательных скважинах (рис. 1), расположенных на локальных очистных сооружениях, у пруда-накопителя и пруда-испарителя нефтеперерабатывающего предприятия.

*Гидрохимическая обстановка у локальных очистных сооружений ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»*

Сравнительная характеристика изменений химического состава подземных вод хвалынского горизонта во времени приводится по результатам гидрохимического опробования двух наблюдательных скважин.

Ингредиенты 1-го класса опасности

1. Ртуть (ПДК 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>).

В подземных водах хвалынского горизонта не обнаружена на протяжении всего периода наблюдений.

Ингредиенты 2-го класса опасности

1. Нитриты (ПДК 3,3 мг/дм<sup>3</sup>).

Концентрация этого компонента в подземных водах от начала наблюдений и до 2011 г. включительно не превышала его ПДК. С 2007 г. концентрация нитритов в подземных водах не превышает 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. В 2011 г. содержание нитритов в подземных водах меньше нижнего предела обнаружения (<0,2 мг/дм<sup>3</sup>).

2. Фториды (ПДК 1,5 мг/дм<sup>3</sup>).

С I кв. 2003 г. по III кв. 2011 г. концентрация фторидов в подземных водах меньше ПДК. В скважине № 2/02-н во II кв. 2011 г. содержание фторидов составляло 1,12 мг/дм<sup>3</sup>, III кв. 2011 г. их содержание уже меньше нижнего предела обнаружения – <0,1 мг/дм<sup>3</sup>, т.е. тенденция роста концентрации фторидов в подземных водах не наблюдается.

Ингредиенты 3-го класса опасности

1. Полифосфаты (ПДК 3,5 мг/дм<sup>3</sup>)

Концентрация полифосфатов на протяжении всего периода наблюдений не превышает ПДК и имеет при опробовании близкие значения. В 2011 г. содержание полифосфатов в подземных водах меньше нижнего предела обнаружения.

2. Ксилол (ПДК 0,05 мг/дм<sup>3</sup>)

В 2011 г. содержание ксилола в подземных водах изменяется в пределах <0,005-0,01 мг/дм<sup>3</sup>, что не превышает ПДК, но наблюдается

незначительный рост его концентраций по сравнению с предыдущим годом

#### Ингредиенты 4-го класса опасности

##### *1. Толуол (ПДК 0,0024 мг/дм<sup>3</sup>)*

В 2011 г. содержание толуола в подземных водах зафиксировано в концентрациях <0,005-0,017 мг/дм<sup>3</sup>.

##### *2. Изопропанол (ПДК 0,25 мг/дм<sup>3</sup>)*

В подземных водах на протяжении всего периода наблюдений не обнаружен (содержание его меньше нижнего предела обнаружения).

##### *3. Сульфиды (ПДК 0,05 мг/дм<sup>3</sup>)*

В 2011 г. содержание сульфидов в подземных водах составляет 0,002-0,008 мг/дм<sup>3</sup>, т.е. на уровне последних лет.

##### *4. Нефтепродукты (ПДК 0,3 мг/дм<sup>3</sup>)*

В 2011 г. нефтепродукты присутствуют в подземных водах в концентрациях 0,05-0,08 мг/дм<sup>3</sup>, что не превышает их ПДК, т.е. на уровне 2010 г.

##### *5. Фенолы (ПДК 0,1 мг/дм<sup>3</sup>)*

В 2011 г. содержание фенолов в подземных водах составляет <5·10<sup>-4</sup>-0,001 мг/дм<sup>3</sup>, что значительно меньше ПДК.

Следует отметить, что загрязняющие вещества, связанные с переработкой нефти (фенол, ксилол, изопропанол) в подземных водах в течение всего периода наблюдений в концентрации, превышающей их ПДК, не обнаружены. В 2011 г., как и в 2010 г., нефтепродукты в подземных водах у техногенного объекта зафиксированы в концентрациях ниже ПДК (<0,05-0,08 мг/дм<sup>3</sup>).

#### *Гидрохимическая обстановка у пруда-накопителя ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»*

Сравнительная характеристика химического состава водоносного хазарского аллювиального горизонта во времени приводится по результатам гидрохимического опробования 5 наблюдательных скважин.

#### Ингредиенты 1-го класса опасности

##### *1. Ртуть ПДК 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>)*

В подземных водах представленный компонент не был обнаружен на протяжении всего периода наблюдений.

#### Ингредиенты 2-го класса опасности

##### *1. Нитриты (ПДК 3,3 мг/дм<sup>3</sup>)*

Концентрация в подземных водах этого компонента за весь период наблюдений не превышала его ПДК. В 2011 г. концентрация нитритов в подземных водах меньше нижнего предела обнаружения (<0,2 мг/дм<sup>3</sup>).

##### *2. Фториды (ПДК 1,5 мг/дм<sup>3</sup>)*

Отмечается резкое снижение концентраций

#### **Ключевые слова:**

геохимические барьеры, очистные сооружения, пруд-накопитель, пруд-испаритель, гидрохимический анализ подземных вод

этого компонента с III кв. 2002 г. во всех скважинах. В 2011 г. в скважинах № 1 н, 3 н, 16 фториды не обнаружены, т.е. их концентрация меньше нижнего предела обнаружения. В скважинах № 2 н, 4 н во II кв. 2011 г. фториды обнаружены в концентрациях 0,15-1,12 мг/дм<sup>3</sup>, что не превышает ПДК. Относительно начала наблюдений содержание фторидов в подземных водах снизилось в 5 раз (скважина № 4 н).

#### Ингредиенты 3-го класса опасности

##### *1. Нитраты (ПДК 45,0 мг/дм<sup>3</sup>)*

Содержание нитратов на протяжении всего периода наблюдений не превышает ПДК. Исключение составляет проба воды в скв. № 16 в I кв. 2003 г., где нитраты фиксировались с превышением ПДК в 1,5 раза. В 2011 г., как и в 2010 г. во всех отобранных пробах нитраты не обнаружены (менее нижнего предела обнаружения).

##### *2. Полифосфаты (ПДК 3,5 мг/дм<sup>3</sup>)*

На протяжении всего периода наблюдений концентрация полифосфатов в подземных водах была ниже ПДК. В 2011 г. их содержание либо меньше нижнего предела обнаружения (<0,05 мг/дм<sup>3</sup>), либо менее ПДК (0,06-0,33 мг/дм<sup>3</sup>).

##### *3. Ксилол (ПДК 0,05 мг/дм<sup>3</sup>)*

В 2011 г. в большинстве проб воды (60 %) ксилол не обнаружен. В меньшем количестве проб воды (40 %) ксилол обнаружен в концентрациях (0,0051-0,0207 мг/дм<sup>3</sup>), что значительно ниже ПДК.

#### Ингредиенты 4-го класса опасности

##### *1. Сульфаты (ПДК 500 мг/дм<sup>3</sup>)*

В 2011 г. повышенное содержание сульфатов (620-1790 мг/дм<sup>3</sup>) зафиксировано в двух скважинах (№ 1 н, 16) – превышение ПДК в 1,24-3,58 раза. В остальных скважинах содержание сульфатов ниже ПДК.

##### *2. Толуол (ПДК 0,024 мг/дм<sup>3</sup>)*

В 2011 г. в подземных водах наблюдательных скважин № 4 н, 16 зафиксировано содержа-





ние толуола в концентрациях 0,031-0,048 мг/дм<sup>3</sup>, т.е. выше ПДК в 1,29-2 раза. В пробах воды остальных скважин содержание толуола либо ниже ПДК, либо меньше нижнего предела обнаружения.

### 3. Изопропанол (ПДК 0,25 мг/дм<sup>3</sup>)

В подземных водах на протяжении всего периода наблюдений изопропанол не был обнаружен (содержание менее нижнего предела обнаружения).

### 4. Фенолы (ПДК 0,1 мг/дм<sup>3</sup>)

В 2011 г. фенолы в подземных водах обнаружены в концентрациях <0,0005-0,01 мг/дм<sup>3</sup>, т. е. менее ПДК. По сравнению с 2010 г. содержание фенолов в подземных водах уменьшилось.

### *Гидрохимическая обстановка у пруда-испарителя ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»*

Сравнительная характеристика гидрохимических условий водоносного хазарского аллювиального горизонта в районе пруда-испарителя приводится по результатам гидрохимического опробования 1-ой наблюдательной скважины (№ 15 н).

### Ингредиенты 2-го класса опасности

#### 1. Нитриты (ПДК 3,3 мг/дм<sup>3</sup>)

В подземных водах на протяжении всего периода наблюдений концентрация их не превышает ПДК. В 2011 г. содержание нитритов меньше нижнего предела обнаружения.

#### 2. Фториды ПДК 1,5 мг/дм<sup>3</sup>)

За весь период наблюдений содержание фторидов в подземных водах не превышало ПДК. В 2011 г. фториды в подземных водах обнаружены в концентрациях <0,1-0,44 мг/дм<sup>3</sup>, т. е. меньше ПДК.

### Ингредиенты 3-го класса опасности

#### 1. Нитраты ПДК 45,0 мг/дм<sup>3</sup>)

Содержание нитратов во всех скважинах на протяжении всего периода исследований ниже ПДК. В 2011 г. в пробах воды из скважины № 15 н нитраты не обнаружены (содер-

жание их меньше нижнего предела обнаружения).

#### 2. Полифосфаты (ПДК 3,5 мг/дм<sup>3</sup>).

На протяжении всего периода наблюдений концентрация полифосфатов в подземных водах не превышала ПДК. В 2011 г. в пробах воды из скважины № 15 н содержание полифосфатов составляет 0,06-0,08 мг/дм<sup>3</sup>, что ниже ПДК.

#### 3. Ксилол (ПДК 0,05 мг/дм<sup>3</sup>)

Практически не обнаружен в подземных водах на протяжении всего периода исследований. В III кв. 2011 г. в пробе воды ксилол обнаружен в концентрации 0,012 мг/дм<sup>3</sup>, что меньше ПДК.

### Ингредиенты 4-го класса опасности

#### 1. Аммиак и аммоний-ион (ПДК 1,5 мг/дм<sup>3</sup>)

В 2011 г. содержание аммиака и аммоний-иона составляет <0,05-0,93 мг/дм<sup>3</sup>, что не превышает ПДК. В отчетный период наблюдается снижение их концентрации в 1,5 раза по сравнению с 2010 г.

#### 2. Хлориды (ПДК 350 мг/дм<sup>3</sup>)

В 2011 г. содержание хлоридов менее ПДК. В сравнении с предыдущим годом их содержание в подземных водах снизилось.

#### 3. Сульфаты (ПДК 500 мг/дм<sup>3</sup>)

На протяжении всего периода наблюдений содержание их меньше ПДК. В 2011 г. содержание сульфатов в подземных водах составляет 144-147 мг/дм<sup>3</sup>.

#### 4. Толуол (ПДК 0,024 мг/дм<sup>3</sup>)

В III кв. 2011 г. зафиксирован в единственной пробе воды толуол в концентрации 0,021 мг/дм<sup>3</sup>, что ниже ПДК.

В предшествующий период в отдельных пробах наблюдательных скважин № 5 АН, 19 н присутствовал в подземных водах в концентрациях, значительно меньших ПДК.

#### 5. Изопропанол (ПДК 0,25 мг/дм<sup>3</sup>)

В подземных водах на протяжении всего периода наблюдений не обнаружен (менее нижнего предела обнаружения – <0,075 мг/дм<sup>3</sup>).

#### 6. Сульфиды (ПДК 0,05 мг/дм<sup>3</sup>)

В 2011 г. в подземных водах сульфиды не обнаружены (менее нижнего предела обнаружения – <0,002 мг/дм<sup>3</sup>).

#### 7. Фенолы (ПДК 0,1 мг/дм<sup>3</sup>)

В 2011 г. содержание фенолов в подземных водах, как и в 2010 г., меньше ПДК и составляет <5 · 10<sup>-4</sup>-0,0017 мг/дм<sup>3</sup>.

В отношении определяемых компонентов чрезвычайно и высокоопасных (1-ый и 2-ой классы опасности) гидрохимическая обстановка в 2011 г. остается спокойной, как и в предыдущем году. Вещества 3-го класса опасности, такие как нитраты и полифосфаты, не превышают ПДК на протяжении всего периода наблюдений [2].



## Заключение

Таким образом, гидрохимическая обстановка в зоне расположения накопителей промышленных сточных вод спокойная, на уровне последних лет.

В целом по объектам водоотведения ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» начиная с конца 90-х г.г. XX века отмечается закономерное улучшение геоэкологической ситуации, а также уменьшение степени воздействия приемников, очищенных сточных вод на подземные водоносные горизонты, что происходит благодаря барьерным свойствам природных компонентов, в частности, геологическому строению литосферы.

Очищающая способность компонентов природы далеко не безгранична. Они могут только до определенного предела защищать растения, подземные воды от загрязнения. Поэтому, решая задачи защиты территорий от загрязнения и очистки (восстановление, рекультивация), необходимо брать на вооружение и другие барьеры. Одним из них может быть гидрофизический барьер.

Например, уменьшая промываемость почвы и верхних горизонтов подстилающих грунтов, можно в определенной степени защи-

тить жизненно важные водоносные горизонты, или наоборот, усилить промываемость почвы для ее очистки. Для локализации области загрязнения, например, нефтепродуктами, гидрофизический барьер можно выполнить в виде системы нагнетательных и откачивающих скважин, позволяющих не допустить поток загрязненных подземных вод к водотокам или к водозаборам. Очень эффективно совместное использование барьеров разной природы.

## Литература

1. Голованов А.И. Рекультивация нарушенных земель / А.И. Голованов, Ф.М. Зимин, В.И. Сметанин. М.: Колос, 2009. 325 с.
2. Лобачева Г.К. Рекультивация техногенно-нарушенных земель и инженерно-мелиоративные подходы к формированию озеленительных территорий для оздоровления окружающей среды / Г.К. Лобачева, И.А. Заикин, А.В. Карпов, О.А. Макаров, Н.В. Колодницкая, В.М. Осипов, И.Ж. Гучанова, А.И. Филиппова. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2012. 390 с.



G. K. Lobacheva, V.F. Zheltobtyukhov, N.V. Kolodnitskaya, V.M. Osipov, A.V. Karpov, O.A. Makarov, I.Zh. Guchanova, A.I. Filippova, I.A. Polozova

## NATURAL GEOCHEMICAL BARRIERS AS FACTORS PREVENTING CHEMICAL POLLUTION IN GROUND WATER

The natural geochemical barriers were studied. These barriers were formed by aeration zones (hydrophysical barrier), water-bearing Khvalynskiy marine horizon, and water-bearing Khazar alluvial horizon.

The results of hydrochemical analysis of underground water are presented for areas featuring accumulations of industrial waste water such as: waste water treatment facilities, storage pond and evaporation pond.

**Key words:** hydrophysical barriers, waste water treatment facilities, storage pond, evaporation pond, hydrochemical analysis of underground water

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

**Многолетние исследования метана в поверхностных водах водохранилищ Верхней Волги, проведенные газохроматографическим методом, выявили пределы колебаний его концентраций на различных участках. В период «открытой воды» содержание  $\text{CH}_4$  варьирует от 1–5 мкл/л в открытых плесах вне городов до 20–60 мкл/л в зоне влияния промышленных центров. У бытовых и хозяйственных стоков и в портовых акваториях содержание  $\text{CH}_4$  достигает 100–200 мкл/л. Полученные данные позволяют оценить качество поверхностных вод.**

## Введение

**П**роблема «метан в водоемах» давно привлекала экологов разных направлений. Долгое время считалось, что этот газ концентрируется лишь в котловинах продуктивных озер благодаря активному метаногенезу в анаэробных илах [1]. Однако исследования, проведенные за последние 10–15 лет с помощью газохроматографических методов, показали, что растворенный  $\text{CH}_4$  присутствует во всех акваториях [2–4]. При этом было обнаружено, что на ряде участков с сильным техногенным загрязнением концентрация метана в поверхностных слоях резко увеличивается и значительно превышает его содержание у дна [3]. Последнее свидетельствует об аллохтонном поступлении  $\text{CH}_4$  в водоемы с нефтепродуктами и различными отходами в отличие от автохтонного – при иловом метаногенезе, но для серьезных выводов до последнего времени явно не хватало данных полевых наблюдений.

Цель настоящей работы – выработать новые критерии оценки качества воды (дополнительно к стандартным), используя многолетние результаты исследований метана в поверхностных водах верхневолжских и прилегающих к ним водохранилищ.

## Материалы и методы исследования

**Э**кспедиционные исследования проводились в различные сезоны 1992–2007 гг. на трех верхневолжских водохранилищах (Иваньковском, Угличском и Рыбинском), а также на Горьковском и Шекснинском, которые тесно связаны с бассейном верхней Волги. Часть экспериментов выполнялась в быстрых сквозных рейсах по русловому ходу, что позволило получить (особенно для объектов большой протяженности) максимально сопоставимый материал. Другие исследования проводились в виде локальных съемок на отдельных водоемах или их участках. При выборе станций отбора проб воды (всего проанализировано 1500 проб) учитывались морфометрия и гидрологические особенности участка, расположение городов и других возможных источников антропогенного воздействия на водоемы. Пробы отбирали плексигласовым батометром Рутнера объемом 2 л. Содержание в воде растворенного  $\text{CH}_4$  определяли методом фазового равновесия [5, 6] на газовом хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором по уточненной схеме, позволившей повысить рабочую чувствительность измерений до 0.005 мкл  $\text{CH}_4$ /л [3]. Разделение газов проводили в колонках длиной 2,5 м со специализированным для анализа легких углеводородов сорбентом «Porapak-N» при температуре термостата не выше 35 °С в токе гелия (He) со скоростью 30 мл/мин. Пробы газа вводили специализированным газовым шприцем фирмы «Hewlett Packard».

Воду из батометра осторожно (без пузырьков воздуха) разливали в трехкратно ополоснутые стеклянные флаконы объемом 60 мл

**А.Н. Дзюбан\***,

доктор биологических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

\* Адрес для корреспонденции: [microb@ibiw.yaroslavl.ru](mailto:microb@ibiw.yaroslavl.ru)

и закрывали силиконовыми пробками с фиксирующими колпачками, выдавливая излишек воды через инъекционные иглы. Затем пробы фиксировали (с теми же иглами) 0,1 мл насыщенного раствора сулемы ( $\text{HgCl}_2$ ) и создавали во флаконах газовую фазу, отсасывая шприцем 10 мл воды и замещая ее инертным газом (Ar или He). Перед хроматографическим анализом пробы выдерживали при комнатной температуре 2–3 ч для выравнивания межфазового парциального давления газов. Концентрацию в воде растворенного  $\text{CH}_4$  рассчитывали согласно [5, 7] по формулам:

1. Содержание  $\text{CH}_4$  в газовой фазе склянки ( $m_1$ ), мкл

$$m_1 = m_{\text{проб}} \cdot V_1 / V,$$

где  $m_{\text{проб}}$  – содержание  $\text{CH}_4$  во вводимой пробе газовой фазы, мкл;  $V_1$  – объем газовой фазы, мл;  $V$  – объем вводимой пробы, мл.

2. Содержание  $\text{CH}_4$  в жидкой фазе склянки ( $m_2$ ), мкл

$$m_2 = d \cdot m_1 \cdot V_2,$$

где  $d$  – коэффициент растворимости метана в воде (0,03 при 20 °C);  $V_2$  – объем жидкой фазы, мл;  $m_1$  – содержание  $\text{CH}_4$  в газовой фазе, мкл.

3. Концентрация  $\text{CH}_4$  в воде ( $M$ ), мкл/л

$$M = (m_1 + m_2) \cdot 1000 / V,$$

где  $m_1 + m_2$  – содержание  $\text{CH}_4$  в газовой и жидкой фазах, мкл; 1000 – пересчетный коэффициент на 1 л воды;  $V$  – объем склянки, мл.

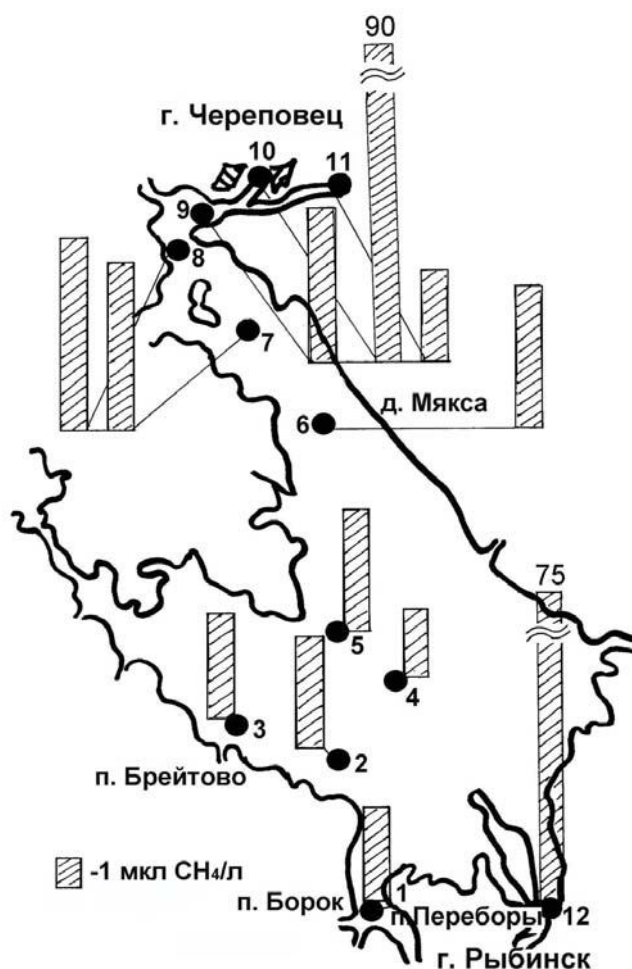
Микробиологические анализы проводили стандартными методами [7]. Общее количество бактерий (**ОКБ**) подсчитывали на мембранных фильтрах «Synpro» с размером пор 0,17 мкм под микроскопом «Ergoval» при увеличении  $100 \cdot 1000$ . Численность аэробных гетеротрофных (сапрофитных) бактерий учитывали на рыбном агаре методом поверхностного посева в чашках Петри. Численность бактерий, окисляющих нефтепродукты (**НОБ**), оценивали методом предельных разведений на жидкой среде с простерилизованным соляровым маслом, получая конечные результаты после статистической обработки [8].

## Результаты и их обсуждение

Одно из первых полномасштабных исследований по оценке содержания и распределения растворенного метана в поверхностных водах крупного водоема бассейна Верхней Волги (с использованием новой схемы анализа) было проведено на

Рыбинском водохранилище в июне 1992 г. Результаты исследования показали, что на всей открытой части водоема концентрация  $\text{CH}_4$  в 0,5 м горизонте составляла 1,6–3,8 мкл/л и лишь на локальных участках – вблизи шлюзов Рыбинской ГЭС (пос. Переборы) и в акватории промышленной зоны г. Череповец – достигала 75–90 мкл  $\text{CH}_4$ /л (рис. 1).

Анализ проб, отобранных в серии сквозных рейсов по судовому ходу верхневолжских водохранилищ в разные годы (начиная с 1993 г.) и сезоны, выявил пространственную неравномерность распределения  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах русловой зоны. Если на большей ее части концентрация  $\text{CH}_4$  не превышала в летне-осенний период 5–10 мкл/л, то у городов Дубна, Углич, Мышкин,



**Рис. 1.** Схема Рыбинского водохранилища с расположением станций и концентрация  $\text{CH}_4$  в его поверхностных слоях 11–14.06.1992 г.

1 – Волжский участок у с. Коприно, 2 – затопленное русло р. Молога, 3 – у пос. Брейтово, 4 – центр Главного плеса, (1), 5 – там же, (2), 6 – Моложский плес у д. Мякса, 7 – там же, у д. Васильево, 8 – там же, у о. Каргач, 9 – устье р. Шексна, 10 – устье р. Серовка при впадении в р. Ягорба, 11 – р. Шексна выше г. Череповец, 12 – у пос. Переборы (верхний бьеф плотины Рыбинской ГЭС).

Рыбинск, Тутаев, Ярославль, Кострома и пос. Переборы возрастала до 20–60 мкл  $\text{CH}_4/\text{л}$  (табл. 1). То есть было обнаружено, что акватории вблизи населенных пунктов обогащаются  $\text{CH}_4$ , который поступает туда вместе с городскими бытовыми и техническими отходами и четко регистрируется, несмотря на сильное разбавление сточных вод в русловом потоке. Причем на загрязненных участках содержание растворенного газа в поверхностных слоях оказалось в несколько раз выше, чем в придонных [3], что, безусловно, указывает на его аллохтонное поступление. Весной и летом 1992 г. на речном отрезке Горьковского водохранилища (от г. Ярославль до г. Кинешма) были проведены исследования распределения растворенного метана в поверхностных слоях руслового потока. Пробы для анализа отбирали на поперечных разрезах, расположенных с учетом нахождения городов и предприятий на расстоянии 10–20 км друг от друга [2]. В результате было обнаружено существование в пределах этого отрезка специфических водных масс (несмотря на энергичное перемешивание потока) с повышенным содержанием  $\text{CH}_4$ , определены особенности их локализации и протяженности. В зависимости от гидрологических условий на отдельных русловых отрезках и расположения городов эти водные массы оказывались прижатыми либо к одному, либо к другому берегу [2], а концентрации  $\text{CH}_4$  достигали 30–54 мкл/л. При этом на фарватере или у противоположного берега того же разреза концентрация метана могла быть в 2–3 раза ниже. Повышенное содержание газа в поверхностных слоях воды в совокупности с другими характеристиками свидетельствовало о загрязнении водохранилища промышленно-бытовыми стоками и способствовало их обнаружению [2].

Поступление в водоемы аллохтонного  $\text{CH}_4$  вместе с антропогенными отходами, содержащими нефтепродукты, было подтверждено микробиологическими исследованиями



**Таблица 1**

Концентрация  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах русловой зоны водохранилищ Верхней Волги (включая Горьковское)

Расположение станций	$\text{CH}_4$ , мкл/л				
	06.1993	07.1994	09.1996	08.1999	07.2001
Иваньковское					
У с. Юрьевское	–	5,1	7,8	–	6,4
У с. Городня	5,8	6,0	9,1	7,1	7,9
Затопленное оз. Видогощь	29,2	–	21,9	–	–
У д. Свердлово	6,2	4,9	7,6	–	–
У о. Липня	–	3,7	4,6	–	5,8
У плотины Иваньковской ГЭС	8,3	6,9	8,2	6,9	7,2
Угличское					
У г. Дубна	14,6	13,8	12,4	–	17,6
У г. Кимры	7,8	8,1	8,6	–	–
У г. Калязин	–	–	9,6	–	–
У с. Прилуки	5,6	4,1	4,6	4,2	4,6
Выше г. Углич	4,9	5,0	5,3	–	5,2
У г. Углич	14,1	16,4	18,2	11,9	16,2
Рыбинское					
Ниже г. Углич	17,6	16,2	14,6	14,8	18,7
Выше г. Мышкин	5,4	4,9	5,9	4,6	5,1
Ниже г. Мышкин	12,7	13,6	16,4	18,3	16,6
У с. Коприно	6,4	5,0	4,7	3,7	4,9
У о. Шуморов	6,7	5,8	10,9	12,1	–
Затопленное русло р. Молога	4,2	4,9	4,2	–	–
У п. Переборы (у шлюзов)	37,7	28,1	47,6	59,9	31,4
Горьковское					
Нижний бьеф Рыбинской ГЭС	20,4	25,3	29,6	22,7	26,2
У водозабора г. Рыбинск	8,5	–	11,4	8,5	–
У очистных сооружений г. Рыбинск	24,1	–	28,4	22,7	–
Выше г. Тутаев, водозабор	8,5	6,1	–	4,9	7,3
Ниже г. Тутаев	31,7	22,3	18,0	18,3	21,4
У с. Константиново	7,7	6,1	5,8	8,5	–
У г. Ярославль (устье р. Которосль)	12,7	14,8	12,4	11,2	–
Ниже г. Ярославль	22,4	28,2	26,7	28,6	34,2
Выше г. Кострома	7,2	7,8	6,5	7,1	8,0
Ниже г. Кострома	–	–	19,0	22,8	29,4
Выше г. Плес	–	–	5,2	6,0	–
Озеровидный плес у г. Юрьевец	–	–	7,1	–	–

Примечание. Прочерк (во всех таблицах) – отсутствие анализа.

на Шекснинском [3] и Рыбинском водохранилищах, которые выполнялись параллельно с анализом метана. Для этого из проб воды, где определялась концентрация  $\text{CH}_4$ , производились посевы на питательную среду, предназначенную для оценки численности НОБ. Подобный тест используется в водной микробиологии и в гидробиологических природоохранных работах и считается вполне удовлетворительным индикатором наличия и степени нефтяного загрязнения вод [9].

Сопоставление результатов исследований показало, что изменение экологических условий на отдельных участках обуславливает сходную динамику анализируемых характеристик. Вдали от населенных пунктов и судоходных трасс, где концентрация  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах, как уже отмечалось, минимальна, численность НОБ также была низкой и не превышала 0,01–0,3 тыс. кл./мл. В акваториях портов, а также вблизи коллекторов городских и техногенных отходов содержание  $\text{CH}_4$  в поверхностных слоях воды оказалось весьма высоким, а количество обнаруживаемых НОБ достигало 40–110 тыс. кл./мл (табл. 2.) Подобные зоны, где визуально отмечаются пятна нефтепродуктов и полученные характеристики вод на порядок выше, чем на большинстве участков, можно

**Ключевые слова:**

метан,  
верхневолжские  
водохранилища,  
качество воды

оценить как чрезвычайно грязные [9, 10]. Динамика ухудшения качества воды хорошо прослеживается на примере разреза по Шекснинскому плесу Рыбинского водохранилища по направлению к Череповецкой промышленной зоне (рис. 1, табл. 2).

Следует отметить, что сопряженность высоких значений концентрации метана и численности НОБ отмечается лишь для поверхностных слоев воды. Выполненные на Рыбинском водохранилище параллельные анализы поверхностных и придонных проб показали, что в акваториях, не испытывающих техногенного воздействия, даже значительный поток автохтонного  $\text{CH}_4$  из природных газифицирующих илов не отражается на количестве НОБ в придонной воде. Лишь там, где сформировались богатые нефтепродуктами техногенные осадки, как в устьевых участках рек-коллекторов Серовка и Ягорба в череповецкой промышленной зоне, численность НОБ очень высока во всей толще насыщенной метаном воды (табл. 2).

Накопленные данные по распределению метана в поверхностных водах экологически разнотипных участков водоемов позволяют с уверенностью регистрировать в них хозяйственные загрязнения. Для возможности судить по таким данным о качестве воды

**Таблица 2**

Концентрация  $\text{CH}_4$  и численность НОБ в водной толще Рыбинского водохранилища и ряда его притоков в июле 2003 г.

Расположение станций	$\text{CH}_4$ , мкл /л		НОБ, тыс. кл./мл	
	поверхность	дно	поверхность	дно
Моложский плес				
У д. Противье	6,3	14,4	0,04	–
У п. Брейтово	7,8	15,5	0,2	0,1
Устье р. Сить	9,2	12,0	0,4	0,1
Волжский плес				
Устье р. Сутка	7,6	20,8	0,7	–
Главный плес				
Затопленное русло р. Молога	6,1	76,0	0,1	0,07
Центр водохранилища, 1	5,1	18,7	0,07	0,01
Там же, 2	4,2	17,3	0,01	0,01
Шекснинский плес				
У д. Мякса	11,7	12,3	0,7	0,1
У д. Васильево	18,2	7,6	1,3	0,2
У о. Каргач	12,8	8,0	2,7	0,7
Устье р. Суда	6,8	12,1	0,04	0,04
Устье р. Ягорба	95,4	63,9	110	40
Устье р. Серовка	87,7	89,1	110	110
У плотины Рыбинской ГЭС				
Верхний бьеф у п. Переборы	76,8	21,6	110	7,1
Нижний бьеф у г. Рыбинск	44,6	18,6	70	4,8

в целом, на Рыбинском водохранилище были выполнены (параллельно с анализом  $\text{CH}_4$ ) расширенные микробиологические исследования. Помимо учета НОБ определялось ОКБ и численность сапрофитных бактерий (**СБ**), разрушающих соединения белковой природы и чутко реагирующих на поступление коммунальных отходов [9]. Рассчитано также соотношение СБ/ОКБ · 100 %, используемое в водной микробиологии как показатель качества вод для оценки сапробиологического состояния водоемов [9, 10] по следующей шкале:

Показатель, % (П)	Качество воды
< 0,003	Особо чистая (родники)
0,003–0,03	Чистая
0,03–0,1	Слабо загрязненная
0,1–0,3	Загрязненная
0,3–3,0	Грязная
> 3,0	Особо грязная

**Таблица 3**

Концентрация  $\text{CH}_4$  и микробиологическая характеристика поверхностных вод на различных участках Рыбинского водохранилища (июнь 2007 г.)

Расположение станций	$\text{CH}_4$ , мкл/л	Численность бактерий, кл/мл			СБ/ОКБ, % (П)
		ОКБ, $10^6$	НОБ, $10^3$	СБ, $10^3$	
Ниже г. Углич	17,6	2,4	3,7	7,5	0,31
Выше г. Мышкин	5,4	1,1	1,1	0,2	0,018
Ниже г. Мышкин	15,1	1,8	3,4	1,3	0,072
У с. Коприно	6,4	1,4	1,4	0,3	0,021
Центр водохранилища, 1	4,2	1,6	0,3	0,22	0,014
Там же, 2	3,5	1,2	0,2	0,15	0,013
Шекснинский плес, у д. Мякса	11,2	1,9	11	0,44	0,023
Там же, у д. Васильево	18,6	1,8	17	0,76	0,042
Там же, устье р. Ягорба	61,8	3,9	70	15,2	0,39
Там же, устье р. Серовка	81,9	3,2	70	16,6	0,52
Затопленное русло р. Молога	3,8	1,6	0,8	0,3	0,018
У п. Переборы	39,7	3,1	70	12,2	0,39

Примечание: ОКБ – общее количество бактерий, СБ – сапрофитные бактерии, П – «показатель качества воды» [9].

**Таблица 4**

Концентрация  $\text{CH}_4$  и показатель качества воды (П) в поверхностных водах на различных типичных участках водоемов Верхней Волги с оценкой их загрязненности

Типичные участки водохранилищ	$\text{CH}_4$ , мкл/л	П	Качество вод
Открытые зоны (плесы) вдали от населенных пунктов	< 5	0,013–0,018	Чистые
Малозаселенные речные участки	5–15	0,02–0,023	Условно чистые
Судоходные трассы у городов	15–30	0,042–0,31	Загрязненные
Ближайшая акватория промышленных центров и портов	30–60	0,37–0,5	Грязные
Участки поступления промышленно-коммунальных стоков	> 60	> 0,5	Особо грязные

Анализ материалов комплексных исследований свидетельствует о сопряженности изменений концентрации  $\text{CH}_4$  и показателя качества воды в зависимости от экологической ситуации на характерных участках Рыбинского водохранилища. В центральном плесе, где содержание  $\text{CH}_4$  у поверхности минимально, оценка вод по этому показателю соответствует градации «чистая». Вблизи городов Углич и Мышкин с повышенной концентрацией  $\text{CH}_4$  микробиологический показатель указывает на загрязненность вод. Вблизи череповецкой промышленной зоны и в пришлозовом участке (у пос. Переборы) воды оцениваются по обоим показателям как грязные (табл. 3).

Систематизация накопленных данных по концентрации и распределению  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах изученных водохранилищ и водотоков, с опорой на результаты микробиологических исследований и на сведения об уровне антропогенного давления на экосистемы в отдельных зонах, позволила

ранжировать качество вод водоемов Верхней Волги на пять групп (табл. 4). Предлагаемое ранжирование качества поверхностных вод по концентрации  $\text{CH}_4$  может стать полезным дополнением в различных экологических исследованиях и комплексных оценках состояния водных экосистем.

### Литература

1. Fallon R. The role of methane in internal carbon cycling in Lake Mendota during summer stratification / R. Fallon, S. Harrits, R. Hanson, T. Brock // *Limnol. and Oceanogr.* 1980. V. 25, № 2. P. 357–360.
2. Дзюбан А.Н. Микробиологические процессы в Горьковском водохранилище / А.Н. Дзюбан, Д.Б. Косолапов, И.А. Кузнецова // *Водные ресурсы.* 2001. Т. 28. № 1. С. 47–57.
3. Дзюбан А.Н. Метан и микробиологические процессы его трансформации в воде верхневолжских водохранилищ // *Водные ресурсы.* 2002. Т. 29. № 1. С. 68–78.
4. Федоров Ю.А. Метан в водных экосистемах. / Ю.А. Федоров, Н.С. Тамбиева, Д.Н. Гарькуша, В.О. Хорошевская. Ростов-н-Д.: Копицентр, 2005. 329 с.
5. Naguib M. A rapid method for the quantitative estimation of dissolved methane and its application in ecological research // *Arch. Hydrobiol.* 1978. Bd. 82. P. 66–73.
6. Boon P.I. Biogeochemistry of billabong sediments. 1. The effect of macrophytes / P.I. Boon, B.K. Sorrel // *Freshwat. Biol.* 1991. V. 26. № 2. P. 209–226.
7. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов / С.И. Кузнецов, Г.А. Дубинина. М.: Наука, 1989. 286 с.
8. Meynell G.G. Theory and practice in experimental bacteriology / G.G. Meynell, E. Meynell. Cambridge: University Press, 1965. 300 p.
9. Романенко В.И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука, 1985. 295 с.
10. Дзюбан А.Н. Бактериопланктон и микробиологическое окисление метана в воде загрязняемой малой реки // *Биология внутренних вод.* 2000. № 2. С. 65–72.



A.N. Dzyuban

## ECOLOGICAL ASPECTS IN STUDIES OF METHANE IN NATURAL WATER

The gas chromatographic method was used to study methane content in surface water of the reservoirs in the Upper Volga River for several years; it was found that its concentration fluctuates depending on the area. During "open water season" in open river reaches outside cities  $\text{CH}_4$  concentration varies from 1 to 5 mkL/L becoming as high as 20–60 mkL/L in the areas affected by industrial activity. Close to location of communal waste water discharges and in port water areas concentration of  $\text{CH}_4$  can reach 100–200 mkL/L. The data obtained can help estimating the quality of the surface water.

**Key words:** methane, Upper Volga reservoirs, water quality methane, Upper Volga reservoirs, water quality

# Пространственная неоднородность И СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА

## ТОКСИЧНОСТИ ВОДЫ

р. Обь в окрестностях г. Барнаул

**В 2007 г. по спектру реакций тест-объектов, включающих протококковые водоросли (*Chlorella vulgaris* и *Scenedesmus quadricauda*) и низших ракообразных (*Daphnia magna* и *Ceriodaphnia affinis*), установлено, что вода р. Обь была наиболее токсична в районе г. Барнаул (устье затона Ковш), ниже города – менее токсична, выше города – наименее токсична. Это явление соответствует общей закономерности для экологического состояния крупных городов, обусловленных поступлением в реку сточных вод, содержащих загрязняющие вещества, в том числе токсичные соединения. Сезонная динамика токсичности воды связана с активным воздействием на р. Обь в окрестностях г. Барнаул диффузных источников в период половодья.**

### Введение

При использовании водных ресурсов р. Обь в ее верхнем течении для судоходства, ирригации, рекреации, хозяйственно-питьевого водоснабжения и для сброса сточных вод в неё поступают загрязняющие вещества, в том числе токсичные соединения. По имеющимся данным для таких элементов как Mg, Cd, As, Sb, Co и Hg наблюдали тенденцию в снижении их поступления в р. Обь с 1997 по 2007 гг., для Cr с 2001 г., для Cu с 2002 г., для Pb и V с 2003 г. Для Mn отмечена обратная тенденция [1]. Нефтепродукты и железо вносили наибольший вклад в загрязнение воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул в 2004–2007 гг. Характерное загрязнение реки анионоактивными СПАВ воды было выявлено в 2004 г., фенолами в 2004-2005 гг., медью в 2006-2007 гг. [2].

На качество воды р. Обь оказывают влияние не только сосредоточенные источники загрязнения [1], но и диффузные, например поверхностный сток с водосборного бассейна. Так в период половодья р. Обь отмечают

повышенное содержание в ней тяжелых металлов [3, 4].

Эти факторы обуславливают потенциальную опасность использования воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул для рыбного хозяйства и питьевого водоснабжения из-за ее токсичности как для гидробионтов, так и человека. Оценивают токсичность воды р. Обь чаще с помощью химических методов [3-5], которые дают информацию о содержании отдельных загрязняющих веществ. Несмотря на ценность этих данных, они не позволяют в полной мере оценить токсичность воды для живых организмов. Для решения этой задачи используют биологические методы, например, биотестирование. С их помощью получают данные о совокупном воздействии вредных факторов на живые организмы и о потенциальной токсичности среды.

Цель исследования – оценка пространственной неоднородности и сезонной динамики токсичности воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул методами биотестирования.

### Материалы и методы исследования

Бассейн р. Обь в ее верхнем течении расположен на юге Западной Сибири, на востоке к нему примыкают речные системы притоков р. Томь, на западе водосбор ограничен Обь-Иртышским водоразделом. Исследуемый участок р. Обь в районе г. Барнаул, длина которого по судовому ходу составляет около 64 км, находится в 224 км ниже места слияния рек Бия и Катунь [6] при общей длине р. Обь 3650 км.

Для токсикологического анализа в 2007 г. было отобрано 16 проб воды с поверхностно-

**В.В. Горгуленко\***,  
инженер, ФГБУН  
Институт водных  
и экологических  
проблем Сибирского  
отделения Российской  
академии наук

\* Адрес для корреспонденции: lada@iwep.ru, glada1477@mail.ru



го горизонта р. Обь (три пробы 29 мая, три пробы 19 июня, шесть проб 24-25 июля, четыре пробы 15 октября) в пунктах, расположенных выше г. Барнаул (пункты 1, 2), в районе города (пункт 3) и ниже города (пункты 4-6) (рис. 1). Токсичность воды оценивали по изменению оптической плотности тест-культуры водорослей хлореллы (*Chlorella vulgaris* Beijer) и коэффициента прироста численности клеток водорослей сценедесмуса (*Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb.), по выживаемости и плодовитости низших ракообразных цериодафний (*Ceriodaphnia affinis* Lillijeborg) и дафний (*Daphnia magna* Straus). Всего было проведено 64 опыта. Биотестирование воды и статистическую обработку полученных результатов проводили в соответствии с методами ПНД Ф Т 14.1:3:4.10-04 16.1:2.3.7-04, РД 52.24.566-94, ФР.1.39.2001.00283 и ФР.1.39.2001.00282.

Для приведения разнотипных показателей к единой величине рассчитывали индекс токсичности оцениваемого фактора (ИТФ) согласно формуле, предложенной в [7]:

$$\text{ИТФ} = \text{ТФ}_o / \text{ТФ}_k,$$

где  $\text{ТФ}_o$  – значение регистрируемой тест-функции в опыте,  $\text{ТФ}_k$  – в контроле. В соответствии с классификацией [7], если показатели ИТФ находились в интервале от 0,9 до 1,1, то вода не оказывала токсического действия на функции тест-объектов. Если  $\text{ИТФ} < 0,9$ , то вода оказывала токсическое действие на тест-объект, ингибируя его функции. При  $\text{ИТФ} > 1,1$  вода оказывала токсическое действие на тест-объект, стимулируя его функции.

Безвредный уровень токсичности воды определяли по показателям токсической кратности ее разбавления для роста клеток хлореллы (ТКР) и безвредных кратностей разбавления воды для роста клеток сценедесмуса (БКР), выживаемости (БКР<sub>в</sub>) и плодовитости (БКР<sub>п</sub>) низших ракообразных.

## Результаты и их обсуждение

*Тест-объект – протококковые водоросли*

В период открытой воды 2007 г. вода р. Обь оказывала острое токсическое действие на водоросли хлореллы, ингибируя рост их клеток (ИТФ от 0,13 до 0,84). Исключением была вода в мае, отобранная выше г. Барнаул (у водозабора №2 и д. Ерестная), оказывающая стимулирующее действие на них (ИТФ равно 2,57 и 2,63, соответственно). На водоросли сценедесмуса вода р. Обь оказывала хроническое токсическое действие, стимулируя рост их клеток (ИТФ от 2,19 до 7,57).

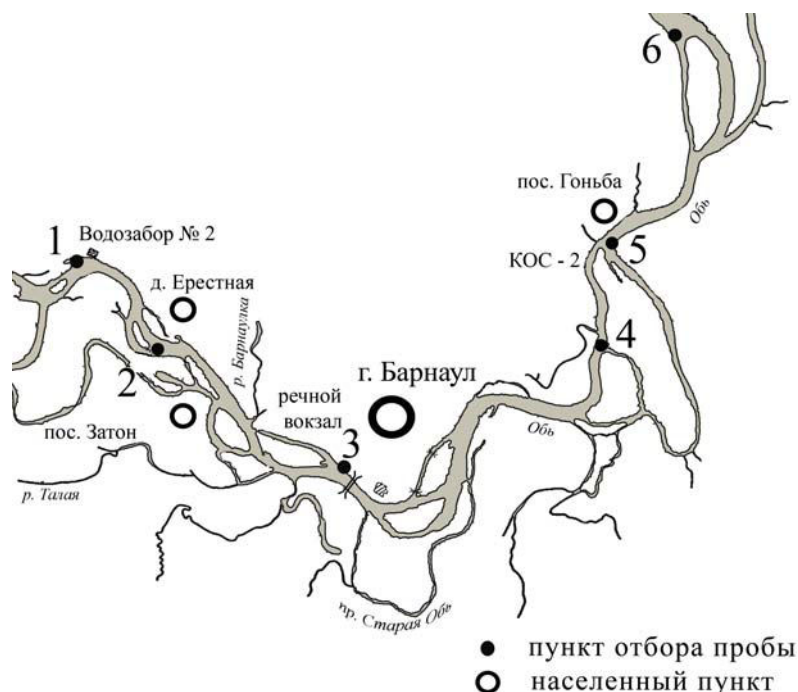
Высокие показатели ингибирования роста клеток хлореллы, стимуляции роста клеток сценедесмуса, а также величины ТКР и БКР, снимающих токсическое действие воды на рост клеток тест-культур протококковых водорослей, получены для воды, отобранной в устье затона Ковш, меньшие – ниже г. Барнаул, наименьшие – выше города.

При сравнении показателей токсичности, полученных для воды р. Обь в разные сезоны, было установлено, что в мае и июне вода реки была более токсична для роста клеток тест-культур водорослей хлореллы и сценедесмуса, чем в июле и октябре.

*Тест-объект – низшие ракообразные*

В 2007 г. зафиксированы случаи хронического токсического действия воды р. Обь на выживаемость цериодафний (ИТФ<sub>в</sub> от 0,2 до 0,8). Это была вода в мае и июле, отобранная в устье затона Ковш, в июле – ниже г. Барнаул (ниже о. Рыбацкий, в устье протоки Повалихинская и ниже Научного городка). На выживаемость дафний вода р. Обь не оказывала токсического действия.

На плодовитость низших ракообразных исследуемая вода оказывала токсическое действие, стимулируя ее у цериодафний (ИТФ<sub>п</sub> от 1,20 до 3,74) и угнетая у дафний (ИТФ<sub>п</sub> от 0,04 до 0,82). Исключением для цериодафний была вода в июне, отобранная



**Рис. 1.** Схема отбора проб воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул: 1 – водозабор № 2, левый берег; 2 – д. Ерестная, правый берег; 3 – устье затона Ковш, левый берег; 4 – ниже о. Рыбацкий, правый берег; 5 – устье протоки Повалихинская, правый берег; 6 – Научный городок, левый берег

Таблица 1

Показатели токсичности для воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул по реакции тест-объектов протококковых водорослей и низших ракообразных в 2007 г.

Пункт	Дата отбора пробы	Хлорелла		Сценедесмус			Цериодафнии				Дафнии		
		ИТФ	ТКР	ИТФ	БКР	ИТФ <sub>в</sub>	БКР <sub>в</sub>	ИТФ <sub>п</sub>	БКР <sub>п</sub>	ИТФ <sub>в</sub>	БКР <sub>в</sub>	ИТФ <sub>п</sub>	БКР <sub>п</sub>
Водозабор № 2, левый берег	29.05	2,57±0,02	5	3,14±0,04	9	1,0±0,0	1	1,20±0,06	9	1,0±0,0	1	0,04±0,01	27
	24.07	0,82±0,01	3	2,19±0,14	3	1,0±0,0	1	2,90±0,97	3	1,0±0,0	1	0,79±0,01	9
д. Ерестная, правый берег	29.05	2,63±0,01	5	3,12±0,04	27	1,0±0,0	1	1,26±0,10	9	1,0±0,0	1	0,03±0,01	27
	24.07	0,84±0,01	3	2,58±0,12	9	0,9±0,1	1	2,96±1,11	3	1,0±0,0	1	0,68±0,04	9
15.10	0,82±0,01	3	2,53±0,03	9	0,9±0,1	1	2,93±0,87	3	1,0±0,0	1	0,61±0,01	9	
Устье залива Ковш, левый берег	29.05	0,13±0,01	65	7,57±0,05	81	0,8±0,1	9	0,93±0,17	81	1,0±0,0	1	0,29±0,02	81
	24.07	0,19±0,02	47	6,09±0,06	81	0,6±0,2	9	0,06±0,00	27	1,0±0,0	1	0,57±0,02	81
	15.10	0,35±0,01	38	4,67±0,04	81	1,0±0,0	1	3,74±1,12	3	1,0±0,0	1	0,62±0,01	27
Ниже о. Рыбацкий, правый берег	19.06	0,34±0,01	32	5,38±0,13	81	1,0±0,0	1	1,33±0,12	27	1,0±0,0	1	0,40±0,02	81
	25.07	0,72±0,01	38	3,58±0,09	27	0,2±0,1	9	0,05±0,00	9	1,0±0,0	1	0,67±0,01	27
	15.10	0,70±0,01	19	4,88±0,06	27	1,0±0,0	1	3,00±0,77	3	1,0±0,0	1	0,35±0,03	27
Устье протоки Повалихинская, правый берег	19.06	0,31±0,01	44	4,88±0,06	81	1,0±0,0	1	1,32±0,09	27	1,0±0,0	1	0,59±0,01	27
	25.07	0,74±0,02	37	3,76±0,11	27	0,5±0,2	9	1,87±0,09	9	1,0±0,0	1	1,26±0,02	27
	15.10	0,58±0,01	30	3,62±0,11	27	1,0±0,0	1	0,55±0,25	3	1,0±0,0	1	0,35±0,03	27
Ниже Научного городка, левый берег	19.06	0,23±0,01	12	3,76±0,06	27	1,0±0,0	1	0,84±0,07	27	1,0±0,0	1	0,32±0,01	27
	25.07	0,73±0,03	7	3,57±0,09	27	0,7±0,2	3	2,07±0,70	3	1,0±0,0	1	0,82±0,02	9

Примечание: ИТФ, ИТФ<sub>в</sub>, ИТФ<sub>п</sub> – индекс токсичности оцениваемого фактора по показателям изменения оптической плотности тест-культуры водорослей хлореллы, коэффициента прироста клеток водорослей сценедесмуса, выживаемости и плодovitости низших ракообразных цериодафний и дафний

в окрестностях Научного городка, в июле – в устье затона Ковш и ниже о. Рыбацкий, в октябре – в устье протоки Повалихинская, которая угнетала плодовитость рачков (ИТФ<sub>п</sub> от 0,05 до 0,93). Для дафний исключением была вода в июле, отобранная в устье протоки Повалихинская, оказывающая стимулирующее действие на их плодовитость (ИТФ<sub>п</sub> 1,26).

Наибольшее токсическое действие на выживаемость и плодовитость цериодафний оказывала вода реки, отобранная выше г. Барнаул, по сравнению с водой ниже города. На плодовитость дафний наибольшее токсическое действие оказывала вода устья затона Ковш, меньшее – ниже г. Барнаул, наименьшее – выше города.

Наибольшие показатели БКР<sub>п</sub>, снимающие токсическое действие на плодовитость цериодафний и дафний, получены для воды р. Обь, отобранной в устье затона Ковш, меньшие – ниже города, наименьшие – выше города.

Сравнивая показатели токсичности, полученные для воды р. Обь в разные сезоны, было установлено, что для цериодафний и дафний наиболее токсичной была вода в мае и июне, по сравнению с июлем и октябрём.

*Пространственная неоднородность токсичности воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул*  
Сравнение показателей токсичности, полученных в 2007 г. по реакции тест-культур водорослей хлореллы и сценедесмуса, низших ракообразных цериодафний и дафний, показало, что вода р. Обь наиболее токсична в устье затона Ковш, ниже г. Барнаул – менее токсична, выше города – наименее токсична.

Результаты биотестирования воды, полученные для различных пунктов, были сопоставлены с имеющимися данными по биоиндикации [6, 8], биотестированию [9] и химическому анализу воды [3, 5]. Несмотря на то, что химические и биологические исследования воды реки на исследуемом участке были проведены в разные периоды и на близких, но не совпадающих пунктах, полученные данные согласуются с литературными данными и свидетельствуют об увеличении загрязнения р. Обь ниже г. Барнаул. Так, в 1993 г. зоопланктон в реке выше г. Барнаул был представлен олигосапробными организмами, ниже города – бета- и альфа-мезосапробными [8]. В 1993, 1994 и 1998 гг. на участке реки ниже г. Барнаул, в районе поступления городских сточных вод (пос. Гоньба), отмечалось повышенное содержание хлорофилла «а», по сравнению с аналогичным участком выше города [6]. По дан-

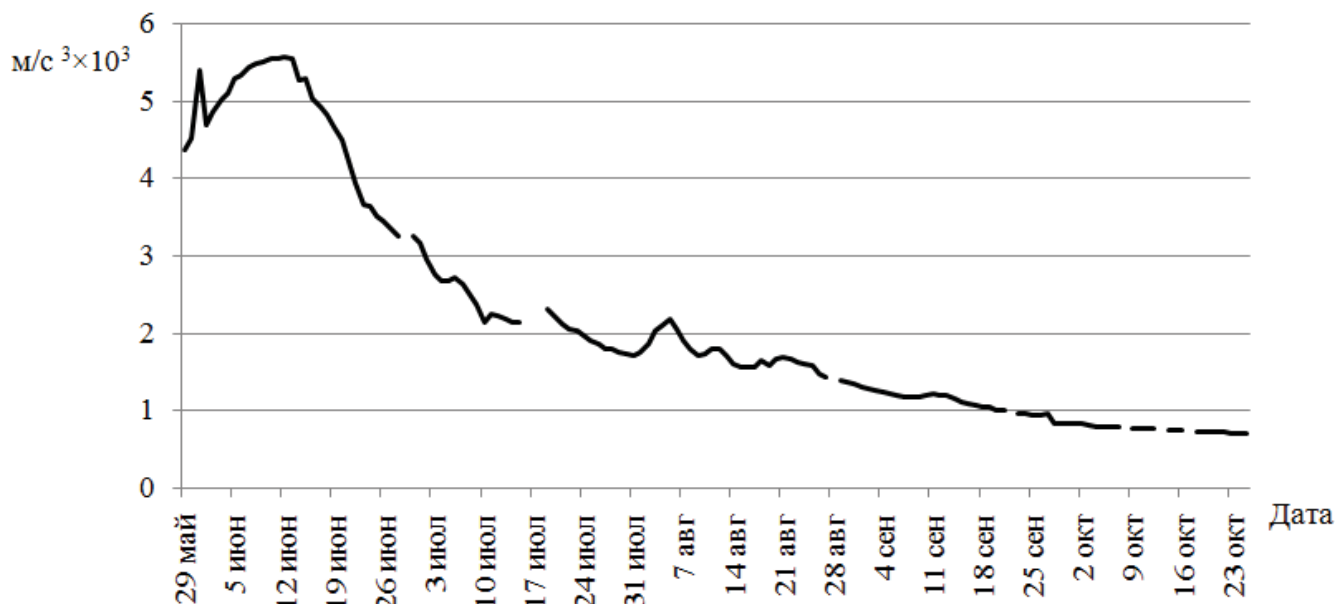
ным биотестирования, полученным в мае 1994 г., вода р. Обь у пос. Южный (выше г. Барнаул) оказывала стимулирующее действие на интенсивность свечения фотобактерий, а у пос. Гоньба (ниже г. Барнаул) – ингибирующее действие. Позже, в июне 1994 г., вода реки как выше, так и ниже г. Барнаул оказывала ингибирующее действие на тест-объект, но ингибирование интенсивности свечения фотобактерий в воде выше города было меньше, чем в воде ниже города [9]. Результаты химического анализа воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул в 2002 г. свидетельствовали о влиянии на ее показатели сточных вод предприятий города. Недостаточная их очистка, как следует из работы [3], способствовала тому, что ниже города повышались минерализация (на 20 %), содержание взвешенных веществ (на 30 %), жесткость (на 12 %), щелочность (на 36 %), окисляемость (на 29–60 %), БПК<sub>5</sub> (на 12 %), содержание нитратов и нитритов (на 23 и 25 %, соответственно), железа (на 10 %) и уменьшалось содержание растворенного кислорода (на 6 %), по сравнению с водой выше города. По данным химического анализа воды, полученным в 2007 г. для воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул, был выделен участок с повышенным содержанием микроэлементов (по содержанию Fe, Cu, Mn, Zn) – устье затона Ковш [5].

Выявленная пространственная неоднородность токсичности воды р. Обь выше и ниже г. Барнаул соответствует общей закономерности для экологического состояния крупных городов, обусловленных поступлением в реку сточных вод, содержащих загрязняющие вещества, в том числе токсичные соединения. При этом к их основным источникам относят коммунальные и промышленные сточные воды, что также может быть одной из причин повышенного уровня токсичности воды р. Обь ниже г. Барнаул в 2007 г. по сравнению с таковым выше города.

*Сезонная динамика токсичности воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул*

По данным 2007 г. установлено, что наиболее токсична для тест-культур водорослей хлореллы и сценедесмуса, низших ракообразных цериодафний и дафний была вода в мае и июне по сравнению с июлем и октябрём. Сопоставление этих данных с величинами расхода речной воды в окрестностях г. Барнаул (рис. 2) показало, что наиболее высокие показатели токсичности воды получены в период половодья реки.

Полученные результаты биотестирования воды согласуются с данными 1994 и 2001 гг. по реакции фотобактерий [9]. Так, в период



**Рис. 2.** Динамика расхода воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул в 2007 г.

первой фазы половодья (19 апреля) 1994 г. вода р. Обь у пос. Южный (выше г. Барнаул) и в период начала половодья (10 апреля) 2001 г. вода в районе автодорожного моста оказывала стимулирующее действие на интенсивность свечения фотобактерий. В период второй фазы половодья (с 21 мая по 2 июня) 1994 г. вода р. Обь у пос. Южный (выше г. Барнаул) и в период первой, второй фазы половодья (с 22 мая по 15 июня) 2001 г. вода реки в районе автодорожного моста оказывала ингибирующее действие на интенсивность свечения фотобактерий. В периоды летней и осенней межени 1994 г. (с 27 июня по 3 ноября) вода у пос. Южный (выше г. Барнаул) не оказывала токсического воздействия на интенсивность свечения фотобактерий. В периоды летней и осенней межени 2001 г. (с 2 июля по 30 ноября) уровень токсичности воды р. Обь в районе автодорожного моста преимущественно был меньше по сравнению с периодом половодья [9].

Выявленная сезонная динамика уровня токсичности воды р. Обь в окрестностях г. Барнаул соответствует общей тенденции для различных водных объектов [10, 11], что, вероятно, связано с активным воздействием на реку диффузных источников в период ее половодья.

## Заключение

**Б**иотестирование воды р. Обь с использованием тест-культур протококковых водорослей и низших ракообразных в 2007 г. показало, что вода в районе г. Бар-

наул (устье затона Ковш) наиболее токсична, ниже г. Барнаул – менее токсична, выше города – наименее токсична.

В мае и июне 2007 г. (период половодья) уровень токсичности воды в реке был больше по сравнению с июлем и октябрем (периоды летней и осенней межени).

Учитывая значимость исследованного участка р. Обь как источника хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Барнаул, целесообразно использовать в экологическом мониторинге реки методы биотестирования.

*Автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории водной экологии ИВЭП СО РАН к.б.н. В.В. Кириллову и к.б.н. Л.В. Яныгиной за консультацию и ценные замечания, к.б.н. М.И. Ковешникову, А.В. Котовщикову, С.О. Власову, Е.Н. Крыловой за отбор проб воды.*

## Литература

1. Балькин С.Н. Вклад сосредоточенных источников в загрязнение водных экосистем Верхней Оби / С.Н. Балькин, А.В. Пузанов // Мир науки, культуры, образования. 2009. Т. 18, № 6. С. 8-10.
2. Ежегодник качества поверхностных вод и эффективности проведения водоохраных мероприятий по территории деятельности Западно-Сибирского УГМС. Новосибирск: Западно-Сибирский территориальный центр по мониторингу загрязнения окружающей среды. 2005. Ч. II. 90 с; 2006. Ч. II. 94 с; 2007. Ч. II. 246 с; 2008. Ч. II. 370 с.

3. Яценко Е.С. Техногенное загрязнение экосистемы реки Оби в районе города Барнаула / Е.С. Яценко, В.П. Васильев // География и природные ресурсы. 2006. № 2. С. 48-52.
4. Темерев С.В. Мониторинг распределения тяжелых металлов по компонентам водной экосистемы в области влияния крупного промышленного центра (на примере реки Оби в районе г. Барнаула) / С.В. Темерев, Т.С. Папина // Региональное природопользование и экологический мониторинг. Барнаул: Изд-во Алтайского гос. ун-та, 1996. С. 293-294.
5. Эйрих А.Н. Проблемы экоаналитического контроля крупных рек (на примере р. Обь) / А.Н. Эйрих, С.С. Эйрих, Т.С. Папина и др. // Ползуновский вестник. 2008. № 1-2. С. 157-160.
6. Котовщиков А.В. Оценка экологического состояния реки Оби в районе г. Барнаула на основе пигментных характеристик фитопланктона / А.В. Котовщиков, Т.В. Кириллова, Е.И. Третьякова // Мир науки, культуры, образования. 2010. Т. 20, № 1. С. 105-110.
7. Кабиров Р.Р. Разработка и использование многокомпонентной тест-системы для оценки токсичности почвенного покрова городской территории / Р.Р. Кабиров, А.Р. Сагитова, Н.В. Суханова // Экология. 1997. № 6. С. 408-411.
8. Кириллов В.В. Биологическое разнообразие водных экосистем бассейна Верхней Оби / В.В. Кириллов, И.М. Кикнадзе, Л.В. Руднева и др. // Обской вестник. 1997. № 2-3. С. 61-67.
9. Тушкова Г.И. Экотоксикологическая оценка состояния поверхностных вод бассейна Верхней Оби методами биотестирования // Состояние водных экосистем Сибири и перспективы их использования Томск: ООО «Дельтаплан», 1998. С. 363-364.
10. Ковальшева Г.В. Биотестирование вод Ивановского водохранилища с использованием светящихся бактерий *Photobacterium phosphoreum* / Г.В. Ковальшева, Е.Е. Лапина, О.П. Букреева // Водные ресурсы. 1996. Т. 23, № 1. С. 111-115.
11. Горюнова В.Б. Токсикологические показатели речной воды на Нижней Волге / В.Б. Горюнова, С.А. Соколова, А.И. Старцева, Н.Г. Сторожук // Водные ресурсы. 2000. Т. 27, № 5. С. 618-622.



V.V. Gorgulenko

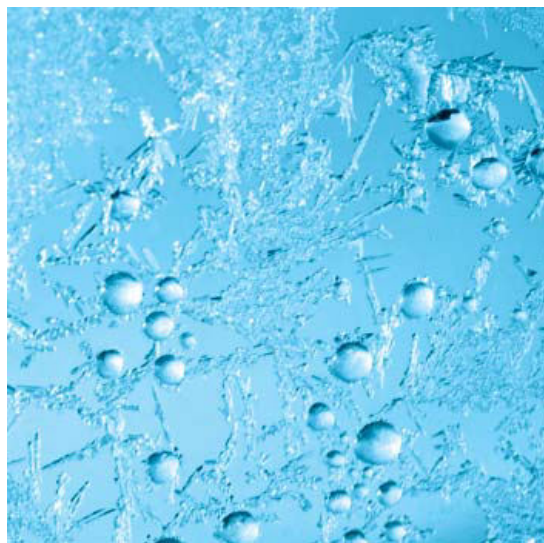
## AREAL INHOMOGENEITY AND SEASONAL DYNAMICS OF WATER TOXICITY OF THE OB RIVER IN VICINITY OF THE BARNAUL CITY

Using the reaction spectra of the test objects including protococcus algae (*Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*) and entomostracans (*Daphnia magna* and *Ceriodaphnia affinis*) it was established in 2007 that the water in the Ob River was most toxic next to the Barnaul City (the outflow of the Kovsh crawl), the water was less toxic downstream of the city; the water features the lowest toxicity upstream of the city. This phenomenon corresponds to the general pattern developed for the ecological situation in large cities dealing with discharge of waste water into rivers; the waste water contains pollutants including toxic compounds. The seasonal toxicity dynamics is associated with the active impact provided on the Ob River by diffuse discharges during flooding in the Barnaul City area.

**Key words:** water biotesting, spatial heterogeneity, seasonal variation

# ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДЫ ИЗ СКВАЖИН И КОЛОДЦЕВ общего пользования в г. Уссурийск

**Проведена сравнительная оценка качества питьевой воды из источников децентрализованного водоснабжения г. Уссурийск по химическим и микробиологическим показателям. Определена величина потенциальной опасности воды и риска для здоровья населения. Установлено, что качество питьевой воды водоисточников не соответствует санитарно-гигиеническим нормативам по отдельным показателям. Оценка качества воды показала, что вода скважинных водозаборов является менее опасной для здоровья человека, чем вода колодцев общего пользования.**



## Введение

Обеспечение населения России качественной питьевой водой является для многих регионов страны одной из приоритетных задач, решение которой предопределяет сохранение здоровья населения. Поскольку значительная часть рек и озер России утратили свое значение как источников питьевого водоснабжения, для этих целей в отдельных регионах используются подземные воды [1, 2]. Их широкое использование для хозяйственно-питьевых нужд ставит ряд задач, связанных с выявлением их качества, физиологической полноценности, изучением химического состава и анализом причин его изменения в процессе эксплуатации.

Современный уровень экологической опасности в городах подразумевает наличие реального риска для здоровья людей при употреблении питьевой воды. Поэтому проблема обеспечения населения питьевой водой нормативного качества и в достаточном количестве стала в настоящее время одной из главных для г. Уссурийск, использующего для хозяйственно-питьевого водоснабжения поверхностные и подземные источники.

**Л.Т. Ковековдова\***,  
доктор биологических наук, доцент кафедры экологии, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

**Д.А. Ключников,**  
старший преподаватель кафедры естественно-научного образования, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

Население г. Уссурийск Приморского края обеспечивается питьевой водой из нескольких источников: Раковского водохранилища, Славянского скважинного водозабора, одиночных эксплуатационных скважин и колодцев общего пользования (по централизованному типу охвачено 95 % населения, 5 % населения (около 8 тыс.) используют воду из децентрализованных водоисточников).

Эколого-гигиеническая оценка качества вод Раковского водохранилища регулярно проводится «Центром гигиены и эпидемиологии в Приморском крае в г. Уссурийск», качество же воды из скважин и колодцев города практически не оценивается [3].

Целью работы являлась оценка качества воды источников децентрализованного водоснабжения г. Уссурийск и потенциальной опасности её использования для здоровья людей.

\* Адрес для корреспонденции: kovekovdova@mail.ru

В задачи работы входило:

- ♦ определить физико-химические свойства (показатели) вод;
- ♦ оценить качество вод по микробиологическим показателям;
- ♦ рассчитать величину потенциальной опасности вод децентрализованных источников водоснабжения для здоровья людей.

### Материалы и методы исследования

Исследовано качество вод 6 колодцев общего пользования и 4 скважин, расположенных на территории г. Уссурийск за период 2010-2011 гг. (рис. 1).

Количественная оценка органолептических показателей проводилась в соответствии с ГОСТ 3351-74.

Жесткость воды, общую минерализацию (сухой остаток) определяли весовым методом по ГОСТ Р 52029-2003.

Содержание  $Cl^-$  определяли с использованием объемного метода (ПНДФ 14.1:2.111-97);  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  – фотометрическим методом на приборе КФК-2М; содержание металлов (K, Ca, Mg, Zn, Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni) – атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Shimadzu» AA-6800.

### Ключевые слова:

питьевая вода, водоснабжение, потенциальный риск

Для оценки качества воды по микробиологическим показателям определяли количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов в 1 мл, общие колиформные бактерии (ОКБ) и термотолерантные колиформные бактерии в 100 мл. Выделение бактерий и подсчет общего микробного числа (ОМЧ) проводили в соответствии с ПНДФ 14.1:2.214-06.

Величину потенциальной опасности (ПО) вычисляли по методике эколого-гигиенической оценки интегрального качества воды и риска здоровью населения [4].

### Результаты и их обсуждение

Средние значения химических показателей воды скважинных водозаборов соответствовали нормативным требованиям, предъявляемым к качеству питьевой воды, за исключение содержания железа (табл. 1). Повышенные концентрации железа в воде обусловлены геохимической ситуацией в районе исследования [5].

В ходе исследования качества воды колодцев общего пользования выявили, что вода в колодце № 6 соответствовала нормативам по химическим показателям. Среднее значение концентрации свинца в отобранных пробах

Рис. 1. Карта-схема расположения источников водоснабжения.



Средние значения химических показателей в водах источников децентрализованного водоснабжения г. Уссурийск (2010–2011 гг.), мг/дм<sup>3</sup>

Источники водоснабжения	Число измерений	Показатели										
		Свинец	Никель	Кадмий	Медь	Цинк	Железо	Марганец	Нитриты	Нитраты	Хлориды	Сульфаты
Колодец № 1	10	0,020±0,005	0,04±0,01	0,0010±0,0003	0,10±0,02	0,05±0,01	0,35±0,09	0,020±0,005	2,7±0,7	41±10	130,5±32,6	65,8±16,3
Колодец № 2	10	0,020±0,005	0,08±0,02	0,0020±0,0005	н/о	0,05±0,01	0,21±0,05	0,04±0,01	2,4±0,6	32±8	24,5±6,1	86,2±21,6
Колодец № 3	9	0,010±0,002	0,010±0,002	0,0006±0,0001	0,02±0,005	4,3±1,1	0,33±0,08	0,010±0,002	1,3±0,3	24±6	57,7±14,4	16,9±4,3
Колодец № 4	10	0,050±0,010	0,04±0,01	0,0004±0,0001	0,030±0,007	1,00±0,25	0,04±0,01	0,030±0,007	0,70±0,17	1,1±0,3	32±8	13±3,2
Колодец № 5	10	0,060±0,010	0,030±0,007	0,0010±0,0003	0,060±0,015	1,80±0,45	0,23±0,06	0,020±0,005	0,20±0,05	32±8	31±07,8	22,4±5,6
Колодец № 6	10	0,010±0,002	0,030±0,007	0,0010±0,0003	0,02±0,005	1,00±0,25	0,10±0,02	0,04±0,01	0,90±0,23	2,4±0,6	60,6±15,2	73,7±18,4
Скважина № 1	8	0,030±0,007	0,0020±0,0005	0,0010±0,0003	0,70±0,18	0,60±0,15	14,5±3,6	1,50±0,37	1,70±0,42	9,5±2,4	53,7±13,4	55,6±13,9
Скважина № 2	8	0,020±0,005	0,0005±0,0001	0,0010±0,0003	0,010±0,003	1,30±0,33	1,4±0,3	0,070±0,018	н/о	3,6±0,9	15,4±3,8	39,7±9,9
Скважина № 3	8	0,030±0,007	0,0006±0,0001	0,0010±0,0003	0,030±0,007	1,00±0,25	0,60±0,15	0,0050±0,0001	н/о	1,7±0,4	24,4±6,1	48,6±12,2
Скважина № 4	8	0,010±0,003	0,0010±0,0003	0,0010±0,0003	0,020±0,005	0,80±0,005	0,60±0,15	0,030±0,007	1,2±0,3	2,7±0,7	19,4±4,8	29,9±7,5
ПДК (ГН 2.1.5.1315-03)		0,03	0,1	0,001	1	5	0,3	0,1	3,3	45	350	500

Примечание: «н/о» – не обнаружено, ниже предела обнаружения; «±» – стандартное отклонение.

питьевой воды в колодцах № 4 и 5 превышало ПДК в 1,6-2 раза, соответственно. В колодце № 2 содержание кадмия превышало ПДК в 2 раза. Небольшое превышение концентрации железа отмечено в колодце № 1 (в 1,2 раза) и № 3 (в 1,1 раза). Максимальное содержание марганца, превышающее ПДК в 4 раза, отмечено в воде колодца № 2. Во всех колодцах общего пользования концентрации нитритов, нитратов, хлоридов, сульфатов, никеля, цинка и меди за период исследования были меньше предельно допустимых уровней.

Анализ результатов исследования качества воды по органолептическим показателям в районе водозаборов г. Уссурийск показал соответствие нормативам.

Критерий «физиологической полноценности» вод определяется способностью обеспечения организма необходимыми в физиологическом отношении макро- и микроэлементами в оптимальных количествах (т.е. не только максимально допустимых, но и минимально необходимых уровней содержания их в питьевой воде) [6].

Для определения степени физиологической полноценности вод скважинных водозаборов и общественных колодцев города провели сравнительную оценку следующих показателей: общая минерализация, жесткость, содержание калия, магния, натрия, сульфатов, хлоридов (табл. 2).

Питьевая вода по показателю жесткости всех исследованных источников децентрализованного водоснабжения характеризуется как «средне жесткая», а по показателю общей минерализации – «пресная», что соответствует оптимальному содержанию физиологически полноценной питьевой воды. Значение жесткости, определенное в воде скважин № 2 и № 3, превышало оптимально допустимую норму при невысоких значениях содержания кальция и магния, что можно объяснить преобладанием временной карбонатной жесткостью, которая обусловлена присутствием наряду с кальцием, магнием и железом гидрокарбонатных анионов.

Особое значение для организма человека имеют ионы кальция и магния как основной структурный компонент в формировании опорных тканей [7, 8]. В воде всех источников децентрализованного питьевого водоснабжения концентрации магния и кальция находились в пределах физиологического оптимума.

Бактериологический анализ воды колодцев общего пользования показал, что вода из исследуемых источников не соответствовала санитарно-гигиеническим нормативам по содержанию ОМЧ, за исключением колодца



**Таблица 2**

Средние значения показателей, характеризующих физиологическую полноценность питьевых вод источников децентрализованного водоснабжения г. Уссурийск (2010-2011 гг.), мг/дм<sup>3</sup>

Источник водоснабжения	Число измерений	Показатели			
		Сухой остаток	Жесткость	Mg	Ca
Колодец № 1	10	641,2±160	5,8±1,4	12±03	42±10,5
Колодец № 2	10	822,5±205,6	4,4±1,1	7,1±1,8	16,9±4,2
Колодец № 3	9	590±147,5	6,8±1,6	10,4±2,6	13±3,2
Колодец № 4	10	411,2±102,8	6,4±1,6	11,0±2,8	23,4±5,8
Колодец № 5	10	687,5±171,9	4,7±1,2	11,8±2,9	73,7±18,4
Колодец № 6	10	490±122,5	5,6±1,4	10,4±2,6	18±4,5
Скважина № 1	8	578,7±144,5	5,8±1,4	16,3±4,1	45,5±11,4
Скважина № 2	8	260±65	7,4±1,8	13,2±3,3	12,8±3,2
Скважина № 3	8	390±97,5	8,5±2,1	13,5±3,4	10,5±2,6
Скважина № 4	8	401,2±100,3	6,5±1,6	11,0±2,8	19,8±4,9
ПДК ( ГН 2.1.5.1315-03)		1000	7	60	10-50

Примечание: «н/о» – не обнаружено, ниже предела обнаружения; «±» - стандартное отклонение.

№ 4 и 5 (табл. 3). Это обусловлено неудовлетворительным состоянием водозаборных сооружений и недостаточной защищенностью водоносных горизонтов. Вода скважинных водозаборов соответствует гигиеническим требованиям по микробиологическим показателям.

Величина ПО воды и риска здоровью населения включает определение коэффициентов, которые характеризуют: K<sub>1</sub> (вклад в ПО воды 20 % или 0,2 в долях от 1) – благоприятность по физическим и органолептическим свойствам (запах, привкус, цветность, мутность, а также концентрации металлов (Zn<sup>2+</sup>, Cu<sub>общ</sub>, Fe<sub>общ</sub>, Mn<sub>общ</sub>); K<sub>2</sub> (30 %, 0,3) – безвредность по химическому составу (NO<sup>2-</sup>, NO<sup>3-</sup>); K<sub>3</sub> (30 %, 0,3) – физиологическую полноценность по содержанию минеральных веществ и микроэлементов (сухой остаток, общая минерализация, жесткость, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>); K<sub>4</sub> (20 %, 0,2) – безопасность в эпидемиологическом отношении (ОМЧ, ТКБ, ОКБ и др.). Количественное разнообразие показателей, выраженное через ПО питьевой воды, согласно методике эколого-гигиенической оценке интегрального качества воды и риска здоровью населения, принимается за единицу и позволяет дать их обобщенную гигиеническую оценку [4]. Чем больше содержащихся в воде загрязняющих веществ и выше их концентрация, тем ближе показатель качества (ПО) воды к единице и, следовательно, качество воды хуже, т.е. тем потенциально опаснее её употребление.

**Заключение**

Наибольшие средние значения ПО от употребления питьевой воды децентрализованных источников водоснабжения наблюдались в воде колодцев № 1-3, где величина ПО находилась в интервале от 0,7 до 0,8 (рис. 2). Величина ПО источников № 4 и № 6 составила 0,3-0,5, что позволяет отнести по критериям оценки качества воды к классу «условно доброкачественная питьевая вода». ПО качества воды скважинных водозаборов № 1-3 находилась в диапазоне 0,6-0,7 долей от единицы, что обусловлено несоответствием качества воды по показателям физиологической полноценности. Вода из скважины № 4 соответствовала нормативным требованиям по всем четырем критериям ее оценки.

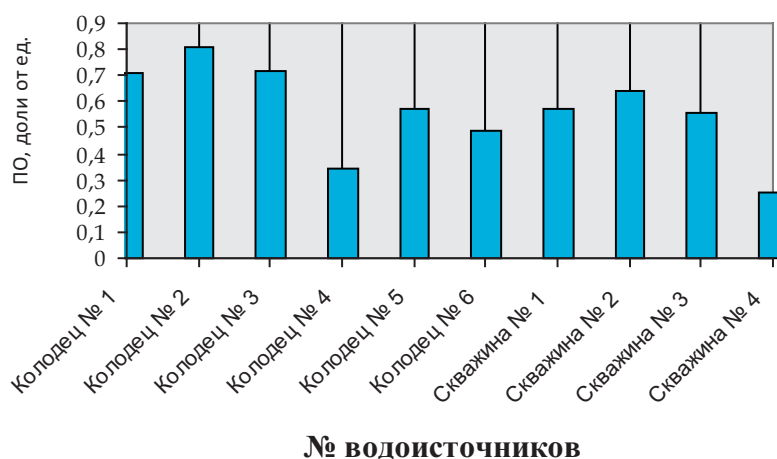
Таким образом, химический и микробиологический анализ питьевой воды источников децентрализованного водоснабжения в г. Уссурийск показал, что вода исследованных колодцев общего пользования не соответствовала санитарно-гигиеническим нормативам по содержанию целого ряда веществ. Это обстоятельство связано с неудовлетворительным техническим состоянием колодцев и недостаточной защищенностью от поверхностных стоков в зонах антропогенной нагрузки. Потенциальная оценка качества питьевой воды (по контролируемым показателям) показала, что вода скважинных водозаборов является менее опасной для здоровья человека, чем вода колодцев общего пользования.

**Таблица 3**

Средние значения микробиологических показателей воды источников децентрализованного водоснабжения г. Уссурийск (2010-2011 гг.)

Показатели	Единицы измерения	Источник водоснабжения								Гигиенический норматив (СанПиН 2.1.4.11750-02)		
		Колодец № 1	Колодец № 2	Колодец № 3	Колодец № 4	Колодец № 5	Колодец № 6	Скважина № 1	Скважина № 2		Скважина № 3	Скважина № 4
ОМЧ	Число образующихся колоний бактерий в 1 мл	126	172	154	13	90	112	40	4	13	2	100
ТКБ	Число бактерий в 100 мл	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	отс.
ОКБ	Число бактерий в 100 мл	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	отс.

Примечание: «-» отсутствие.



№ водисточников

**Рис. 2** Изменение величины ПО качества вод источников децентрализованного водоснабжения.

### Литература

1. Онищенко Г.Г. Состояние питьевого водоснабжения населения Российской Федерации и меры по его улучшению // *Здравоохранение Российской Федерации*. 2007. № 4. С. 3–9.
2. Лопатин С.А. Современные проблемы водоснабжения мегаполисов и некоторые перспективные пути их решения / С.А. Лопатин, В.И. Нарыков, К.К. Раевский и др. // *Гигиена и санитария*. 2004. № 3. С. 19–24.
3. Проблемы обеспечения населения Приморского края питьевой водой и пути их решения. Региональная целевая программа «Обеспечение населения Приморского края питьевой водой». Владивосток: Дальнаука, 2000. 184 с.

4. Методика эколого-гигиенической оценки интегрального качества воды и риска здоровью населения. утв. Минздравом РФ 18.01.2002 г. Иваново Санкт-Петербург, 2002. 74 с.
5. Голембовская А.Н. Эксплуатационная разведка пресных подземных вод Славянского водозабора для водоснабжения северо-западного промузла г. Уссурийска, Изд-во.1978. 88 с.
6. Государственный контроль качества воды. М.: Издательство стандартов, 2001. 150 с.
7. V. F. Godko. The functional linkage between contamination of medium and chronic diseases of the population. Environment and health// EEA (European Environment Agency). Copenhagen, 2010. -Report No. 10. -210 p.
8. Информационное письмо Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России «О списке приоритетных веществ, содержащихся в окружающей среде, и их влиянии на здоровье населения» № и/109-111 от 07.08.97 г.
9. Рахманин Ю.А. Вода. Санитарные правила, нормы и методы безопасного водопользования населения. Сборник документов. 2-е издание, переработанное и дополненное. / Ю.А. Рахманин, З.И. Жолдакова, Г.Н. Красовский. М.: «ИнтерСЭН», 2004. 768 с.
10. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2001.

L.T. Kovekovdova, D.A. Klyuchnikov

## ECOLOGICAL AND HYGIENIC ASSAY OF WATER OBTAINED FROM DRILLED AND EXCAVATED WELLS OF GENERAL USE IN USSURIJSK

The gap analysis was applied to assay of the potable water collected from the sources of decentralized water supply in Ussurijsk using chemical and microbiological indicators. The estimation was made for the potential risk the water quality poses for the communal health status. It was found that the quality of the potable water from the water supply sources does not meet the sanitary and hygienic requirements expressed as separate indicators. The estimate of potential risk of using water gave the following result: the water in drilled wells is less risky to use for humans than the water taken from excavated common use wells.

**Key words:** drinking water, water supply, potential risk

# ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ,

## замутненной микрочастицами каолина, МЕТОДОМ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ

**Изучены закономерности гетероадагуляции микроскопических частиц каолина на алюминиевой фольге, углеродной ткани и полиэстер-ткани. Наибольшей способностью улавливать частицы каолина обладает Ag-содержащая полиэстер-ткань ( $k_{t=6s} = 3,75 \text{ мин}^{-1}$ ).**

**На углеродной ткани реализуется константа гетероадагуляции  $3,12 \text{ мин}^{-1}$ . Наименьший коэффициент скорости отмечен при гетероадагуляции на Al фольге ( $k_{max} = 0,087 \text{ мин}^{-1}$ ). Общей формой кривых  $k = f(n)$  является кривая с максимумом. Иные формы оказываются производными от кривой с максимумом. Образование на кривой  $k = f(n)$  горизонтального участка (плато) свидетельствует о переходе в кинетическую область.**

**Параболический вид  $\Delta(t)$ -функций, возникающих на Ag-содержащей полиэстер-ткани, не достаточно объяснен. Гипотезой может служить увеличение каталитической способности по мере увеличения степени заполнения поверхностного слоя адсорбированными частицами каолина (автокатализ).**

### Введение

Проведенные ранее авторами работы касались вопросов гетероадагуляции микрокапель органических веществ. Изменялись многочисленные характеристики этих веществ [1, 2] и, в частности, соотношение плотностей органических и водных фаз –  $\rho_1/\rho_2$ , доходящее до равенства этой дроби 1. В этом случае микрокапли масла и водной фазы сравнивались по плотности, становясь «невесомыми» [3], но не безынерционными в водной среде.

Работы по изучению поведения твердых микрочастиц в воде проведены лишь в последнее время. Сначала мы опасались, что сильные отличия соотношения плотностей  $\rho_1/\rho_2$  от 1 намного затруднят используемую нами методологию исследования. Оказалось, однако, что всегда можно подобрать такой размер твердых микрочастиц, при котором возможно применение (без существенных

ошибок) нашей методологии. Удобным объектом оказались микрочастицы каолина.

Каолин — глина белого цвета, образуемая минералом каолинитом. В результате «перемыва» первичных каолинов происходит отложение их в виде осадочных пород, образующих вторичные каолины, называемые также «каолиновые глины». Название происходит от местности Као Лин в провинции Цзянси (Китай), где он впервые был обнаружен.

Попадая в производственную воду – главным образом при строительных работах и получении изделий из фаянса и фарфора – тонкая фракция каолина образует трудноотстаиваемые взвеси, вредные в экологическом отношении, поскольку частицы каолина плохо пропускают и сильно рассеивают свет, мешая жизнедеятельности высших организмов. Не нужна высокая концентрация микронных и субмикронных частиц каолина, чтобы сделать воду мутной и трудноотстаиваемой. Однако мутную, молочного цвета воду горных рек, содержащую частички каолина (белой глины), можно пить без очистки. Каолин — хороший сорбент, в прошлом применявшийся в медицине наравне с активированным углем

Цель работы – исследование метода и механизма очистки водной суспензии каолина от микрочастиц для осветления замутнённой ими воды.

### Материалы и методы исследования

В работе использована суспензия каолина в воде и материалы, собирающие его микрочастицы – коллекторы.

#### Водные дисперсии каолина

Каолин марки КР-1, КР-2 (ГОСТ 19608-84) белого цвета, состоит из минерала каолинита. Образуется при разрушении (выветрива-

**В.В. Тарасов\***,  
доктор химических наук, профессор, академик Российской общественной академии экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

\* Адрес для корреспонденции: [valeri\\_tarasov@mail.ru](mailto:valeri_tarasov@mail.ru)

нии) гранитов, гнейсов и других горных пород, содержащих полевые шпаты (первичные каолины). В результате перемывания первичных каолинов происходит переотложение их в виде осадочных пород; образуются вторичные каолины, называемые также «каолиновые глины». Формула каолина  $Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O$ . Обычно каолин обогащают, удаляя вредные примеси, особенно железо, которые уменьшают белизну и огнеупорность. Обогащённый каолин после удаления железа используют как сырьё в производстве фарфора, фаянса, тонкой электротехнической керамики, а также в качестве наполнителя в производстве бумаги, резины, пластмасс. Он входит в состав пестицидов и парфюмерных изделий под названием «белая глина».

#### Коллекторы микрочастиц

а) алюминиевая фольга. Использовали фольгу (по состоянию обработанной поверхности) марки ФГ, гладкую. Это пищевая фольга, она не содержит поверхностных загрязнений, посторонних включений, надрывов, складок, забоин, следов коррозии, пятен от выгоревшей смазки.

б) углеродная ткань. Температура воспламенения выше 1000 °С. Марка УТ-900-2,5, плотность  $240 \pm 30$  г/м<sup>2</sup>, толщина 0,23 мм, предел прочности при растяжении 0,59 ГПа, плетение саржевое.

в) полиэстер-ткань, модифицированная наночастицами серебра. Такая ткань относится к полиэфирным. Она очень прочная, хорошо закрепляющая форму при нагревании. Её можно стирать при 40 °С в стиральных машинах. Ткани легкие, износостойкие, быстро сохнущие, великолепно сохраняющие форму, устойчивы к световому и тепловому воздействию и просты в уходе.

Методика исследования не приводится, т.к. она подробно изложена при исследованиях гетероадагуляции микрокапель в [2]. Работа состоит из двух этапов: 1) получения относительно устойчивых суспензий частиц каолина, 2) изучения кинетики гетероадагуляции этих частиц на различных (4-х типах) коллекторов микрочастиц.

#### Исследование «свободной» седиментации

Свободная седиментация происходит вдали от стенок и при концентрации суспензии не более 0,1 %. В специальных экспериментах мы довели эту концентрацию до 2,5 %, но рабочая концентрация никогда не превышала 1 %. Таким образом, мы не соблюдали условие свободной седиментации, поскольку проводили процесс вблизи стенок, которые,

**Н.А. Иванцова,**  
кандидат химических наук, ассистент кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева

**Н.Ф. Коваленко,**  
кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева

как будет показано далее, не являются инертными и адсорбируют микрочастицы. Кроме того, мы не соблюдали условие их высокого разбавления. Все эти несоблюдения обусловлены техническими ограничениями. Основная задача заключалась в нахождении участка кинетической кривой, на котором изменение концентрации (в течение последнего опыта длительностью не более 30 мин) не превышало бы 2 %. Оказалось, что всегда можно найти такой участок кривой седиментации.

#### Влияние ультразвука на седиментацию

Казалось бы, что ультразвук достаточной мощности должен оказывать заметное влияние на трансляционное движение микрочастиц каолина. Использовали генератор ультразвука TS4M1, который создавал интенсивность ультразвука в воде 1,6 Вт/см<sup>2</sup> (при мощности, отдаваемой магнитострикционным излучателем, 20,4 Вт). Частота ультразвука была равной 24,85 кГц.

Ультразвук (при исследованных характеристиках) практически не влияет на интенсивность седиментации. Он устраняет только латентный период, который длился до 10 мин (рис. 1). Если устранить этот участок, то обе кривые фактически сливаются, но кривая, полученная в условиях облучения, имеет более гладкий вид, что указывает на правильность нашего утверждения об отсутствии влияния ультразвука на седиментацию. Однако следовало бы объяснить наличие задержки на величину латентного периода. Наши первые опыты по гетероадагуляции на маленькой установке всегда осложнялись наличием латентного периода [1]. Это затрудняло изучение процесса гетероадагуляции. Теперь мы имеем способ устранения латентного периода, что позволит в 5 раз уменьшить объём установки.

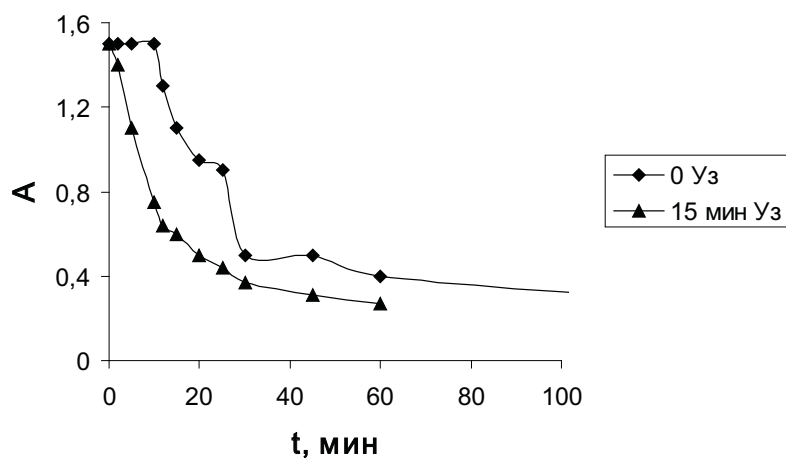
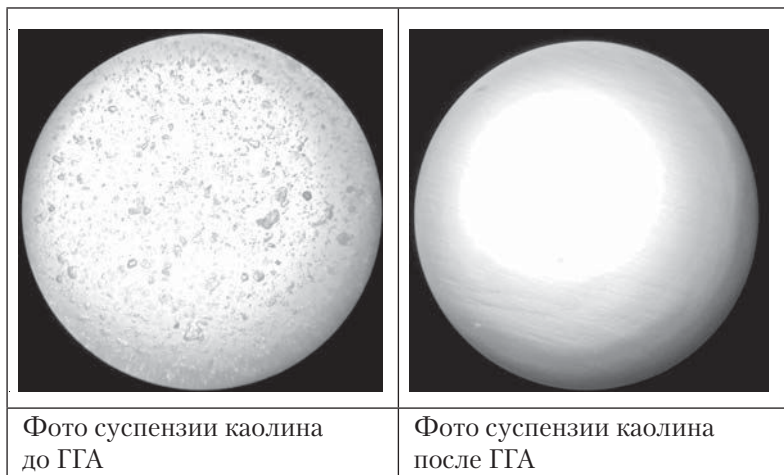


Рис. 1. Влияние ультразвука на кинетику седиментации суспензии каолина.



**Рис. 2.** Микроснимок аморфных частиц каолина до гетероадагуляции. Видно, что процесс завершается в течение ~ 7 мин.

Кроме того, стало ясно, что участок кривой, на котором удобно работать, лежит в области  $30 < t < 60$  мин, хотя этот вывод следует каждый раз проверять. Важна также область величин поглощения света  $A$ , которая должна быть не меньше 0,4 и не больше 1,2.

Рис. 2. показывает, что гетероадагуляция каолина происходит довольно быстро. Микрофотографии суспензий до и после пробного процесса гетероадагуляции через 7 мин указывают на полное завершение процесса адагуляции.

Полученные результаты показывают также, что простая седиментация осуществляется на 32 % за 70 мин. Это означает, что за это время седиментация успеет пройти  $\approx$  на 3 %, а гетероадагуляция  $\approx$  на 100 %.

#### Гетероадагуляция каолина на алюминиевой фольге

Исключительно просто проводить эксперименты с различными типами фольги. Сетка, изготовленная на основе нержавеющей стали, обкручивается фольгой из любого металла, который легко прокатывается в фольгу (алюминий, медь, олово, свинец, золото, и др.). Далее процесс проводится на алюминиевой фольге, как описано в [2].

Три экспериментально находимые функции будут всегда представлять интерес:  $E = f(t)$ ,  $\Delta = f(t)$  и  $k = f(n)$ . Первая функция  $E = f(t)$  – степень очистки  $E$  водной фазы от микрочастиц каолина в долях от 1 или в %. Время  $t$  всегда измеряется минутами. Индексом  $\Delta$  обозначается разность дробей  $(1/A_t - 1/A_0)$ . Дело в том, что существует выведенное нами уравнение, связывающее число  $\Delta$  с длительностью процесса  $t$ :

$$\Delta = (1/A_t - 1/A_0) = kt \quad (1)$$

$$k = (n, Re) \quad (2)$$

$$E = 1 - [E_0/E_t(t)] \quad (3)$$

Эти три функции являются целевыми. Функция (1) даёт возможность определить число  $\Delta$ , а на его основе рассчитать коэффициент или константу скорости процесса гетероадагуляции. Функция (2) позволяет решить вопрос о режиме процесса. Третья функция имеет чисто практическое значение, т.к. её измерение свидетельствует о том, на сколько процентов (или долей от 1) прошёл процесс. Вторая функция определяется не просто интенсивностью вращения мешалки гетероадагулятора, но при более детальном рассмотрении – числом Рейнольдса ( $Re$ ), которое нужно, чтобы записать критериальное уравнение (4):

$$Sh = b Re^p Sc^q \quad (4)$$

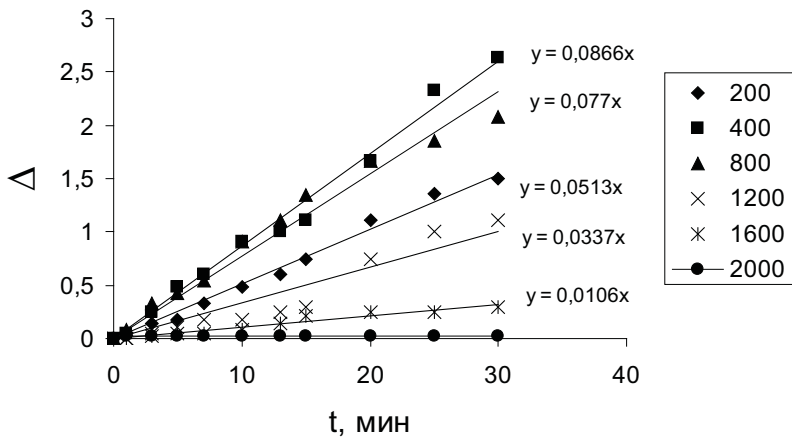
Число Шервуда ( $Sh$ ) отвечает за массообменные характеристики гетероадагуляции, поскольку  $(Sh = D/\beta d)$ , где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи процесса, см/с;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $d$  – диаметр мешалки, см;  $Sh$  – безразмерен). Число  $Re = ud/\nu$ , а число Шмидта –  $Sc = \nu/D$ . Расшифруем все аргументы:  $u$  – линейная скорость, см/с;  $\nu$  – кинематическая вязкость, см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>. Числа  $p$  и  $q$  – безразмерные степени над числами  $Re$  и  $Sc$ .

Для того чтобы получить величины  $\Delta(t, n)$ , удобно сначала всю таблицу (матрицу) величин  $A(t)$  привести к форме, начинающейся с 1. Для этого все значения (включая и первое) надо разделить на первую величину в каждом столбце. В этом случае вся таблица будет начинаться с 1. Далее делят 1 на любое число столбца (включая и первое) и отнимают 1. В этом случае столбец начинается с 0, а все остальные его числа, т.е. значения  $\Delta(t, n)$ , будут возрастать от 0 до бесконечности.

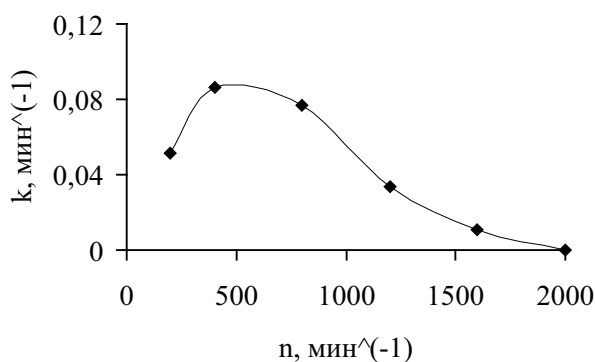
Зависимость чисел  $\Delta(t, n) = (1/A_t) - (1/A_0) = kt$  является функцией  $t$  и  $n$ . Числа  $\Delta(t, n)$  представляют разность обратных величин абсорбции света при любом времени  $t - (A_t)$ , включая и 0 –  $(A_0)$ . Величина числа  $\Delta$  безразмерна, как и произведение  $k$  и  $t$ . Следовательно, коэффициент скорости  $k$  имеет размерность [мин<sup>-1</sup>]. Это наклон функции  $\Delta_{n=const}$ , а  $t = var$ . Обычно приводим результаты в виде функций  $\Delta(t, n)$  (рис. 3). Чтобы найти величину коэффициента или константы скорости  $k$ , надо величину  $\Delta_{n=const}$  разделить на время, которое соответствует этой величине, т.е.  $\Delta_{n=const}/t$ .

Как видим, при гетероадагуляции на алюминиевой фольге наклоны  $\Delta$ -чисел, а следовательно, и коэффициенты скорости  $k$  (рис. 4), проходят через максимум. Наименьшие значения  $\Delta$ -чисел получены при наибольшей частоте вращения дисков ротора (мин<sup>-1</sup>).

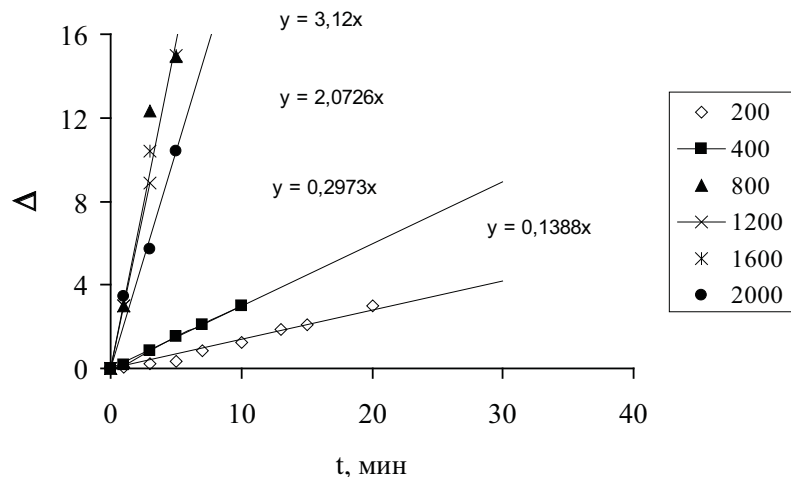
Максимум коэффициента скорости является типичным случаем (рис. 4). Частными случа-



**Рис. 3.** Зависимость  $\Delta$ -чисел от времени и частоты вращения дисков гетероадагулятора каолина на алюминиевой фольге. Концентрация частиц каолина  $1 \text{ г/дм}^3$ .



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента скорости гетероадагуляции микрочастиц каолина на алюминиевой фольге от частоты вращения дисковой мешалки ( $k_{\text{max}} = 0,087 \text{ мин}^{-1}$  при  $n = 400 \text{ мин}^{-1}$ ).



**Рис. 5.** Дельта-числа для каолина на углеродной ткани. Достижение «плато» при частоте вращения дисков  $800 \text{ мин}^{-1}$ . При  $2000 \text{ мин}^{-1}$  происходит отрыв микрочастиц каолина. Концентрация микрочастиц в воде  $1 \text{ г/дм}^3$ .

ями этого максимума являются непрерывно возрастающая величина  $k$  или, наоборот – непрерывно уменьшающаяся величина.

#### Гетероадагуляция каолина на углеродной ткани

Каолин прекрасно подвергается гетероадагуляции (рис. 5) на углеродной ткани. Уже при частоте вращения дисков гетероадагулятора, равной  $800 \text{ мин}^{-1}$ , достигается кинетический режим, о чем свидетельствует линейность  $\Delta(t)$  прямых и неизменность их наклона (плато). Уменьшение наклона при  $2000 \text{ мин}^{-1}$  указывает на то, что плато кинетического режима осложняется его неустойчивостью при дальнейшем увеличении чисел Re. Эта неустойчивость имеет ясную природу – разрушение ведущих кластеров [2] при увеличении числа Re.

Легко найти величины углов наклона прямых линий и получить их связь с интенсивностью вращения дисков гетероадагулятора (рис. 5). Это поможет ответить на вопрос о режиме процесса. Автомодельное поведение коэффициента скорости относительно частоты вращения дисков (рис. 6) всегда указывает на кинетический режим процесса, в котором лимитирующей стадией перестают быть молекулярная и конвективная диффузии, т.е. транспортные стадии.

Плато в данном случае (рис. 6) означает достижение кинетического режима, а некоторое снижение величины  $k$  в области  $2000 \text{ мин}^{-1}$  – разрушение образующих кластеров турбулентными пульсациями и сдувание «наростов» [2] микрочастиц. Константа скорости, найденная на плато, равна  $3,12 \text{ мин}^{-1}$ .

#### Гетероадагуляция каолина на полиэстер-ткани

Этот случай представляется особенно интересным тем, что в структуру полиэстер-ткани привиты частицы серебра, способные обеззараживать воду.

Даже не переходя к  $\Delta$ -числам, а используя только величины степеней очистки водной фазы от частиц каолина  $E$  с помощью полиэстер-ткани, видно, что существует кинетический режим и «плато», которое указывает на постоянство скорости гетероадагуляции, несмотря на увеличение частоты вращения дисковой мешалки (рис. 7).

Табл. 1 приведена здесь, чтобы напомнить метод расчета чисел  $\Delta$  и показать, что и в этом случае мы достигаем истинного плато, если используем величины  $\Delta_{,1\text{мин}}$ . Осреднённая по трём последним значениям величины  $\Delta_{,1\text{мин}} \equiv k_{,1\text{мин}} = 0,87 \text{ мин}^{-1}$ , есть константа скорости распада «наростов» под действием турбулентных пульсаций.

Параболический вид (рис. 8) зависимостей  $\Delta(t)$  требует специального обсуждения, ибо он встречался и в кинетике распада озона на поверхности различных твердых тел, и будет встречаться в дальнейших наших работах по определению чисел  $\Delta$ . В данном случае можно только определить локальный по времени коэффициент или константу скорости гетероадагуляции. Ясно, что наиболее правильные начальные коэффициенты скорости получаются при длительности процесса, равной 1 мин (рис. 9).

На рис. 9 представлена зависимость начальной скорости от частоты вращения дисков мешалки гетероадагулятора. В диапазоне частот вращения дисков гетероадагулятора 1200–2000 мин<sup>-1</sup> наблюдается отчетливое плато. Величина константы скорости гетероадагуляции даёт локальную константу скорости, равную 0,87 мин<sup>-1</sup>.

## Результаты и их обсуждение

**В**се использованные коллекторы значительно различаются по способности к адгезии частиц каолина и, следовательно, скорости процесса гетероадагуляции. Алюминиевая фольга обладает наиболее низким сродством к частицам каолина.

Для организации успешного процесса гетероадагуляции требуется движение жидкости относительно твердого тела коллектора. Скорость гетероадагуляции тем больше, чем сильнее адгезия молекул каолина. В случае алюминиевой фольги силы адгезии настолько малы, что отрыв «наростов» начинает доминировать уже при частоте вращения дисков гетероадагулятора, равной 400 мин<sup>-1</sup>

### Таблица 1

Пример расчета  $\Delta$ -чисел в зависимости от частоты вращения дисков гетероадагулятора и времени процесса.

Дельта-числа в зависимости от времени и частоты вращения дисков. Система: каолин – вода – полиэстер-ткань						
t, мин	200 мин <sup>-1</sup>	400 мин <sup>-1</sup>	800 мин <sup>-1</sup>	1200 мин <sup>-1</sup>	1600 мин <sup>-1</sup>	2000 мин <sup>-1</sup>
0	0	0	0	0	0	0
1	0,25	0,42	0,67	0,84	0,89	0,89
3	0,52	1,86	3,35	3,63	4,26	3,76
5	0,96	4,0	7,33	11,5	11,5	11,1
7	1,33	6,14	11,5	19,0	19,0	19,0
10	2,23	11,5	11,5	–	–	–
13	2,85	19,0	13,3	–	–	–
15	3,76	–	–	–	–	–
20	4,88	–	–	–	–	–

Примечание: прочерк означает повторение значения, а повторение прочерков свидетельствует о реализации плато.

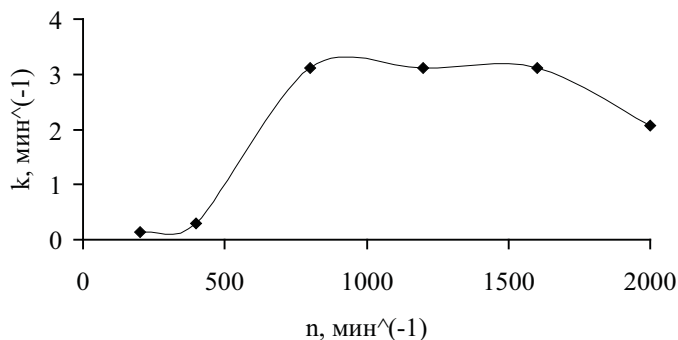


Рис. 6. Зависимость коэффициента скорости гетероадагуляции частиц каолина от частоты вращения ротора. Гетероадагуляция на углеродной ткани.

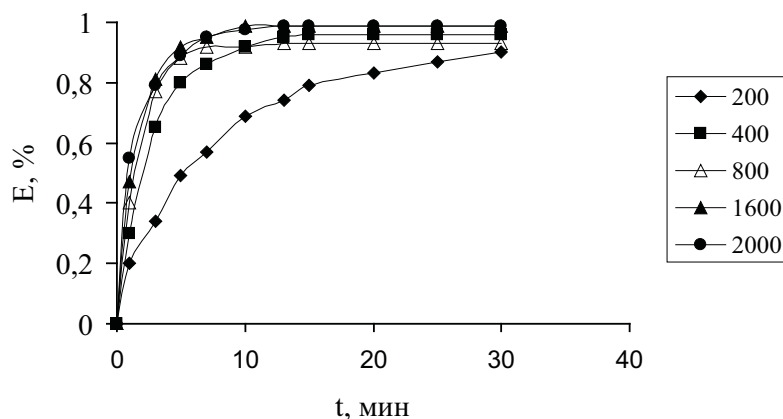
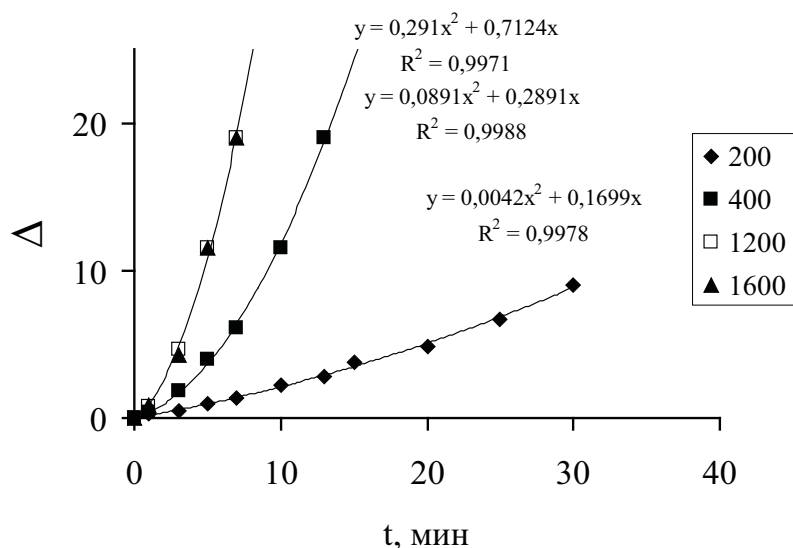
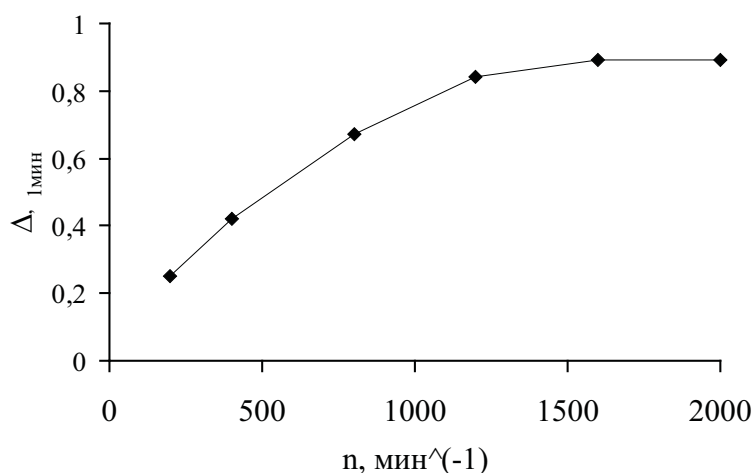


Рис. 7. Гетероадагуляция каолина на полиэстер-ткани, содержащей частицы серебра. Концентрация микрочастиц каолина 0,24 г/дм<sup>3</sup>. Возникновение плато после частоты 800 мин<sup>-1</sup>.

(рис. 4). Далее процесс отрыва фрагментов «наростов» идёт по нарастающей кривой и завершается только в самом её конце (> 1200 мин<sup>-1</sup>) (рис. 4). Процесс заканчивается при нулевой скорости гетероадагуляции, когда частота вращения дисков становится равной



**Рис. 8.** Величины  $\Delta$ -чисел при гетероадагуляции микрокапелек каолина на полиэстер-ткани в зависимости от интенсивности вращения дисков гетероадагулятора и времени процесса.



**Рис. 9.** Зависимость начальной скорости  $\Delta_{1 \text{ мин}}$  гетероадагуляции каолина на полиэстер-ткани от частоты вращения дисков. Вычисления начального коэффициента скорости гетероадагуляции свидетельствует о переходном и кинетическом режимах.

2000 мин<sup>-1</sup>. Следует пояснить механизм укрупнения частиц [1, 2], хотя он предложен при укрупнении микрокапель.

На поверхности твердых тел микрокапель находят активные центры (дефекты), где сначала локализуются в виде *первичных или образующих кластеров частиц*. Постепенно на них возникают «наросты» из множества микрокапель. Размеры «наростов» достигают такой величины, при которой они становятся подверженными влиянию атакующих их турбулентных пульсаций. При этом «наросты» расщепляются на две части. Первая остается на твердом теле и продолжает «цепь» образования новых «наростов», вторая опускается (а иногда поднимается) в спокойные зоны аппарата. Эти зоны имеются внизу и вверху аппарата. Здесь и происходит полное слипание микрокапель, а в случае микрокапель – коалесценция.

Для алюминиевой фольги и молекул каолина основными силами при образовании «наростов» оказываются гидрофобные (энтропийные) силы. Чтобы сделать такой вывод, надо тщательно очистить поверхность фольги и частиц каолина от молекул ПАВ и масел, что не легко осуществить. В реальности приходится иметь дело с электростатическими, и Ван-дер-Ваальсовыми, а иногда даже донорно-акцепторными силами, учитывающими близкое действие по теории ДЛФО (теория коагуляции зелей под действием электролитов) [4].

В зависимости от того, какой участок кривой с максимумом реализуется, мы можем говорить о возрастании коэффициентов скорости или об их уменьшении с интенсивностью перемешивания.

Использование углеродной ткани в качестве коллектора обосновано тем, что в этом случае помимо гидрофобных сил вступают в действие намного более сильные водородные





взаимодействия между молекулами каолина и углеродной тканью, которая всегда имеет  $-OH$  и  $=O$  группы.

Уже при частоте вращения дисков гетероадагулятора, равной  $800 \text{ мин}^{-1}$ , достигается кинетический режим, о чем свидетельствует линейность  $\Delta(t)$  прямых и неизменность их наклона (рис. 5). Но ещё очевидней кинетический режим, приведенный на рис. 6. Константа скорости гетероадагуляции равна  $3,12 \text{ мин}^{-1}$  и остаётся таковой в диапазоне  $800-1600 \text{ мин}^{-1}$ , несколько уменьшаясь в области  $2000 \text{ мин}^{-1}$ . Распад «наростов» является лимитирующей стадией. Это приводит к образованию «плато» на кривых  $k = f(n)$ . Вероятно, увеличение частоты вращения дисков гетероадагулятора приводит либо к «смыванию» адсорбированных частиц каолина, либо к разрушению зарождающихся цепей кластеров.

Гетероадагуляция микрочастиц каолина на полиэстер-ткани интересна тем, что в структуру этой ткани привиты *наночастицы* серебра, способные обеззараживать воду. Но как они влияют на кинетику гетероадагуляции – дискуссионный вопрос. Если рассматривать график функции  $E = f(t)$  (рис. 7), то видно, что образуется *жгут кривых* после  $800 \text{ мин}^{-1}$ , что указывает на возникновение кинетического режима. Функции  $\Delta(t)$  (рис. 9), а также величины  $\Delta$  (табл. 1) только подтверждают этот вывод.

Самым примечательным и требующим обсуждения является график (рис. 8), который отражают  $\Delta(t)$ -функции, имеющие параболический вид. Процесс гетероадагуляции частиц каолина протекает на полиэстер-ткани с привитыми атомами серебра. Если учитывать только начальные участки парабол (до  $\Delta(t) = 20$ ), то все 3 параболы (при высоких частотах вращения дисков) полностью совпадают, что указывает на кинетический режим.

Начальная константа скорости гетероадагуляции оказалась равной  $0,87 \text{ мин}^{-1}$  (рис. 9).

Чтобы получить локальные по времени величины  $\Delta$ , нужно произвести графическое дифференцирование кривых, приведенных на рис. 8. Проще, но с меньшей точностью, можно найти величины  $\Delta\Delta/\Delta t$  и рассчитать далее величины  $\Delta k_{\Delta t}$ . Примером может служить расчет изменения величины  $k$  при частоте вращения дисков гетероадагулятора, равной  $1600 \text{ мин}^{-1}$  (в точке перегиба  $\Delta$ -функции). Здесь удаётся рассчитать величину константы скорости гетероадагуляции. В диапазоне  $5-7$  мин она оказалась равной  $(19 - 11,5)/(7 - 5) = 3,75 \text{ мин}^{-1}$ . Это означает, что константа скорости возросла в  $3,75/0,87 = 4,3$  раза. Мы считаем, что такое возрастание величины  $k$  характерно для автокаталитических процессов. Увеличение константы скорости со временем можно объяснить увеличением со временем числа «ведущих кластеров» и «наростов», но возможно, и глубиной их проникновения в тело нитей ткани.

## Заключение

**В**первые методология исследования механизма гетероадагуляции, развитая в случае микрокапель, использована для описания укрупнения микрочастиц твёрдых тел и объяснения механизма процессов улавливания и коагуляции микрочастиц каолина на твердых поверхностях различной природы.

Найдены коэффициенты и константы скорости гетероадагуляции микрочастиц каолина, которые могут быть использованы для создания математических моделей укрупнения и концентрирования микрочастиц, а также предсказания степени очистки водной фазы от загрязнения этими поллютантами.



Выявлено существенное влияние материала коллектора микрочастиц каолина на результат очистки воды от них. Наиболее значительные величины констант скорости очистки получены для полиэстер-ткани с привитыми частицами Ag ( $k_{t=6c} = 3,75 \text{ мин}^{-1}$ ). На втором месте по величине является константа скорости гетероадагуляции микрочастиц каолина на углеродной ткани  $k = 3,12 \text{ мин}^{-1}$ , а на последнем месте – коэффициент скорости с участием алюминиевой фольги ( $k_{\text{max}} = 0,087 \text{ мин}^{-1}$ ).

Практическое значение данной работы состоит в том, что она открывает новые горизонты исследований. Например, возможна очистка морской воды от частиц донного грунта, состоящего из глины, т.е. каолина. Вода взмучивается землеснарядами при строительстве портовых сооружений. При этом не потребуются ни реактивы, ни тепло, ни электроэнергия, т.к. можно использовать энергию струи пульпы землеснаряда для создания рециркуляции в тонкослойных отстойниках.

**Ключевые слова:**

гетероадагуляция, микрочастицы каолина, алюминиевая фольга, углеродная ткань, посеребрённая полиэстер-ткань, степень очистки,  $\Delta$ -функция, редиспергирование, автокатализ

**Литература**

1. Тарасов В.В. Укрупнение микрокапель «масел» при обтекании эмульсиями твердых поверхностей // Доклады АН. 2008. Т. 421. № 5. С. 649-653.
2. Тарасов В.В. Применение метода гидродинамической гетероадагуляции для очистки воды от микрокапель и для исследования кинетики их взаимодействия с твердыми поверхностями // Теор. осн. химич. технологии, 2000. Т. 44. № 5. С. 483-497.
3. Позвонкова В.М. Влияние соотношения плотностей фаз на очистку воды от микрокапель хлорбензола методом гетероадагуляции / В.М. Позвонкова, В.В. Тарасов, Н.А. Иванцова, Н.Ф. Коваленко // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 12. С. 760-765.
4. Дерягин Б.В. Поверхностные силы. / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. М.: Наука, 1985, 400 с.



V.V. Tarasov, N.A. Ivantsova, N.F. Kovalenko

## CLEANING WATER CLOUDED WITH STABLE CAOLINE MICROPARTICLES USING HETEROADAGULATION TECHNIQUE

The typical features in heteroadagulation of microscopic particles ( $< 1 \mu\text{m}$ ) of caoline was studied using foil, carbon and polyester-fabrics. The highest capacity to retain of caoline microparticles was found in polyester-fabric ( $k_{t=6s} = 3.75 \text{ min}^{-1}$ ). The carbon fabric gave the value of heteroadagulation rate equal to  $k = 3.12 \text{ min}^{-1}$ . The lowest caoline heteroadagulation rate was found at the surface of Al foil ( $k_{\text{max}} = 0.087 \text{ min}^{-1}$ ). The common shape of the curves  $k = f(n)$  shows a maximum. Other curves are derivatives from the bell-shaped curve. The horizontal section (plateau) in the curves  $k=f(n)$  can be attributed to transition to the kinetic region. Parabolic shape of the  $\Delta(t)$ -function, typical for the polyester-fabric cannot be readily explained. As a hypothesis we suggest an increase in catalytic capacity as the surface is occupied by the adsorbed caoline particles (autocatalysis).

**Key words:** heteroadagulation, microparticles, aluminium foil, carbon fabric, Ag-impregnated polyester-fabric, purification degree,  $\Delta$ -function, back dispersion, autocatalysis



# Флотационное извлечение соединений **УРАНА (VI)** ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ с помощью тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине

**Установлена принципиальная возможность, целесообразность и высокая эффективность флотационного извлечения соединений урана (VI) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине. Показано, что при рациональных условиях проведения процесса степень извлечения урана составила 99,5 %, что соответствовало остаточной концентрации урана в растворе 0,01-0,25 мг/дм<sup>3</sup>. Предложены механизм взаимодействия собирателя с соединениями урана и методика регенерации собирателя.**

## Введение

**Ш**ахтные воды, образующиеся при добыче урана, а также сточные воды, образующиеся на горно-обогатительных комбинатах [1, 2], часто содержат примеси растворимых соединений урана (VI), превышающие предельно-допустимые концентрации [3]. Обычно для выделения урана из сточных вод промышленных предприятий используют методы химического осаждения, экстракции и сорбции [2, 4], коагуляции и флокуляции [5], методы, основанные на использовании мембран (ультрананофльтрация, обратный осмос) [6]. Однако эти методы, наряду с несомненными достоинствами, малоэффективны, а иногда и экономически невыгодны для обработки больших объемов разбавленных растворов, где с успехом может быть использована ионная флотация [7]. Для широкого внедрения данного метода в практику необходим поиск эффективных, экономически доступных флотационных реагентов и выбор наиболее рационального варианта проведения флотации в конкретных условиях производства. Таким

**О.В. Перлова\***,

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

**А.А. Шырыкалова,**

кандидат химических наук, ассистент кафедры медицинской химии, Одесский национальный медицинский университет

образом, разработка флотационных методов очистки воды от примесей урана, основанных на применении высокоэффективных реагентов, является актуальной проблемой. Цель данной работы – выяснить принципиальную возможность и целесообразность использования тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина (ТАА) в парафине в качестве флотационных собирателей при извлечении соединений урана (VI) из разбавленных сульфатных растворов. В работе [8] показано, что использование собирателей (поверхностно-активных веществ, ПАВ) в виде их тонкодиспергированных твердых растворов в парафине, хорошо адсорбирующих ионы металлов и обладающих высокой естественной гидрофобностью [8], позволяет не только снизить стоимость процесса очистки за счет уменьшения расхода ПАВ и возможности его легкой регенерации, но и предотвратить вторичное загрязнение очищаемых растворов ПАВ.

## Материалы и методы исследования

**О**bjectами исследования служили сульфатные растворы урана (VI), содержащие от 1 до 50 мг металла в литре, имеющие pH 1,8. Для приготовления растворов использовали химически чистую соль  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  («Chemapol», Чехия). Концентрация сульфат-ионов составляла 0,02 моль/л.

В качестве собирателей использовали 0,5 % водные суспензии тонкодиспергированных

\* Адрес для корреспонденции: olga\_perlova@onu.edu.ua

0,5 моляльных твердых растворов ТАА в парафине. ТАА – это технический продукт, являющийся смесью третичных, вторичных и первичных алифатических аминов, содержащих в алкильной цепи 7-9 атомов углерода. Массовая доля третичных, вторичных и первичных алифатических аминов составляет 70 %, 25 % и 5 %, соответственно [9].

Для приготовления твердых растворов ТАА в парафине использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления  $53 \pm 2$  °С и ТАА со средней молекулярной массой 360 г/моль и ККМ  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Твердые растворы ТАА в парафине готовили путем растворения в нагретом до 60–70 °С (жидком) парафине необходимого количества ПАВ и последующего охлаждения раствора. Диспергирование твердых растворов ТАА в парафине в нагретой до 60–70 °С дистиллированной воде с целью получения 0,5 % суспензии осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13-01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 300 с. При диспергировании раствора ТАА в парафине молекулы ПАВ ориентировались на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращались в воду. Полученную в результате эмульсию охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения эмульсии получалась суспензия.

Флотационную обработку суспензий осуществляли на установке для флотации путем пропускания через раствор диспергированного пористым материалом воздуха. Основной частью установки была стеклянная колонка высотой 0,11 м, диаметром 0,03 м. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка. Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся  $5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>; время флотации – 600 с. Воздух в колонку подавали снизу через пористую пластинку со скоростью  $5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с. Растворы в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них урана (VI) фотоколориметрически по стандартной методике [10] с использованием в качестве реагента арсеназо III. Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения урана из раствора

$$\alpha = \frac{C_p^0 - C_p}{C_p^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $C_p^0$  и  $C_p$  – концентрации урана в растворе, соответственно, до и после флотации.

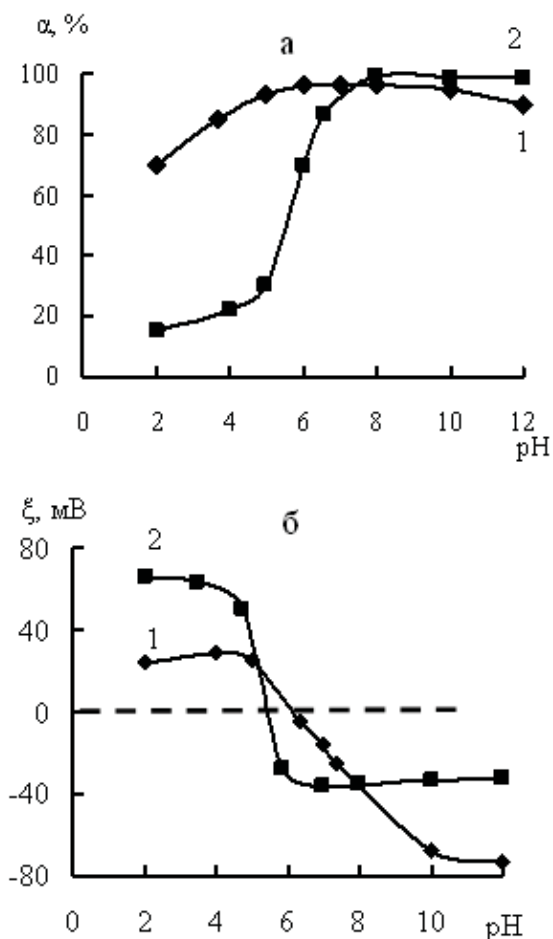
Электрокинетический потенциал ( $\xi$ ) коллоидных частиц сублата определяли методом микроэлектрофореза [11]. Значения pH растворов изменяли с помощью 1 М раствора

**Ключевые слова:**  
соединения урана (VI),  
триалкиламин,  
парафин,  
флотационный  
собираТЕЛЬ

КОН и измеряли с помощью универсального иономера ЭВ–74 со стеклянным электродом.

## Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали (рис. 1), что значение pH среды оказывает существенное влияние на эффективность процесса извлечения урана (VI) и электроповерхностные свойства суспензий сублатов (сублат – продукт взаимодействия извлекаемого вещества с собирателем, в составе которого извлекаемое вещество концентрируется на поверхности пузырьков воздуха [7]). Были изучены два случая изменения pH систем, отличающиеся порядком прибавления реагентов. В первом случае сначала происходило взаимодействие сульфатных комплексов уранила (pH  $1,2 \div 1,4$ ) с собирателем, т.е. образовывалась суспензия сублата, после чего изменяли ее pH (рис. 1, кривые 1). Во втором случае сначала изменяли pH урансодержащих растворов, а затем



**Рис. 1.** Влияние pH суспензий сублатов (1) и pH растворов урана (VI) (2) на степень ( $\alpha$ ) извлечения урана (VI) (а) и электрокинетический потенциал ( $\xi$ ) частиц дисперсной фазы суспензий сублатов (б).

вводили суспензию собирателя, в результате чего образовывалась суспензия сублата (рис. 1, кривые 2). Максимальная степень извлечения урана (VI) в первом случае имела место в интервале значений pH 5–10, а во втором случае – в интервале значений pH 7–12 (рис. 1).

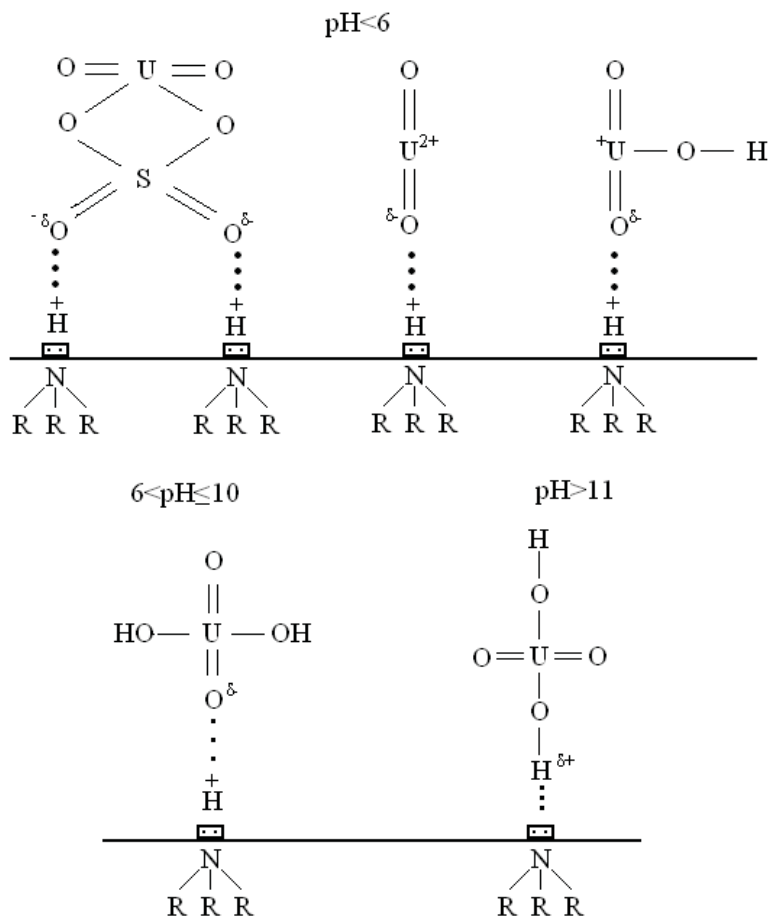
В кислых средах (при pH, меньших оптимальных) более целесообразно использовать первый порядок прибавления реагентов, так как при этом достигалась более высокая степень извлечения урана. В обоих случаях максимальная степень извлечения урана (VI) наблюдалась в области значений pH, в которых уран (VI) находился в форме гидроксида уранила [12], причем при оптимальных pH порядок прибавления реагентов не оказывал существенного влияния на эффективность извлечения урана (VI).

Установленный факт имеет большое практическое значение, так как позволяет использовать тонкодиспергированные твердые растворы ТАА в парафине в качестве флотационного собирателя при очистке урансодержащих сточных вод в широком интервале значений pH.

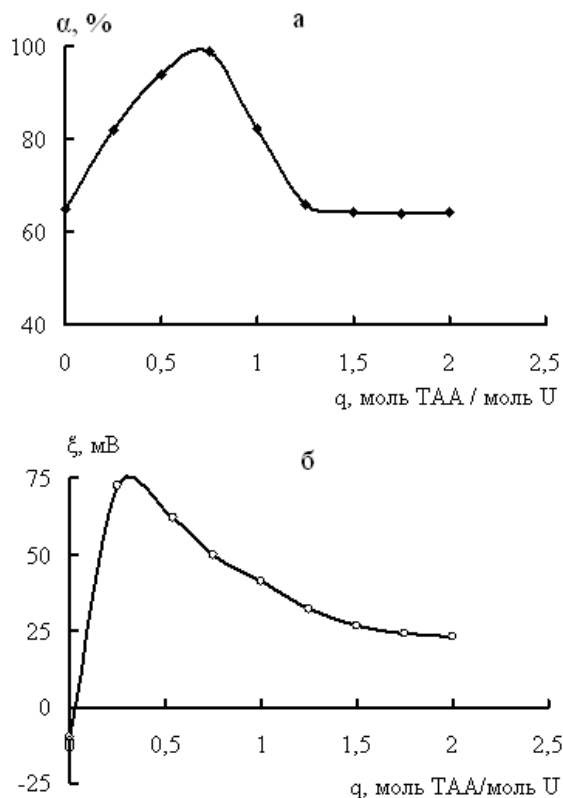
Характер изменения электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы суспензий сублатов мало зависит от того, каким образом устанавливали pH. Изоэлектрическое состояние частиц суспензий в обоих случаях достигалось при  $\text{pH} \approx 6$  (рис. 1). При  $\text{pH} < 6$  частицы сублатов заряжены положительно, а при  $\text{pH} > 6$  – отрицательно. Положительные значения  $\xi$ -потенциала частиц суспензий сублатов в первом случае выше, чем во втором, а отрицательные – ниже.

Учитывая формы нахождения урана в растворе при различных pH, степень ионизации полярных групп ПАВ, а также знак электрокинетического потенциала частиц сублатов, можно предположить следующий механизм взаимодействия соединений урана (VI) с собирателем и строение поверхностного слоя частиц дисперсной фазы сублатов (рис. 2).

Изучение влияния расхода собирателя на степень извлечения урана (VI) из его сульфатных растворов с pH 4 и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы суспензий сублатов (рис. 3) показало, что при данных условиях опытов оптимальным является расход собирателя, соответствующий 0,8 моль ТАА на 1 моль урана. Этому условию отвечает относительно высокое зна-



**Рис. 2.** Механизм взаимодействия соединений урана (VI) с собирателем и строение поверхностного слоя частиц дисперсной фазы сублатов.



**Рис. 3.** Влияние мольного соотношения ( $q$ ) компонентов ТАА:U на степень ( $\alpha$ ) извлечения урана (VI) (а) и электрокинетический потенциал ( $\xi$ ) частиц дисперсной фазы суспензий сублатов (б). Значение pH 4. →

**Таблица 1**

Влияние исходной концентрации урана на эффективность флотационного извлечения урана из сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине (мольное соотношение компонентов ТАА:U = 1:1, pH 4)

Исходная концентрация урана, мг/дм <sup>3</sup>	Степень ( $\alpha$ ) флотационного извлечения, %	
	урана	дисперсной фазы
1	52	100
2	50	100
5	43	100
10	33	98
25	26	95
40	42	95
50	78	95

чение (50 мВ) положительного  $\xi$ -потенциала частиц дисперсной фазы суспензий сублата. С помощью тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине можно достаточно эффективно извлечь уран (VI) из растворов с концентрацией урана (VI) 1–2 мг/дм<sup>3</sup> и 50 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Степень извлечения дисперсной фазы оставалась достаточно высокой во всем интервале исследуемых концентраций (табл. 1).

Возможность использования тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине для извлечения малых (миллиграммовых) количеств урана обусловлена тем, что исследуемые реагенты представляют собой твердые ионообменники, способные сорбировать урансодержащие ионы из растворов, концентрация которых ниже необходимой для осаждения этих ионов собирателями с образованием гидрофобных осадков.

Особенностью и существенным преимуществом способа извлечения урана с помощью растворов ТАА в парафине является возможность регенерации и повторного использования собирателя. Для регенерации собирателя выделенный флотацией пенный продукт (сублат) заливали горячим (343–353 К) раствором концентрированной серной кислоты (в соотношении 1:3). При этом парафин плавился и вместе с ТАА всплывал на поверхность раствора, а уран в концентрированном виде переходил в водную фазу. После охлаждения системы до комнатной температуры твердый раствор ТАА в парафине удаляли с поверхности и использовали повторно в качестве собирателя. Оказалось (табл. 2), что даже после пятикратной регенерации твердый раствор ТАА в парафине мог быть использован в качестве эффективного собирателя урана (VI).

Температура является одним из основных факторов, влияющих на эффективность про-

цесса флотации [7]. При повышении температуры от 283 до 293 К степень флотационного извлечения урана (VI) возрастала и достигала максимального значения (78 %) при высокой (95 %) степени флотационного извлечения дисперсной фазы суспензий (табл. 3). Это объясняется, вероятно, увеличением скорости диффузии урансодержащих частиц к поверхности собирателя и частиц сублата к поверхности пузырьков воздуха [7].

При дальнейшем увеличении температуры от 293 до 333 К степень извлечения урана уменьшается от 78 до 30 %, очевидно, в связи с тем, что при повышении температуры адсорбционное равновесие, существующее на поверхности частиц тонкодиспергированного парафина и пузырьков воздуха, сдвигается в сторону десорбции.

Время, необходимое для достижения максимальной (при данных условиях опыта) степени извлечения урана (VI), составило 600 с (рис. 4).

Кинетика процесса описывалась уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t, \quad (2)$$

где  $C$  и  $C_0$  – концентрация (моль/дм<sup>3</sup>) урана в суспензии (растворе), соответственно, в начальный момент времени и в момент вре-

**Таблица 2**

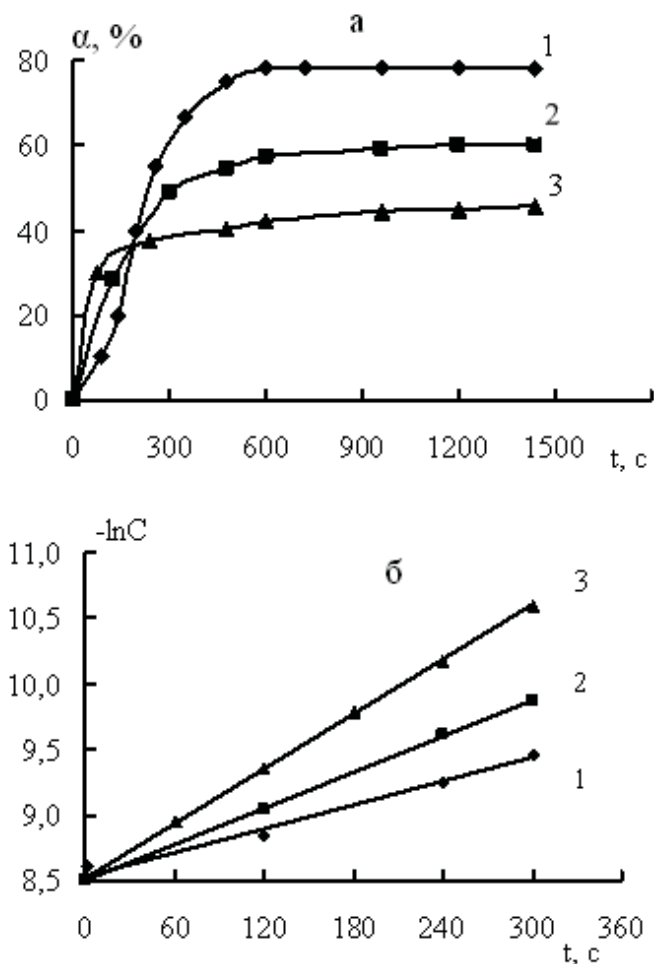
Влияние кратности регенерации собирателя на степень ( $\alpha$ ) извлечения урана (VI) из сульфатных растворов при оптимальных условиях проведения процесса

Кратность регенерации собирателя	0	1	2	3	4	5	6	7
$\alpha$ , %	99,5	99,5	99,5	99	99	99	95	90

**Таблица 3**

Влияние температуры на эффективность флотационного извлечения урана из сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине (мольное соотношение компонентов ТАА:U = 1:1, pH 4)

Температура, К	Степень ( $\alpha$ ) флотационного извлечения, %	
	урана	дисперсной фазы
283	58	90
293	78	95
303	65	99
313	57	99
323	40	99
333	30	99



**Рис. 4.** Влияние времени (t) флотации на степень (α) извлечения урана (VI) (а) и величину  $\ln C$  при 293 (1), 303 (2) и 313 (3) К (б). Значение pH 4.

мени t; K – константа скорости флотационного процесса,  $c^{-1}$ .

Значения констант скорости, найденные путем графического решения уравнения (2) (рис. 4), составили ( $c^{-1}$ ):  $1,33 \cdot 10^{-3}$  (293 К),  $1,83 \cdot 10^{-3}$  (303 К) и  $2,50 \cdot 10^{-3}$  (313 К). Первый порядок флотации свидетельствует о том,

что лимитирующей стадией процесса является диффузия частиц суспензий сублатов к поверхности пузырьков воздуха [7].

Значение кажущейся энергии активации (E) процесса флотационного извлечения урана (VI), вычисленное путем графического решения уравнения Аррениуса, равнялось 22,85 кДж/моль, что подтвердило диффузионный характер флотационного процесса.

При оптимальных условиях проведения процесса (pH 5–10, собиратель – тонкодиспергированный 0,5 моляльный твердый раствор ТАА в парафине, расход собирателя 0,8 моль ТАА/моль урана, температура 293 К, время флотации 600 с) уран извлекался из сульфатных растворов методом флотации практически полностью (на 99,5 %, что соответствовало его остаточной концентрации в растворе 0,25 мг/дм<sup>3</sup> при исходной концентрации урана 50 мг/дм<sup>3</sup> и 0,01 мг/дм<sup>3</sup> при исходной концентрации урана 2 мг/дм<sup>3</sup>), на 72 % (за одну операцию) и на 99 % (за две операции) из модельных растворов, имитирующих технологические растворы, образующиеся при сернокислотном вскрытии «бедных» урановых руд и содержащих, г/л [13]: U – 0,1, Ca<sup>2+</sup> – 0,5, Mg<sup>2+</sup> – 0,5, Fe – 0,5, Al – 2, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 15.

### Заключение

Применение тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине в качестве флотационных собирателей соединений урана при оптимальных условиях процесса позволило не только эффективно извлекать соединения урана из водных растворов (снизить остаточную концентрацию урана до ПДК), но и предотвратить вторичное загрязнение очищаемых растворов собирателем с возможностью его регенерации и повторного использования.



## Литература

1. Смирнов Ю.В. Удаление отходов заводов по переработке уранового сырья / Ю.В. Смирнов, З.И. Ефимова, Д.И. Скороваров // Атомная техника за рубежом. 1975. № 11. С. 11-20.
2. Накипелов В.В. Урановая промышленность в СССР / В.В. Накипелов, А.Г. Чернов // Атомная энергия. 1990. Т. 68. № 4. С.227 – 229.
3. Бандман А.Л. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV групп: Справочник / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская. Под ред. В.А. Филова. Л.: Химия, 1988. 512 с.
4. Громов В.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1979. 336 с.
5. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. К.: Наукова думка, 1982. 564 с.
6. Руденко Л.И. Мембранные методы очистки жидких радиоактивных отходов / Л.И. Руденко, В.Е. Хан // Докл. НАН Украины. 2004. № 10. С. 203-208.
7. Гольман А.М. Ионная флотация. М.: Недра, 1982. 144 с.
8. Костик В.В. Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине как флотационные собиратели истинно- и коллоидно-растворенных веществ. Дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1988. 217 с.
9. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.М. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия. 1983. 792 с.
10. Марков В.К. Уран. Методы его определения / В.К. Марков, Е.А. Верный, А.В. Виноградов, С.В. Елисон. Под ред. В.К. Маркова. М.: Атомиздат, 1964. 503 с.
11. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров, А.Ф.Моргунов и др. Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 215 с.
12. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. М.: Атомиздат, 1979. 118 с.
13. Менчук В.В. Физико-химические закономерности флотационного выделения уран- и торийсодержащих анионов из разбавленных карбонатных и сернокислых растворов с помощью катионных поверхностно-активных веществ. Дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1983. 161 с.



O.V. Perlova, A.A. Shirykalova

## FLOTATION RECOVERY OF URANIUM (VI) COMPOUNDS FROM DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS USING THIN DISPERSED SOLID SOLUTIONS OF TRIALKYLAMINE IN PARAFFIN

The flotation recovery of uranium (VI) compounds from diluted sulfate solutions using colloidal solid trialkylamine solutions in paraffin was examined showing encouraging potential, feasibility and high recovery efficiency. It was demonstrated that under optimum conditions the process of uranium recovery can be as high as 99.5% which corresponds to residual uranium concentration in solution of 0.01-0.25 mg/dm<sup>3</sup>. A mechanism was suggested to control interaction between the flotation collector and uranium compounds. A method to regenerate the flotation collector was also proposed.

**Key words:** the uranium (VI) compounds, trialkylamine, paraffin, flotation collector





# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТРЕБОВАНИЙ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫХ НАЦИОНАЛЬНЫМИ СТАНДАРТАМИ России, США, Германии и Франции к малогабаритным ВОДООЧИСТНЫМ УСТРОЙСТВАМ

**Представлен сравнительный анализ требований к оценке эффективности работы бытовых водоочистных устройств, предъявляемых национальными стандартами России, США, Германии, Франции. Показано, что используемые подходы имеют существенные различия по ряду критериев (перечень и концентрация загрязнителей в модельных растворах, продолжительность испытаний, требования к эффективности очистки воды), что приводит к невозможности адекватного сопоставления данных, полученных с использованием проанализированных нормативных документов без детального изучения их содержания.**

## Введение

Основным критерием качества питьевой воды является ее безопасность для здоровья человека. Сегодня для очистки питьевой воды широко применяются бытовые водоочистные устройства, эффективность работы которых и обуславливает качество и следовательно, безопасность получаемой воды.

В России, США, Германии, Франции национальными организациями по стандартизации были разработаны и приняты стандарты, регламентирующие требования к эффективности работы и методам испытаний водоочистных устройств.

Соответствие водоочистных устройств требованиям национальных и международных стандартов является обязательным условием их реализации на потребительском рынке, а также фактором, определяющим конкурентоспособность изделия. Поэтому при разработке новых водоочистных устройств изго-

товители должны учитывать требования, предъявляемые к ним в разных странах мира. Однако значительная разница в подходах к оценке эффективности работы устройств, регламентированных национальными стандартами, существенно усложняет процессы разработки нового изделия, в частности на этапе контроля эффективности очистки воды и безопасности продукта.

В большинстве нормативных документов испытания водоочистных устройств имитируют их эксплуатацию в быту. Процесс испытаний заключается в пропускании через устройство модельных растворов, представляющих собой воду, загрязненную тем или иным компонентом, определении концентрации загрязнителя до и после очистки, а также расчете показателей эффективности работы устройства.

Испытания бытовых водоочистных устройств гравитационного типа осуществляются:

- ♦ в России – по ГОСТ Р 51871-2002 «Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения» [1];
- ♦ в США – по NSF/ANSI 53-2009 «Drinking Water Treatment Units – Health Effects» – NSF International Standard («Устройства для очистки питьевой воды – воздействие на здоровье людей» – Американский национальный стандарт/международный стандарт NSF) [9] и NSF/ANSI 42-2009 «Drinking Water Treatment Units – Aesthetic Effects» – NSF International Standard («Устройства для очистки питьевой воды – Эстетические

**А.Н. Якубаускас\***,  
аспирант, ГОУ ВПО  
Российский  
государственный  
торгово-  
экономический  
университет

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

\* Адрес для корреспонденции: yakubauskas@gmail.com



характеристики»- Американский национальный стандарт/международный стандарт NSF) [8];

♦ в Германии – Deutsche Norm – DIN 10521:2009 «Lebensmittelhygiene – Leitungsunabhängige Haushaltswasserfilter – Haushaltswasserfilter auf der Basis von Kationenaustauschern und Aktivkohle» (Немецкий стандарт «Гигиена питания – Независимые от системы водоснабжения бытовые фильтры для воды – бытовые фильтры для воды на основе катионного обмена и активированного угля») [6];

♦ во Франции – NFP 41-650-2009 «Appareils de traitement d'eau – Spécifications pour les carafes filtrantes d'eau» («Устройства для очистки воды – Технические требования к фильтрам-кувшинам для воды») [7].

Методики, изложенные в этих стандартах, содержат номенклатуру и перечень модельных загрязнителей, рекомендации по концентрации их в модельных растворах; требования к составу и свойствам воды для модельных растворов; требования к продолжительности испытаний, порядок отбора проб, методику расчета эффективности, требования к качеству очищенной воды.

#### *Номенклатура и концентрации модельных загрязнителей, по которым проводятся испытания*

Согласно ГОСТ Р 51871-2002 в номенклатуру загрязнителей для приготовления модельных растворов должны входить все заявленные в технической документации на устройство загрязняющие компоненты, диапазон их концентраций, физико-химические характеристики очищаемой воды (рН, температура, сухой остаток). При очистке воды из централизованных систем питьевого водоснабжения в процессе испытаний концентрация каждого загрязнителя в модельном растворе должна не менее, чем в два раза

превышать норматив, установленный СанПиН 2.1.4.1074-01 [4].

В стандарте NSF/ANSI 53-2009 указана номенклатура загрязнителей, включающая конкретные загрязняющие вещества воды централизованных источников питьевого водоснабжения, влияющие на здоровье людей. В стандарте указано, что устройство может эффективно удалять один или несколько загрязняющих компонентов, но не обязательно должно удалять все входящие в номенклатуру загрязняющие компоненты.

В стандарте NSF/ANSI 42-2009 указана номенклатура и концентрации загрязнителей, оказывающих влияние на органолептические показатели качества воды. Это вещества, обуславливающие запах, вкус, мутность воды – хлориды, поверхностно-активные вещества, сульфаты, хлорамин, хлор, сероводород, фенол, железо (II), марганец, цинк, механические частицы, фосфаты и силикаты.

В соответствии с требованиями NSF/ANSI 53-2009 и NSF/ANSI 42-2009, концентрации загрязнителей в модельных растворах должны в 5-10 раз превышать максимально допустимый уровень загрязняющих веществ (MCL – Maximum Contaminant Level), установленный Агентством по охране окружающей среды США (USEPA) в National Primary Drinking Water Regulations (Национальные основные требования к качеству питьевой воды) [10].

DIN 10521:2009 установлено, что в номенклатуру загрязнителей должны входить свинец, активный хлор, медь, соли жесткости. Испытания проводят только по указанным 4 показателям. Изготовитель может заявлять об эффективности удаления загрязняющих компонентов, не входящих в номенклатуру, но без ссылки на стандарт DIN 10521:2009.

В NFP 41-650-2009 указано, что в номенклатуру загрязнителей должны входить свинец, никель, медь, соли жесткости, общая щелочность, нитраты, нитриты, свободный хлор, общий хлор, 2,4,6-трихлорфенол и геосмин. Испытания водоочистных устройств проводятся только по тем загрязнителям, которые указаны изготовителем, как эффективно удаляемые.

Концентрации загрязняющих компонентов, установленные вышеупомянутыми нормативными документами, приведены в *табл. 1*. Для приготовления модельных растворов используют воду с нормированными показателями качества, приведенными в *табл. 2*.

В приведенных стандартах указано, что испытания должны проводиться с учетом заявленного изготовителем водоочистного устройства ресурса. В соответствии с ГОСТ Р 51871-2002, NSF/ANSI 53-2009, NSF/

**Таблица 1**

Концентрации загрязняющих компонентов в модельных растворах

Нормативный документ / Загрязняющий компонент, мг/л	ГОСТ Р 51871- 2002	NSF/ANSI 53-2009, NSF/ANSI 42-2009	DIN 10521:2009	NF P41-650- 2009
Медь	2,0	3,0	2,0	3,0
Свинец	0,06	0,15	0,1	0,1
Хлор общий	1,6-2,4	2,0	1,0	1,0
Жесткость общая	14 мг-экв/л	170	11,2 °dH <sup>1</sup> (4 мг-экв/л)	30° F <sup>2</sup> (6 мг-экв/л)
Никель	0,2	н/н <sup>3</sup>	н/н	0,08
Нитраты	90	30 <sup>4</sup>	н/н	50
Хлороформ	0,4	0,3	н/н	н/н
Марганец	0,2	1,0-2,0	н/н	н/н
Железо общ.	0,6	3,0- 5,0 <sup>5</sup>	н/н	н/н
Мышьяк	0,1	0,05	н/н	н/н
2,4,6-трихлорфенол	0,004	н/н	н/н	0,005
Геосмин	н/н	н/н	н/н	0,0005

*Примечания:*

1. dH – немецкий градус жесткости = 0,357 мг-экв/л [2]
2. F – французский градус жесткости = 0,200 мг-экв/л [2]
3. н/н – не нормируется
4. Нитраты+ нитриты
5. Железо (II)

**Таблица 2**

Состав воды, используемой для приготовления модельных растворов

Характеристики исходной воды	ГОСТ Р 51871-2002	NSF/ANSI 53-2009, NSF/ANSI 42-2009	DIN 10521:2009	NF P 41-650-2009
Источник	Вода централизованных источников питьевого водоснабжения, дистиллированная, деионизованная	Вода централизованных источников питьевого водоснабжения, деионизованная, очищенная с использованием обратного осмоса	Деионизованная вода	н/н <sup>1</sup>
pH	7,5±0,5	7,5±0,5	7,5±20 %	7,0±0,5
Температура, °C	23±2	20±2,5	н/н	23±2
Общее содержание, мг/л	200–500	200–500	370–550	н/н
Общее содержание органического углерода, мг/л	н/н	> 1,0	н/н	н/н
Мутность, NTU <sup>2</sup>	н/н	< 1	н/н	н/н

*Примечания:* н/н – не нормируется; NTU – нефелометрическая единица мутности.

ANSI 42-2009 и NFP 41-650-2009 изготовитель должен указывать объем воды, который может быть очищен водоочистным устройством в течение срока службы. В стандарте DIN 10521:2009 допускается описание ресурса во временном или объемном выражении на усмотрение изготовителя.

Длительность испытаний зависит от ресурса водоочистного устройства. В ГОСТ Р 51871-2002 указано, что длительность испытаний соответствует обработке 120 % ресурса, в стандарте NSF/ANSI 53-2009 – 200 % ресурса. В стандартах NSF/ANSI 42-2009, DIN 10521:2009 и NFP 41-650-2009 указано, что испытания проводят до выработки 100 % ресурса.

Для расчета эффективности очистки воды в процессе испытаний отбирают пробы модельного раствора и очищенной воды. Отбор проб производят в контрольных точках, по мере выработки заявленного изготовителем ресурса водоочистного устройства (табл. 3).

*Эффективность очистки* выражается степенью удаления из воды загрязняющих компонентов.

**Ключевые слова:**  
бытовые водоочистные устройства, вода питьевая, испытания, методика оценки качества

Степень удаления (D) определяется как отношение разности содержания загрязняющего компонента в модельном растворе и очищенной воде к содержанию загрязняющего компонента в модельном растворе и рассчитывается по формуле (1).

$$D = \frac{C_{i1} - C_{i2}}{C_{i1}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где:

$C_{i1}$  – концентрация (содержание) i-го загрязняющего компонента в модельном растворе;

$C_{i2}$  – концентрация (содержание) i-го загрязняющего компонента в очищенной воде.

Согласно требованиям всех стандартов, для испытаний отбираются не менее двух образцов водоочистных устройств на каждую группу определяемых загрязняющих компонентов, характеризующих эффективность работы устройства и качество очищенной воды.

*Требования к эффективности очистки воды*  
В ГОСТ Р 51871-2002 указано, что эффективность очистки по каждому загрязняюще-

**Таблица 3**

Порядок отбора проб при оценке эффективности работы водоочистных устройств

ГОСТ Р 51871-2002	NSF/ANSI 53-2009	NSF/ANSI 42-2009	DIN 10521: 2009	NF P41-650-2009
В начале испытаний, по достижении 20, 50, 80, 100, 120 % ресурса	В начале испытаний, по достижении 50, 100, 150, 180 и 200 % ресурса	В начале испытаний, по достижении 20, 40, 60, 80 и 100 % ресурса	По достижении 5, 25, 50, 75, 100 % ресурса (в объемном выражении) или срока эксплуатации (во временном выражении)	По достижении 5, 25, 75 и 100 % ресурса

**Таблица 4**

Требования к эффективности работы водоочистных устройств

ГОСТ Р 51871-2002	NSF/ANSI 53-2009, NSF/ANSI 42-2009	DIN 10521:2009	NF P 41-650-2009
Более 50 % для каждого загрязняющего компонента	Для каждого заявленного изготовителем загрязняющего компонента приведены требования к эффективности: медь – 56 %, хром – 66 %, железо (II) – 90-94 %, другие металлы – 80-90 %, органические вещества – 97-99 %; активный хлор – 50 %, хлорамин – 83 %, фенол – 95 %	Свинец – более 90 %, хлор и медь – более 80 %, общая жесткость фильтра должна составлять менее 20 % жесткости модельного раствора	Медь – более 80 %, свинец – более 90 %, никель – более 75 %, жесткость – более 30 %, щелочность – более 30 %, хлор свободный – более 80 %, хлор общий – более 80 %, 2,4,6-трихлорфенол – более 50 %, геосмин – более 50 %

му компоненту должна превышать 50 %, т.е. концентрация загрязнителя в очищенной воде должна быть менее предельно допустимой по СанПиН 2.1.4-1074-01.

В NSF/ANSI 53-2009 и NSF/ANSI 42-2009 указаны требования к эффективности очистки по каждому загрязняющему компоненту. Концентрация загрязнителя в очищенной воде не должна превышать максимально допустимый уровень загрязняющих веществ (MCL), который определяется в соответствии с USEPA National Primary Drinking Water Regulations [10]. Исходя из этого, эффективность очистки по большинству органических загрязнителей должна составлять 97-99 %; по металлам (за исключением хрома, меди) не менее 80 %; по хрому – 66 %, по меди – 56 %; по хлору – 50 %; по хлорами-ну – 83 %.

В DIN 10521:2009 и NFP 41-650-2009 указаны требования к эффективности очистки воды по всем входящим в номенклатуру загрязнителям. Требования к эффективности работы водоочистных устройств приведены в *табл. 4*.

Испытания водоочистных устройств по методике ГОСТ Р 51871-2002 проводятся в целях подтверждения соответствия, так как они входят в перечень товаров, подлежащих обязательной сертификации [3].

Производство и потребление любой продукции, в том числе водоочистных устройств и питьевой воды, связано с национальной системой стандартизации, которая направлена на достижение упорядоченности в этих сферах и повышение конкурентоспособности товаров.

В соответствии с принципами стандартизации, при разработке национальных стандартов должны учитываться законные интересы заинтересованных лиц [5]. Заинтересованными лицами, с одной стороны, являются производители, которые для обеспечения конкурентоспособности водоочистных устройств на внутреннем и внешнем рынке должны обеспечить их соответствие требованиям стандартов; с другой стороны, – потребители, которые при выборе водоочистных устройств должны руководствоваться сопоставимыми показателями качества. Зачастую информация, доступная для потребителя, не позволяет сопоставить показатели эффективности работы водоочистных устройств и качество получаемой воды в силу того, что данные об эффективности получены с использованием различных методик испытаний.

Принцип применения международного стандарта, как основы разработки национального стандарта предполагает, что испытания, про-



водимые по унифицированной методике, позволяют получать сопоставимые результаты оценки эффективности очистки воды водоочистными устройствами.

Методики оценки эффективности их работы существенно различаются в части номенклатуры загрязнителей, их концентрации, требований к эффективности очистки. Эти факторы оказывают значительное влияние на качество получаемой воды. Соответствие водоочистного устройства требованиям национального стандарта страны-изготовителя не гарантирует соответствия требованиям зарубежных стандартов.

В *табл. 5* приведены основные характеристики методик тестирования водоочистных устройств гравитационного типа по наиболее распространенным загрязнителям водопроводной воды.

Из *табл. 5* следует, что при идентичной эффективности удаления загрязнителя, полученной в соответствии с национальными стандартами разных стран, реальная его концентрация в очищенной воде будет различной. Согласно ГОСТ Р 51871-2002 водоочистное устройство эффективно удаляет хлор, медь и свинец, если концентрация данных загрязнителей в очищенной воде при выработке 120 % ресурса составляет 1,2; 1,0 и 0,03 мг/л, соответственно. При этом в NSF/ANSI 42- 2009 и NSF/ANSI 53-2009 указано, что концентрация хлора, меди и свинца в очищенной воде после выработки 100 % ресурса должна быть не более 1,0; 1,3 и 0,010 мг/л; в DIN 10521:2009 – не более 0,2, 0,4 и 0,01 мг/л, а в NF Р 41-650-2009 – не более 0,2; 0,6 и 0,01мг/л, соответственно.

Таким образом, потребитель не может без подробного изучения национальных стандартов адекватно сопоставить показатели эффективности работы водоочистного устройства и сделать обоснованный выбор.

**Таблица 5**

Характеристика методик испытаний водоочистных устройств на соответствие требованиям национальных стандартов

Нормативный документ	ГОСТ Р 51871-2002	NSF/ANSI 53-2009, NSF/ANSI 42-2009	DIN 10521:2009	NF P41-650-2009
Концентрация загрязняющего компонента в модельном растворе, мг/л				
Медь	2,0	3,0	2,0	3,0
Свинец	0,06	0,15	0,1	0,1
Хлор	1,6-2,4	2,0	1,0	1,0
Нитраты	90	30	н/н	50
Жесткость	14 мг-эquiv/л	н/н <sup>1</sup>	11,2°dH (4 мг-эquiv/л) <sup>2</sup>	30°F (6 мг-эquiv/л) <sup>2</sup>
ЛГС (хлороформ)	0,4	0,3	н/н	н/н
Требования стандарта к эффективности очистки воды, %				
Медь	50	57	80	80
Свинец	50	67	90	90
Хлор	50	50	80	80
Нитраты	50	67	н/н	50
Жесткость	50	н/н	Δ=20 % <sup>3</sup>	30
ЛГС (хлороформ)	50	95	н/н	н/н
Продолжительность испытаний, % от заявленного ресурса	120	200 <sup>4</sup>	100	100
Концентрация загрязнителя в очищенной воде после выработки ресурса водоочистного устройства, мг/л				
Медь	1,0	1,3	0,4	0,6
Свинец	0,03	0,010	0,01	0,01
Хлор	0,8-1,2	1,0	0,2	0,2
Нитраты	45	10	н/н	25
Жесткость	7 мг-эquiv/л	н/н	2,24°dH (0,8 мг-эquiv/л)	21°F (4,2 мг-эquiv/л)
ЛГС (хлороформ)	0,2	0,015	н/н	н/н

*Примечания:* н/н – не нормируется; перевод единиц жесткости по [2]; жесткость воды после прохождения через водоочиститель должна составлять не более 20 % жесткости модельного раствора; продолжительность испытаний по показателю «хлор» – 100 % ресурса.

## Заключение

**В** качестве заключения авторы хотели обратить внимание на следующие ключевые моменты.

- Стандарты ГОСТ Р 51871-2002, NSF/ANSI 53-2009, NSF/ANSI 42-2009, DIN 10521:2009 и NF P 41-650-2009 предписывают проводить оценку эффективности работы водоочистных устройств путем испытаний (тестирования), имитирующих процесс эксплуатации в быту с использованием модельных растворов, имитирующих возможные загрязнения водопроводной воды.
- Стандарты ГОСТ Р 51871-2002, NSF/ANSI 53-2009, NSF/ANSI 42-2009, NF P 41-650-2009 предписывают проводить испытания только по тем загрязняющим компонентам, которые заявлены изготовителями в технической документации на водоочистное

устройство, как эффективно удаляемые. Стандарт DIN 10521:2009 предписывает проводить испытания по всем 4 загрязнителям (свинцу, хлору, меди, солям жесткости).

- Объем пропускаемых модельных растворов регламентируется в стандартах и составляет по ГОСТ Р 51871-2002 120 %; по NSF/ANSI 53-2009 – 200 %; по NSF/ANSI 42-2009, DIN 10521:2009 и NF P 41-650-2009 – 100 % от ресурса, заявленного изготовителем водоочистного устройства в технической документации.

- Отбор проб модельного раствора и очищенной воды осуществляется систематически, через интервалы, составляющие в среднем 20-30 % заявленного ресурса.

- Эффективность работы устройств определяется качеством очищенной воды и выражается как степень удаления загрязнителей из модельного раствора. Согласно ГОСТ Р

51871-2002 в течение всего процесса испытаний эффективность очистки должна составлять более 50 %; в NSF/ANSI 53-2009, NSF/ANSI 42-2009, DIN 10521-2009 и NF P 41-650-2009 указана конкретная эффективность очистки по каждому загрязнителю в диапазоне 30-95 %.

♦ Сопоставление потребительских свойств и показателей качества водоочистных устройств, изготовленных и сертифицированных в соответствии с национальными стандартами разных стран, невозможно без специального анализа нормативной документации по причине различия методик испытаний и критериев оценки.

### *Литература*

1. ГОСТ Р 51871-2002. Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения. М.: Изд-во стандартов, 2003. 26 с.
2. ГОСТ Р 52029-2003. Вода. Единицы жесткости. М.: Изд-во стандартов, 2003. 4 с.
3. Об утверждении единого перечня продукции, подлежащей обязательной сертификации, и единого перечня продукции, подтверждение соответствия которой осуществляется в форме принятия декларации о соответствии (в ред. Постановлений Правительства РФ от 17.03.2010. № 148, от 17.03.2010 № 149, от 26.07.2010. № 548, от 20.10.2010 № 848, от 13.11.2010 № 906): Поста-

новление Правительства РФ, 01.12. 2009. № 982.

4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. санитар.-эпидемиол. правила и нормативы : утв. 26.09.2001: введ. в д. 01.01.2002. – М. [б. и.], 2002.
5. Федеральный закон от 27.12.2002 № 184-ФЗ «О техническом регулировании» Собрание законодательства Российской Федерации, 2002, № 52 (Ч. I). С. 5140.
6. DIN 10521:2009. Lebensmittelhygiene – Leitungsunabhängige Haushaltswasserfilter – Haushaltswasserfilter auf der Basis von Kationenaustauschern und Aktivkohle. Berlin.: Beuth- Verlag. 19 p.
7. NF P 41-650 – 2009.Appareils de traitement d'eau – Spécifications pour les carafes filtrantes d'eau. AFNOR. 35 p.
8. NSF/ANSI 42- 2009. Drinking Water Treatment Units- Aesthetic Effects.- NSF International Standard. 76 p.
9. NSF/ANSI 53-2009. Drinking Water Treatment Units – Health Effects. – NSF International Standard. 113 p.
10. USEPA – Part 141-National Primary Drinking Water Regulations.Электронный ресурс: <http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/mcl.pdf>



A.N. Yakubauskas, I.O. Melnikov

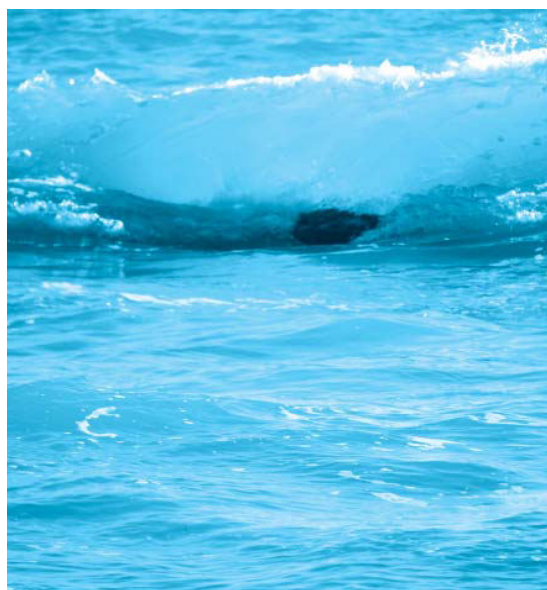
## GAP ANALYSIS OF REQUIREMENTS SET FORTH IN RUSSIAN, US, GERMAN AND FRENCH NATIONAL STANDARDS APPLICABLE TO MOBILE WATER TREATMENT INSTALLATIONS

A comparative analysis was carried out to benchmark requirements set forth to the performance efficiency of communal water treatment facilities as outlined in the National standards in Russia, US, Germany and France. It was shown that the regulators' approach is country-specific: there are differences in handling the list and concentration of pollutants in model solutions, the duration of tests varies; the requirements to water treatment efficiency are inconsistent which results in difficulty to run an adequate comparison between the data obtained using regulatory documents analyzed without going into their details.

**Key words:** communal waste water treatment installations, potable water, testing, method of quality estimate

# Железо-марганцевые микроорганизмы В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ Севастопольской бухты и прилегающих участков юго-западной части **КРЫМСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ**

**Изучалось распространение основных групп железо-марганцевых бактерий в донных отложениях Севастопольской бухты и прилегающих участков юго-западной части побережья Крыма. Пробы донных отложений, взятые по всей длине Севастопольской бухты и за её пределами вдоль юго-западной оконечности Крымского шельфа, исследовались по методике капиллярных пелоскопов. Железо-марганцевые бактерии были найдены во всех отобранных в Севастопольской бухте пробах грунта и трех пробах донных отложений на выходе из бухты, но отсутствовали в двух пробах, взятых за ее пределами. В исследованных пробах преобладают представители следующих родов железо-марганцевых бактерий: *Arthrobacter*, *Metallogenium*, *Naumanniella*, *Siderocapsa*, *Leptothrix*.**



## Введение

**И**зучение процессов биологического окисления восстановленных соединений железа и марганца, осуществляемых железобактериями, имеет большое значение при решении проблемы генезиса железо-марганцевых месторождений осадочного типа, при изучении геохимических процессов круговорота железа и марганца в земной коре. Исследованиями [1, 2] показано, что разработка подобного рода вопросов становится особенно актуальной в связи с задачами эксплуатации минеральных ресурсов океана, в частности, добычей океанских руд. Не менее важным является выяснение роли биологического фактора в образовании нерастворимых окислов металлов. Микроорганизмы, проявляя геохимическую деятельность, выступают в качестве специфических

**Ю.Л. Ковальчук**,  
кандидат  
биологических наук,  
старший научный  
сотрудник, ФГБУН  
Институт проблем  
экологии и эволюции  
им. А.Н. Северцова  
Российской  
академии наук

катализаторов окисления и концентрации железа и марганца. При их участии происходит образование  $MnCO_3$  в виде родохрозита – минерала, который является основным в карбонатных рудах осадочных месторождений марганца.

В работе [3] отмечен широкий ареал распространения микроорганизмов, способных окислять и концентрировать на клеточной поверхности марганец и железо, способствуя таким образом седиментации последних в донные отложения (ДО).

Наиболее распространенным видом железобактерий в водоёмах закрытого типа является вид *Siderocapsa = Arthrobacter*. Этим микроорганизмам принадлежит основная роль в осаждении железа из комплексных соединений гуматов железа в природных водах [4]. Преобладающим в озёрах является вид *Metallogenium personatum*. Развитие этого





организма может происходить в широком интервале концентраций кислорода и марганца, но оптимальные условия создаются при достаточной аэрации водной массы. Температурный фактор не оказывает существенного влияния на его распространение [5]. Следует отметить в водоемах закрытого типа наличие железобактерий вида *Ochrobium bectum*, которые чаще всего встречались при содержании железа не менее 0,5-1 мг/л. Тяжёлые оруднённые клетки и микроколони *Ochrobium* быстро погружаются на дно, образуя нередко охристый налёт на поверхности ила [4].

Такой вид как *Gallionella* осаждает только окислы железа, но не марганца и чаще всего встречается в виде обрастаний в грунтах [4]. Температурный фактор также не оказывает существенного влияния на его развитие.

Приведенные литературные данные свидетельствуют о широком ареале распространения железобактерий и большом диапазоне условий, в которых они могут существовать, проявляя геохимическую деятельность. Окислительная способность железобактерий приводит к тому, что железо и марганец, поступившие в водоем со стоком или из восстановленного горизонта ДО, не рассеиваются, а сравнительно быстро окисляются и концентрируются в ДО.

В зависимости от интенсивности подтока соединений железа и марганца в водоем, богатства грунта органическим веществом, величина окислительно-восстановительного потенциала ДО и характера окислительных условий в литоральной зоне на поверхности ила происходит образование марганцевой или железистой микрозоны либо озерной железомарганцевой руды.

На образование руд в морских осадках с участием микроорганизмов указывали ряд зару-

**О.П. Полтаруха\***,  
кандидат  
биологических наук,  
старший научный  
сотрудник, ФГБУН  
Институт проблем  
экологии и эволюции  
им. А.Н. Северцова  
Российской  
академии наук

**Г.В. Жданова**,  
кандидат технических  
наук, заведующий  
кафедрой,  
Севастопольский  
национальный  
университет  
ядерной энергии  
и промышленности

бежных авторов. Так, исследования [6, 7] посвящены процессам микробиологического окисления и восстановления марганца и железа в природных условиях. Авторами исследованы микроорганизмы, окисляющие марганец и железо, подчеркнута их значение в генезисе осадочных марганцевых руд.

В работе [8] при использовании метода капиллярной микроскопии [9] в грунтах северо-западной части Индийского океана и Красного моря выявлены микроорганизмы, аккумулирующие окислы железа и марганца в виде микроконкреций. Они отнесены к родам *Arthrobacter*, *Naumanniella*, *Caulococcus*, *Metallogenium*, *Hyphomicrobium*, *Gallionella*. Характерно, что ДО во всех 13 отобранных пробах были представлены различного рода илами (глинисто-карбонатный, глинисто-алевритовый, алеврито-глинистый, полужидкий и т.д.). На основании полученных данных авторы утверждают, что образование окислов металлов, в частности железа и марганца, формирование конкреций идёт с участием различных групп микроорганизмов в таких экстремальных условиях, как термальные рассолы на дне Красного моря и глубоководные осадки Индийского океана.

Результаты исследований роли микроорганизмов в трансформации соединений железа и марганца были обобщены в монографии [10].

Цель настоящей работы – изучить распространение основных групп железо-марганцевых бактерий в ДО Севастопольской бухты и прилегающих участков юго-западной части побережья Крыма.

## Материалы и методы исследования

Для получения информации об участии микроорганизмов в формировании конкреций были отобраны пробы грунта по всей длине Севастопольской бухты и за её пределами вдоль юго-западной оконечности Крымского шельфа. Для изучения морфологии микробных пейзажей использовали методику капиллярных пелоскопов [9]. Основными преимуществами капиллярной методики являются:

1) выявление и расшифровка микробных пейзажей ила путём воспроизведения в пелоскопах пространственного расположения микроорганизмов, свойственного их развитию в природе;

\* Адрес для корреспонденции: poltarukha@rambler.ru

2) выявление большого количества новых родов и видов, широко распространенных в природе, но оставшихся неизвестными в силу особенностей их строения и условий обитания;

3) воспроизведение в лабораторных условиях начальных стадий рудообразования и получение весомых доказательств биологической природы этого процесса.

Накопительные культуры железо-марганцевых микроорганизмов получали в жидкой среде Диановой-Ворошиловой [11]) с добавлением лимоннокислого железа и уксуснокислого марганца в концентрации 0,01 %.

Пробы ДО исследуемой акватории были отобраны дночерпателем Петерсона. На *рис. 1* показаны места отбора проб.

**Ключевые слова:**

железо-марганцевые микроорганизмы, побережье Крыма, донные отложения

пробе отмечены палочковидные клетки, окрашенные в красноватый цвет. Колонии-микроконкреции подобной формы по имеющемуся в литературе морфологическому описанию следует отнести к роду *Arthrobacter*.

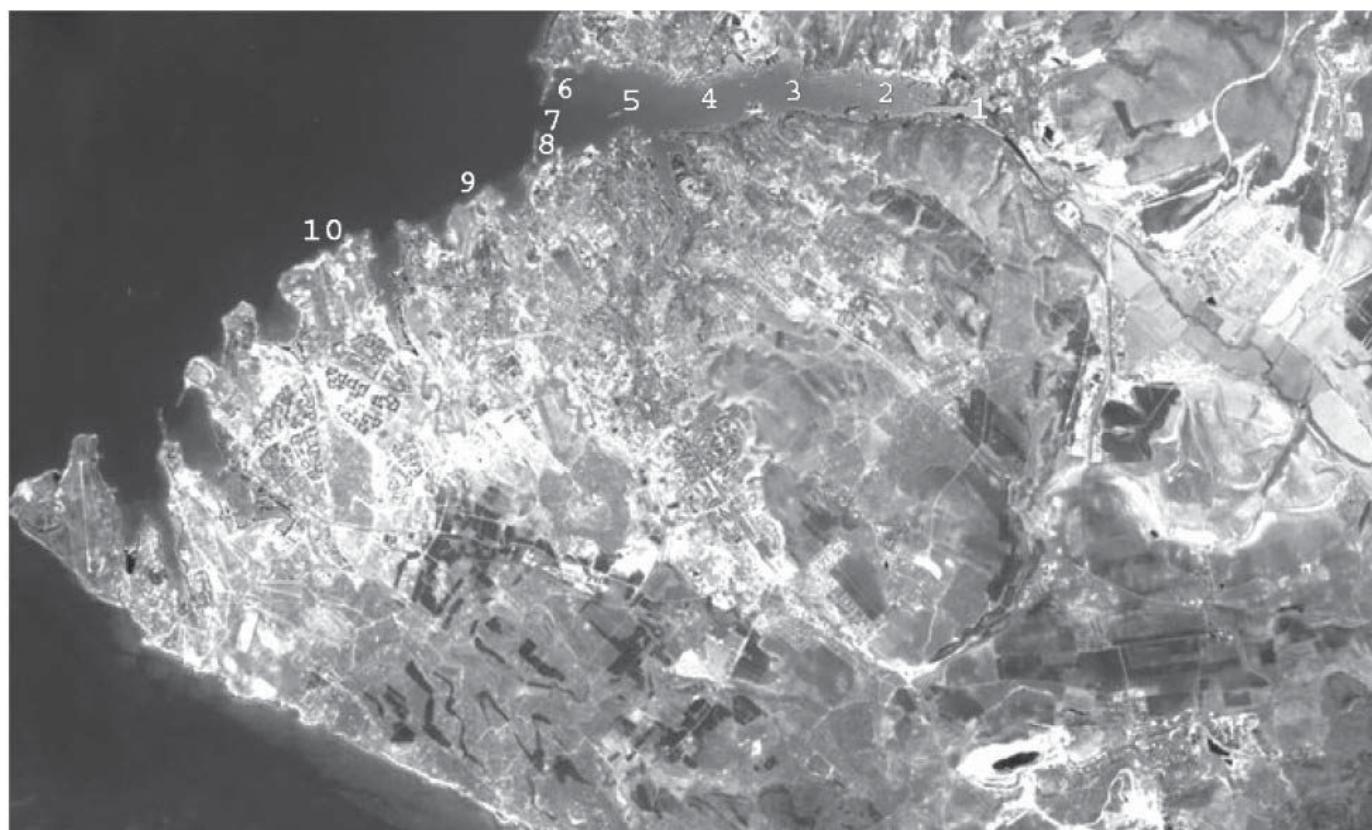
При микрокопировании стекол обрастания, находившихся в жидкой среде, в пробе № 1 были выявлены обрастания в виде микрозон охристого цвета. При этом замечено, что через 2 недели после постановки опыта микрозоны стекол состоят из слабо наметившихся «бляшек» и лишь через месяц на них были видны орудневшие плотные колонии темно-коричневого цвета. На стекле были также видны колонии-микроконкреции в виде пучка. В центре находилось несколько округлых клеток, давших начало новой колонии. В отходящих от них отростках чётко прослеживается тонкая нить, несущая кокковидные клетки. Морфология этого обрастания присуща роду *Metallogenium*. На среде с уксуснокислым марганцем в пелоскопе были отмечены круглые клетки, окружённые капсулой правильных очертаний, что типично для рода *Naumanniella*.

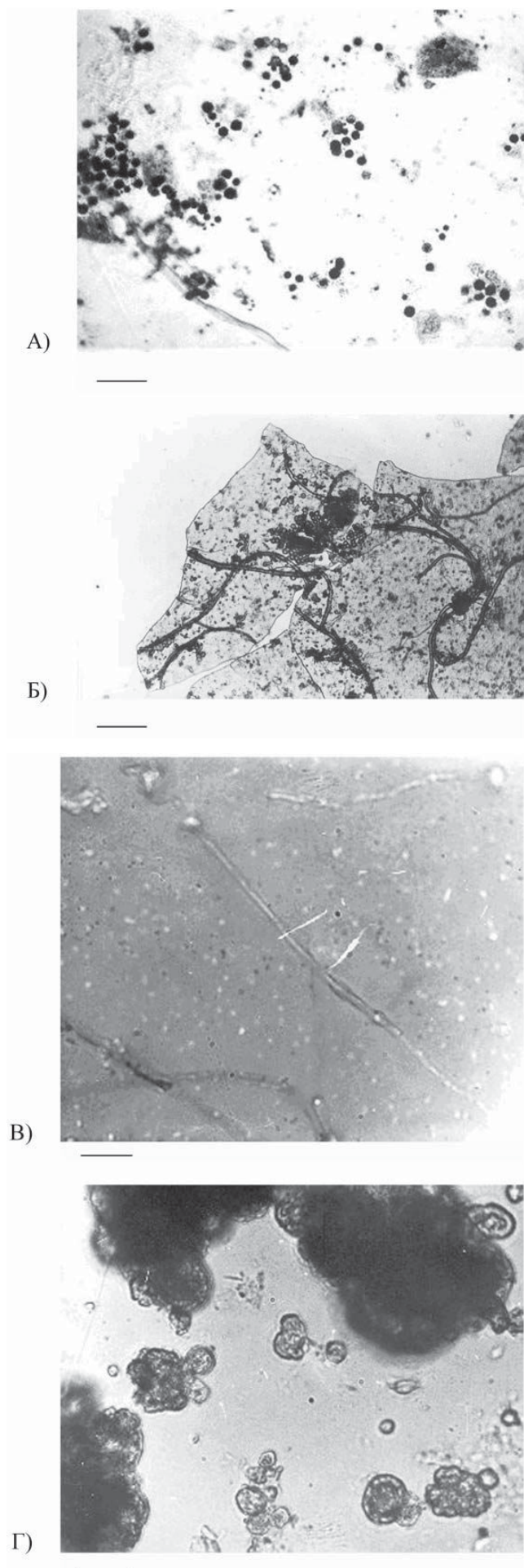
В микропейзаже грунта в алевритово-пелитовых илах пелоскопы выявили обрастания *Leptothrix*. Морфология этого рода представлена неподвижными длинными нитями кра-

### Результаты и их обсуждение

**Х**арактер грунта – алевритово-пелитовые илы, пелитовый ил черного цвета; некоторые образцы ила отличались резким запахом сероводорода и нефти. Микрокопирование капилляров, извлечённых из пробы, взятой в вершине бухты, выявило преобладание колоний-микроконкреций округлой формы, красновато-жёлтого цвета с диаметром до 20 мкм. Одновременно в этой

*Рис. 1.* Места отбора проб донных отложений. Число – номер пробы.





сноватого цвета с равномерно расположенными по всей длине нити клетками. В микропейзажах пелоскопов, извлеченных из пробы ст. 2 и 3 выявлены представители всех выше перечисленных родов, что следует объяснить близкими по составу физико-химическими свойствами грунтов. В пробе ст. № 4 помимо выше указанных отмечено ещё 2 рода – *Gallionella* и *Siderocapsa*. Для рода *Gallionella* присущи орудненные клетки округлой формы, которые давали начало закрученным нитям. Колонии-микроконкреции рода *Siderocapsa* очень похожи на микроконкреции рода *Arthrobacter*.

В работах [8, 10] отмечено, что ранее железобактерии рода *Arthrobacter* были отнесены к роду *Siderocapsa*, но при более детальном изучении морфологии этих клеток замечен переход палочковидных форм в кокковидные. В пробе грунта ст. 5 в пелоскопе помимо железобактерий содержались и серобактерии, кокковидные клетки с прозрачными светящимися включениями серы.

В ДО на выходе из бухты обнаружены как молодые, слабо орудневшие, так и сильно омарганцованные колонии красного цвета. Отмечены также лентообразные перекрученные ожелезнённые нити, отходящие от бактериальных клеток-спутников. В ДО проб ст. 9 и 10, где грунт представлен песком с примесью ракушки, колонии-микроконкреции не обнаружены.

### Заключение

**А**нализ распространения разных морфологических групп железо-марганцевых бактерий показал, что они были найдены во всех отобранных в Севастопольской бухте пробах грунта и трех пробах ДО на выходе из бухты.

Присутствие в грунтах Севастопольской бухты микрофлоры, окисляющей и аккумулирующей железо и марганец, позволяет предположить её непосредственное участие в круговороте железа и марганца, а именно в образовании окисленных форм в виде микроконкреций. В микропейзажах образцов преобладали представители родов *Arthrobacter*, *Metallogenium*, *Naumanniella*, *Siderocapsa*, *Leptothrix*. Внешний вид под световым микроскопом некоторых железо-марганцевых бактерий, обнаруженных в ДО Севастопольской бухты, представлен на *рис. 2*.

← **Рис. 2.** Внешний вид под световым микроскопом некоторых железобактерий из ДО Севастопольской бухты. Масштаб 10 мкм. А) *Arthrobacter* sp.; Б) *Gallionella* sp.; В) *Leptothrix* sp.; Г) *Naumanniella* sp.

### Литература

1. Дубинина Г.А. Биология железобактерий и их геохимическая деятельность. Автореф. дисс. ... д-ра биол. наук. М.: ИНМИ, 1977. 45 с.
2. Дубинина Г.А. Механизм окисления двухвалентного железа и марганца железобактериями, развивающимися при нейтральной кислотности среды // Микробиология. 1978. Т. 47. Вып. 4. С. 591–599.
3. Горленко В.М. Экология водных микроорганизмов / В.М. Горленко, Г.А. Дубинина, С.И. Кузнецов. М.: Наука, 1977. 289 с.
4. Гусев М.В. Микробиология: Учебник. 2-е изд. / М.В. Гусев, Л.А. Минеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
5. Яхонтова Л.К. Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие // Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.
6. Ehrlich H.L. Manganese oxide reduction as a form of anaerobic respiration // Geomicrobiological Journal. 1987. V. 5. P. 423-431.
7. Schmidt F.G. New evidence of an organic contribution to manganese precipitation in iron-formation and review of sedimentary conditions in the Cuyuna north range, Minnesota / F.G. Schmidt, E.I. Robbins // Biomineralization; processes of iron and manganese / Skinner H.C.W., Fitzpatrick R.W., editors. Catena Suppl. 1992. V. 21. P. 399-419.
8. Новожилова М. И. Угледородоокисляющие микроорганизмы в морских водоемах / М.И. Новожилова, Л.Е. Попова, Ф.С. Березина, Г.В. Семенченко, Е.Ф. Величко, А.Л. Тастанов // Океанология. 1982. Т. 22. Вып. 2. С. 281-286.
9. Перфильев Б.В. Капиллярные методы изучения микроорганизмов / Б.В. Перфильев, Д.Р. Габе М.-Л.: Изд. АН СССР, 1961. 534 с.
10. Пиневиц А.В. Микробиология железа и марганца. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2005. 374 с.
11. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов / С.И. Кузнецов, Г.А. Дубинина. М.: Наука, 1989. 288 с.



Yu.L. Kovalchuk, O.P. Poltarukha, G.V. Zhdanova

## IRON-MANGANESE MICROORGANISMS IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE SEVASTOPOL BAY AND IN ADJOINING SITES OF THE SOUTHWEST CRIMEAN COAST

**D**istribution of the main groups of iron-manganese bacteria was studied in the bottom sediments of the Sevastopol bay and adjoining sites of the southwest Crimean coast. The samples of the bottom sediments were taken along the whole shoreline of the Sevastopol bay and outside it in the southwest direction of the Crimean off-shore. The samples were studied using a capillary peloscop technique. The iron-manganese bacteria were found in all samples of the bottom sediments collected in the Sevastopol bay and three samples of bottom sediments taken at the bay's outlet. There were no bacteria found in two samples taken outside the bay area. The dominant representatives of the following genera of the iron-manganous bacteria are as follows: *Arthrobacter*, *Metallogenium*, *Naumannella*, *Siderocapsa*, *Leptothrix*.

**Key words:** iron-manganese microorganisms, Crimean coastline, bottom sediments

# СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА

хлорофилла *a* и каротиноидов

оз. Светлояр И ЕГО ТРОФИЧЕСКИЙ

СТАТУС

**Рассматривается сезонная динамика хлорофилла *a* и каротиноидов на разных горизонтах водной толщи оз. Светлояр. Обнаружено два пика биомассы пигментов, приходящиеся на середину лета и начало осени. Преобладание каротиноидов над хлорофиллом *a* свидетельствует о превышении деструкции органического вещества над фотосинтезом. Оз. Светлояр по среднему содержанию хлорофилла *a* может быть оценен как водоём, находящийся на стадии перехода от мезотрофного к эвтрофному состоянию.**

## Введение

Оз. Светлояр – памятник природы федерального значения, объект культурного и религиозного значения, находящийся в Воскресенском районе Нижегородской области, в 150 км к северо-востоку от г. Нижний Новгород в бассейне р. Ветлуга, в долине её правого притока – р. Люнда. Это глубокое озеро с максимальной глубиной 33,2 м, с довольно прозрачной водой (до 5,5–6,0 м по диску Секки), площадью 12,56 га. Оз. Светлояр испытывает возрастающую с годами антропогенную нагрузку, и вопрос о его состоянии был и остаётся актуальным.

Оценкой трофического статуса озера в разные годы занимались многие исследователи. В частности, при проведении замеров первичной продукции озера в 1969 и 1971 гг. [1] установлено, что при максимальной суточной интенсивности фотосинтеза в июле и августе ( $16,1 \text{ ккал/м}^2$ ) валовая продукция за четыре месяца (май–август) составляла  $1158 \text{ ккал/м}^2$ . Согласно классификации [2] это показатели  $\alpha$ -эвтрофного озера. На основании изучения бактериопланктона в 1974 г. [3, 4] оз. Светлояр отнесено к мезотрофному типу. Сравнение структурных и функциональных характеристик зоопланктона 1972 г. и 2002–2003 гг. показало, что уровень троф-

ности водоема в начале 2000-х гг. был ниже, чем в начале 1970-х годов и сделан вывод о деэвтрофировании (реолиготрофизации) водоёма [5].

Основу численности фитопланктона в оз. Светлояр 2000–2002 гг. составляли синезеленые (представители родов *Aphanothece*, *Gomphosphaeria*, *Microcystis*) водоросли. Доминантами по биомассе, благодаря большим размерам своих клеток, являлись динофитовые (*Ceratium hirundinella* (O.F.Müll) Dujardin, виды рода *Peridinium*), которые создавали до 96 % суммарной биомассы. В качестве субдоминантов выступали зеленые, золотистые и диатомовые. Трофический статус озера в тот период был определён как переходный от олиготрофного состояния к мезотрофному [6].

В то же время, интенсивность убывания кислорода, наблюдавшаяся в те годы, свидетельствовала об эвтрофном статусе озера. Концентрация фосфора также говорит об эвтрофии или даже гиперэвтрофии [7].

В результате изучения хода продукционно-деструкционных процессов скляночным методом в 2000–2002 гг. установлено, что интенсивность первичной продукции нарастает от весны к середине лета, тогда как максимум дыхания приходится на вторую половину лета. Выявлена существенная разница в скорости и направленности процессов по горизонтам. Практически на всех горизонтах трофогенного слоя в целом за вегетационный период зарегистрировано превышение деструкции органического вещества над фотосинтезом [8].

В настоящее время в практике водного мониторинга получил широкое распространение спектрометрический метод определения пигментов водорослей, позволяющий

**В.В. Логинов\***,

кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБНУ

Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства, Нижегородская лаборатория

**Н.Г. Баянов,**

кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБНУ Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства, Нижегородская лаборатория

\* Адрес для корреспонденции: [loginovvv69@mail.ru](mailto:loginovvv69@mail.ru)

достаточно быстро получать информацию об их составе и количестве. Результаты исследований растительных пигментов в водоемах верхневолжского бассейна свидетельствуют о том, что пигментные показатели, полученные спектрофотометрическим методом, адекватно отражают основные свойства водных экосистем: пространственно-временное распределение и продуктивность водорослей, трансформацию органического вещества, эвтрофирование и эволюцию водоемов [9, 10].

Цель данной работы – изучение динамики хлорофилла *a* и каротиноидов в водной толще оз. Светлояр как во временном (сезонные изменения), так и в пространственном (разные горизонты трофогенного слоя озера) аспектах. Кроме этого, на основании сведений о концентрации хлорофилла *a*, как наиболее информативного для оценки трофического статуса показателя, мы попытались уточнить состояние озера на настоящий момент.

### Материалы и методы исследования

Пробы воды для определения хлорофилла *a* отбирались с апреля 2010 по декабрь 2011 г. Отбор производился бутылкой-батометром в наиболее глубокой части озера со следующих глубин: 0,3 м (поверхность), половина величины прозрачности по диску Секки (0,5 S), одинарная прозрачность (1 S), удвоенная (2 S) и утроенная прозрачность (3 S). Периодически в летний период отбирались пробы воды в прибрежье озера.

Для концентрирования клеток использовали мембранные фильтры с размерами пор 1–3 мкм типа МФАС-М-1 ЗАО НТЦ «Влади-

**Т.В. Кривдина,**  
научный сотрудник,  
ФГБНУ  
Государственный  
научно-исследова-  
тельский институт  
озерного и речного  
рыбного хозяйства,  
Нижегородская  
лаборатория

пор». Фильтры растворяли 90 %-ным раствором ацетона из расчета 10 мл на одну пробу. Определение хлорофилла проводили спектрофотометрическим методом [11] на спектрофотометре СФ–2000. Концентрации хлорофилла *a* и каротиноидов рассчитывали по соответствующим формулам [12]. В кювету сравнения наливали 90 %-ный раствор ацетона и измеряли оптические плотности экстракта D на длинах волн 430, 480, 630, 645, 663, 750 нм (без поправки на мутность экстракта). После этого подкисляли экстракт в кювете 2–3 каплями 0.5 %-ной HCl и измеряли оптические плотности на длинах волн 750 и 663 нм.

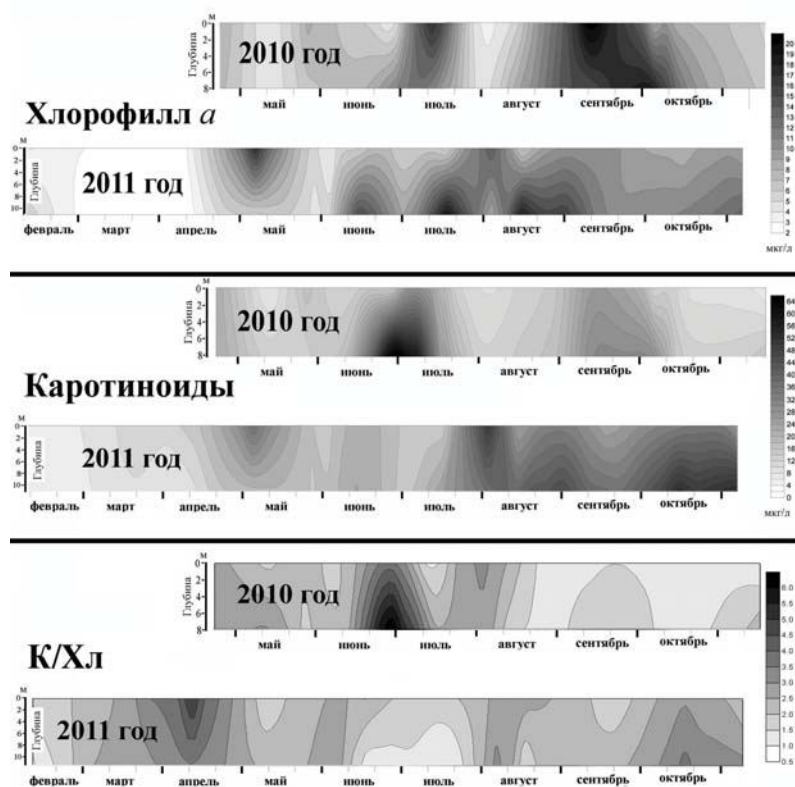
### Результаты и их обсуждение

Динамика изменения прозрачности в 2010–2011 гг. представлена в *табл. 1*. Как видно, первый год исследований прозрачность изменялась от 1,8 до 4,0 м, второй – от 2,0 до 4,2 м. Средние показатели составляли 2,8 и 3,1 м, соответственно. Максимальные значения в первый год наблюдений пришлось на середину мая, начало июля и середину ноября. Минимумы – на вторую декаду июля и начало сентября. Во второй год наблюдений наибольшей прозрачностью отличались воды в период с конца августа по октябрь, первую половину вегетационного сезона прозрачность была невысокой (2,0–3,5 м).

#### Хлорофилл

Значительные концентрации фитопланктонного хлорофилла *a* (**Хл а**) (свыше 8 мкг/л) в весенний период регистрируются сразу после схода снежного покрова. В конце апреля поверхностные воды оз. Светлояр прогре-





**Рис. 1.** Динамика изменения концентрации хлорофилла а, каротиноидов и их соотношения (К/Хл) в оз. Светлояр.

ваются до 8–10 °С и налицо температурное расслоение, знаменующее собой начало гидрологического лета [7]. Наблюдения этого периода 2010 г. выявили содержание Хл а в размере 8,16 мг/л в самом поверхностном горизонте. В середине мая концентрации пигмента были ниже, составляя 3–5 мг/л, с относительно равномерным распределением по горизонтам водной толщи (рис. 1). К концу месяца имел место незначительный рост содержания Хл а, с максимумом 8,96 мг/л в поверхностном горизонте. В июне концентрация пигмента в водной толще открытой части озера держалась вблизи 7–8 мг/л, в то время как у берега была заметно выше – до 25,85 мг/л. С начала июля наблюдалась заметная разница в концентрации хлорофилла между горизонтами водной толщи. Если ближе к поверхности до двухметровой глубины она составляла 3–4 мг/л, то на глубинах от 4 до 8 метров – 10–12 мг/л. К середине июля произошел общий рост концентрации Хл а до 16–17 мг/л, лишь на глубине прозрачности (1 м) она была ниже – 11,39 мг/л. Во второй половине этого месяца увеличение концентрации хлорофилла продолжалось, на глубинах 0,5 S и 1 S она достигла 19,2–19,3 мг/л, в поверхностных водах – 16,8 мг/л. Лишь на глубинах удвоенной прозрачности (4 м) несколько ниже – 10,7 мг/л.

С началом августа 2010 г. произошло резкое падение концентрации хлорофилла (рис. 1). На большинстве наблюдаемых горизонтов она упала до 1–4 мг/л, лишь на глубине 0,5 S (1,5 м) чуть превышала 7,1 мг/л. После этого вновь наблюдался рост. В середине августа концентрация достигла 5–8 мг/л (лишь на двухметровой глубине – 3,5 мг/л).

В первых числах сентября 2010 г. концентрация составляла 10–11 мг/л на горизонтах 0,5 S, 1 S и 15 мг/л у поверхности и на глубине удвоенной прозрачности. Заметим, что в это время такое же содержание хлорофилла а и в прибрежье озера – около 11 мг/л.

В середине сентября наблюдалась вспышка численности водорослей фитопланктона, концентрация Хл а достигала 20–24 мг/л на большинстве горизонтов. На этом уровне на глубинах 2,5–5 м она сохранялась и в первых числах октября. В верхнем полуметровом слое наблюдалось заметное падение содержания хлорофилла до 8–10 мг/л.

В конце октября – начале ноября на озере наступает гидрологическая осень, когда вся водная масса охлаждается до 6–8 °С. Этот сезон на оз. Светлояр длится около месяца и заканчивается установлением обратной температурной стратификации, что, как правило, совпадает с образованием устойчивого ледового покрова и началом гидрологической зимы.

Постепенно в течение осени содержание Хл а снижается, и распределение пигментов по горизонтам становится более равномерным, с концентрацией в середине октября 8–11 мг/л, а в конце этого месяца и в середине ноября – 6–8 мг/л.

В феврале 2011 г. концентрация хлорофилла в водах оз. Светлояр составляла в среднем 2–3 мг/л, не изменяясь до первой декады апреля, то есть до периода начала паводковых явлений.

Гидрологическая весна на оз. Светлояр начинается между 10 и 20 апреля с разрушения зимней стратификации [7]. Полное освобождение озера ото льда в 2011 г. произошло 2 мая. К этому сроку концентрация зелёных пигментов в его водах существенно возросла, дойдя до 18,4 мг/л в поверхностном горизонте с минимумом (6,6 мг/л) на глубине 6 м.

Весенняя вспышка водорослей к началу июня сменилась существенным спадом, когда концентрация Хл а на всех горизонтах составляла 4–5 мг/л. В середине июня вновь наметился подъем (рис. 1), особенно на нижних горизонтах (глубже 4 м), доходя до 16,8 мг/л на восьмиметровой глубине. На этой глубине повышенные концентрации хлорофилла сохранялись вплоть до середи-

ны июля, достигая 19,8 мкг/л. В вышележащих слоях воды содержание *Хл а* заметно ниже – 5–7 мкг/л.

С началом августа произошёл «переворот» в распределении зеленых пигментов, обусловленный, вероятнее всего, началом осеннего перемешивания вод. Наибольшие концентрации стали характерны для верхних водных слоёв. У поверхности и на глубине 4 м они доходили до 16 мкг/л, на глубинах 6–8 м – до 7,9 мкг/л. Но в середине месяца вновь наибольшая плотность *Хл а* была на нижних горизонтах, доходя до 25 мкг/л на глубине 10 м. В конце месяца имело место равномерное распределение пигментов с максимумом (16,4 мкг/л) на 11-ти метровом горизонте. Средняя по горизонтам концентрация хлорофилла по всем горизонтам на протяжении августа не менялась, составляя около 12 мкг/л.

В середине сентября, видимо, из-за продолжающегося осеннего перемешивания верхних слоёв озера наблюдается относительная однородность в распределении *Хл а* при концентрации 7–14 мкг/л. До первых чисел ноября концентрация пигмента остаётся довольно высокой – 10–12 мкг/л.

#### Каротиноиды

В последней декаде апреля 2010 г. концентрация каротиноидов была довольно велика и составляла 21,7 мкг/л, после чего произошло её двукратное снижение, и к середине мая содержание желтых пигментов упало до 10 мкг/л. К концу месяца вновь наметился рост – среднее значение достигло 16,2 мкг/л, на горизонте 3,2 м доходя до 21,1 мкг/л.

Во второй декаде июня в нижних горизонтах концентрации пигмента находились в диапазоне 13–20 мкг/л, лишь у поверхности чуть ниже – 9,8 мкг/л. В конце этого месяца начался рост, особенно активный на нижнем (из наблюдаемых) горизонте – 8 м. В прибрежных водах озера в июне содержание

каротиноидов достигло рекордной величины 76,8 мкг/л.

Начавшееся в конце июня интенсивное размножение водорослей привело к пику концентрации каротиноидов в середине июля, когда среднее её значение по всем горизонтам было 40 мкг/л, а у поверхности – до 68 мкг/л. Это сочеталось с резким падением прозрачности воды в озере (табл. 1). Плотность желтых пигментов на уровне 25 мкг/л сохранялась весь июль на глубинах 0–2 м, понижаясь в нижних слоях (13,1 мкг/л на глубине 4 м).

С началом августа концентрация пигментов снизилась и на большинстве из наблюдаемых горизонтов она составила 7–10 мкг/л, лишь на полтораметровой глубине – 19 мкг/л. В середине месяца начавшееся перемешивание светлоярских вод привело к равномерному распределению каротиноидов на уровне 11–14 мкг/л.

В первых числах сентября наметился осенний рост концентрации каротиноидов, приведший к тому, что в середине этого месяца она достигла 29,2 мкг/л в среднем по горизонтам при относительно равномерном распределении. В первых числах октября высокие концентрации на уровне предыдущего месяца сохранялись на нижних горизонтах (2,5–5,0 м), но в дальнейшем имело место двукратное сокращение содержания каротиноидов при относительно равномерном их распределении по наблюдаемым слоям воды. Близкие между разными горизонтами величины – около 10 мкг/л сохранялись до середины ноября 2010 г.

В феврале 2011 г. концентрация желтых пигментов оз. Светлояр составила 4,2–4,7 мкг/л от поверхности до глубины 5 м. В марте произошел небольшой рост до 6–7 мкг/л, к концу месяца более заметный – до 9–10 мкг/л. Эта концентрация сохранялась в апреле.

В мае после освобождения озера ото льда наблюдался существенный подъем содержания каротиноидов до 20–27 мкг/л в верхнем

#### Таблица 1

Изменение прозрачности (Т) воды оз. Светлояр в 2010–2011 гг.

2010 г.													
Месяц	май		июнь	июль			август		сентябрь	октябрь			ноябрь
Дата	16,05	31,05	15,06	1,07	13,07	17,07	2,08	16,08	2,09	5,10	14,10	29,10	16,11
Т, м	4,0	3,2	3,1	4,0	2,0	2,0	3,0	2,0	1,8	2,5	2,5	2,5	3,5
2011 г.													
Месяц	май	июнь		июль		август		сентябрь	октябрь			ноябрь	
Дата	6,05	1,06	13,06	1,07	15,07	2,08	30,08	14,09	10,10			2,11	
Т, м	2,0	3,2	2,0	2,0	3,5	2,0	4,0	4,2	4,0			3,8	



двухметровом слое и 15–17 мкг/л на глубинах 4–6 м. Этот подъём обозначил собой весеннюю вспышку фитопланктона. В течение первых двух летних месяцев концентрация каротиноидов сохранялась на более низком, чем в мае, уровне, с небольшим ростом показателей (до 17 мкг/л) в средних числах июня.

Существенный подъём концентрации желтых пигментов произошел в 2011 г. в самом начале августа. У поверхности (0,3 м) она достигла 45,7 мкг/л, ниже, на глубинах до 10 м – на уровне 22–27 мкг/л. В средних числах августа высокое содержание каротиноидов (46,4 мкг/л) имело место на глубине 10 м, верхние 3 м водной толщи содержали каротиноиды в количестве 16–18 мкг/л, а промежуточные слои – 26–27 мкг/л. В конце августа средняя концентрация оставалась на том же уровне 25–26 мкг/л, но распределение пигмента по горизонтам было более равномерным.

Несмотря на понижение температур, в октябре и в начале ноября 2011 г. концентрация каротиноидов в водах оз. Светлояр оставалась на высоком уровне и даже возросла до 40–42 мкг/л в нижних слоях.

#### Динамика индекса К/Хл

Соотношение концентраций каротиноидов и хлорофилла *a* представлено на рис. 1. Большой разброс показателя свидетельствует о значительной разнородности фитопланктона озера. Выявлено 145 видов, разновидностей и форм фитопланктонных водорослей, относящихся к 11 классам, 19 порядкам, 42 семействам, 74 родам из 7 отделов [6]. Известно, что среди водорослей фитопланк-

Таблица 2

Средние за 2010–2011 гг. значения пигментных показателей фитопланктона на разных горизонтах оз. Светлояр

Показатели	Хлорофилл <i>a</i> , мг/м <sup>3</sup>				
	Поверх.	0,5 S	1 S	2 S	3S
Среднее	7,82	8,71	9,27	9,33	13,94
Ошибка средней	0,88	0,92	1,08	0,88	2,15
Максимум	20,05	24,17	24,29	18,82	24,97
Минимум	1,86	2,17	0,98	1,20	7,11
ИТС*	57,86	58,80	59,34	59,40	62,89
	Каротиноиды, мг/м <sup>3</sup>				
Среднее	16,41	16,37	17,19	16,49	30,84
Ошибка средней	2,14	1,46	1,73	1,56	4,81
Максимум	59,36	32,40	35,60	40,80	46,40
Минимум	4,20	6,80	4,20	4,70	10,20

\* Индекс трофического состояния [15]

Таблица 3

Многолетняя динамика прозрачности (Т) вод оз. Светлояр

Годы	1971	1974	1999	2000	2001	2002	2003	2010	2011
T <sub>med</sub> , м	4,9	4,1	4,8	4,4	4,6	4,9	4,3	2,5	3,8
T <sub>min</sub> , м	2,8	3,0	4,5	3,2	2,5	2,7	3,0	1,8	2,0
T <sub>max</sub> , м	5,8	5,8	5,0	5,9	6,0	6,0	5,9	4,0	4,2

тона наибольшие количества хлорофилла и каротиноидных пигментов у синезелёных, значительно меньше пигментов содержат диатомовые и другие группы [13]. Визуально определяемое «цветение» воды в оз. Светлояр обнаруживалось в 2010 г., 2011 г. – менее напряженный в этом отношении.

Среднее соотношение между каротиноидами и *Хл а* за 2010 г. составило 2,1, за 2011 г. – 2,3. Разброс показателей – от 0,9 до 7,8 в первый год наблюдений и от 0,7 до 5,4 – во второй год наблюдений (рис. 1, табл. 2). Наиболее критическое отношение каротиноидов к хлорофиллу отмечалось на нижних из наблюдаемых горизонтах в конце июня – начале июля 2010 г., в тот период и на тех же глубинах водной массы, что и наибольшая концентрация желтых пигментов. На наш взгляд это свидетельство отмирания растительных клеток фитопланктона и начала их разложения. Как известно, старение растительных клеток приводит к увеличению соотношения каротиноиды/хлорофилл. Высокая активность метаболизма водорослей обычно характеризуется снижением этого соотношения [14]. Летние 2011 г. подъемы в содержании хлорофилла *a* не сопровождались чересчур высоким превышением каротиноидов над *Хл а*, что говорит о накоплении (присутствии) большого количества хлорофилла в клетках водорослей в тот период.

На основании концентрации *Хл а* произведена оценка трофического состояния вод оз. Светлояр по индексу трофического состояния [15]. Значения индекса находятся в пределах 58–63, т.е. на границе показателей мезотрофных и эвтрофных вод (табл. 2).

В сравнении с наблюдениями второй половины XX века и начала 2000-х годов в настоящий момент можно отметить повышение трофического статуса оз. Светлояр, сопровождающееся снижением прозрачности вод (табл. 3), и, по-видимому, ростом концентрации хлорофилла и других пигментов фитопланктона. Согласно глубине видимости диска Секки оз. Светлояр определён как мезотрофный водоём.

В динамике концентрации пигментов фитопланктона всех горизонтов эвфотического

слоя водной толщи хорошо видно два максимума – в июле и сентябре. Отмечена тенденция повышения концентрации *Хл а* от поверхности к нижним горизонтам трофогенного слоя (табл. 2), что может быть вызвано тем, что водоросли фитопланктона наиболее подходящие условия находят на умеренно освещенных горизонтах водной толщи. Заметим, что и в черноморском планктоне [13] наибольшие концентрации пигментов характерны для глубин порядка 10–20 м, за исключением начальных периодов вегетации водорослей, когда максимумы наблюдаются в приповерхностных слоях воды (25–45 см). Согласно [10] содержание *Хл а* в планктоне следует рассматривать как самостоятельный экологический показатель, отражающий скорее продукционные возможности фитопланктона, чем реализованную биомассу водорослей. Это в определённой мере объясняет несовпадение нашей оценки трофического статуса озера с оценкой [6], выполненной на основании уровня развития и структурных показателей фитопланктона.

## Заключение

**В** ходе сезонного развития фитопланктона оз. Светлояр имеют место два пика концентрации хлорофилла *а* и каротиноидов, приходящиеся на середину лета и начало осени.

На основании среднего содержания хлорофилла *а* и его сезонной динамики оз. Светлояр может быть оценено как водоём, находящийся на стадии перехода от мезотрофии к эвтрофии.

## Ключевые слова:

Озеро Светлояр,  
трофический статус,  
хлорофилл *а*,  
каротиноиды,  
сезоны

Преобладание каротиноидов над хлорофиллом *а*, наблюдающееся на всех горизонтах трофогенного слоя водной толщи и практически весь вегетационный период, свидетельствует о превышении процессов деструкции органического вещества над его синтезом.

*Авторы благодарят сотрудника Природного парка «Воскресенское Поветлужье» Павла Николаевича Ананьева за своевременный отбор проб и их оперативную доставку в лабораторию.*

## Литература

1. Петрова М.А. Продукция планктонных ракообразных двух вторично-олиготрофных озер / М.А. Петрова., Т.С. Елагина., В.К. Спиридонов, Т.А. Филаткина // Гидробиол. журн. 1975. Т. 11. Вып. 1. С. 82–85.
2. Китаев С.П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 395 с.
3. Горленко В.М. Экология водных микроорганизмов / В.М. Горленко, Г.А. Дубинина, С.И. Кузнецов. М.: Наука, 1977. 288 с.
4. Вайнштейн М.Б. Распространение тионовых бактерий в озерах // Микробиологические и химические процессы в озерах. М.: Наука, 1979. С. 115–128.
5. Кузнецова М.А. Тенденции в изменениях структурных и функциональных характеристик зоопланктонного сообщества оз. Светлояр за тридцатилетний период (1972–2002 гг.) / М.А. Кузнецова, Н.Г. Баянов, Л.В. Баженова // Вестник Мордовского универ-



ситета. Серия «Биол. науки», 2010. № 1. С. 180–184.

6. Воденеева Е.Л. Фитопланктон озера Светлояр // Водные экосистемы: трофические уровни и проблемы поддержания биоразнообразия. Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Водные и наземные экосистемы: проблемы и перспективы исследований». Вологда: ВГПУ, 2008. С. 26–27.

7. Баянов Н.Г. Гидрохимические показатели оз. Светлояр и их межсезонная динамика // Известия РГО. 2008. Вып. 2. С. 12–25.

8. Баянов Н.Г. Фитопланктон и продукционно-деструкционные процессы в озере Светлояр / Н.Г. Баянов, И.С. Макеев, Е.Л. Воденеева // Вестник Мордовского университета. Серия «Биол. науки». 2009. № 1. С. 218–229.

9. Сигарева Л.Е. Обзор исследований по растительным пигментам в водоемах верхневолжского бассейна // Состояние и проблемы продукционной гидробиологии. Сборник научных работ Международной конференции «Водная экология на заре XXI века», посвященной столетию со дня рождения Г.Г. Винберга. С.-Петербург, ЗИН, 2006. С. 47–59.

10. Сиделев С.И., Бабаназарова О.В. Анализ связей пигментных и структурных характе-

ристик фитопланктона высокоэвтрофного озера // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. Т. 1, № 2. 2008. С. 162–177.

11. ГОСТ 17.1.04.02.90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла «а». М.: Изд-во стандартов. 1990. 15 с.

12. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. Под ред. В.А. Абакумова. С.-Петербург: Гидрометеоиздат. 1992. 320 с.

13. Анцупова Л.В. Динамика пигментов планктона северо-западной части Черного моря. Автореферат дисс..... канд. биол. наук. Днепропетровск, 1973. 10 с.

14. Баллестер А. Физиологический круговорот различных пигментов фитопланктона и экологическое значение состава пигментов // Второй Межд. Океанографический конгресс. Тез. докл. М., Наука, 1966. С. 14.

15. Бульон В.В. Первичная продукция планктона и классификация озёр // Продукционно-гидробиологические исследования водных экосистем. Тр. ЗИН. Вып. 165, Л., Наука, 1987. С. 45–51.



V.V. Loginov, N.G. Bayanov, T.V. Krivdina

## SEASONALITY IN CHLOROPHYLL A AND CAROTINOID DYNAMICS IN SVETLOYAR LAKE AND ITS TROPHIC STATUS

Seasonal dynamics was examined for chlorophyll a and carotenoids for various water depths in the Svetloyar Lake. There were two peaks of pigment biomass discovered corresponding to the middle of the summer and the autumn onset. Carotenoids dominating chlorophyll a indicate that the process of organic matter destruction develops at a higher rate than photosynthesis. On the average content of chlorophyll a the Svetloyar Lake can be classified as a water body that is currently in transit from the mesotrophic to the eutrophic state.

**Key words:** Lake Svetloyar, trophic status, chlorophyll a, carotenoids, seasonality

# СТРУКТУРА И ТОКСИЧНОСТЬ ЦИАНОБАКТЕРИЙ В РЕКРЕАЦИОННЫХ ЗОНАХ ВОДОЕМОВ КАЗАНСКОГО РЕГИОНА

**Приводятся данные по видовому составу и структурным показателям фитопланктона в рекреационных зонах водоемов Казанского региона. Применение иммуноферментного анализа для идентификации цианотоксинов позволило определить их содержание на уровне 0,25–5,72 мкг/л. Определен ориентировочный показатель численности синезеленых водорослей на уровне 21 млн. кл/л, выше которого наблюдается превышение нормативов содержания цианотоксинов в воде, рекомендованных ВОЗ.**

## Введение

Одним из самых неблагоприятных последствий эвтрофикации водоемов является массовое развитие синезеленых водорослей или цианобактерий. Это явление само по себе является мощным стрессором для водных экосистем и создает множество проблем при рекреационном, хозяйственном и питьевом использовании водоемов. Кроме того, синезеленые водоросли способны синтезировать токсические вещества – цианотоксины. Не менее 50 % случаев «цветения» воды вызвано их массовым развитием [1]. На сегодняшний день накопилось большое количество фактических материалов о токсическом действии цианобактерий на млекопитающих и человека [2-5].

Проблема массового развития токсичных синезеленых водорослей в водоемах питьевого и рекреационного назначения с точки зрения опасности для здоровья населения отнесена Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) к одной из приоритетных [1]. В большинстве развитых стран установлены ПДК для наиболее распространенных цианотоксинов, определена программа мониторинга токсичного цветения и комплекс мероприятий по предупреждению

неблагоприятного воздействия цианотоксинов на здоровье населения [5-7]. В нашей стране до сих пор отсутствуют стандарты безопасного для здоровья человека содержания цианотоксинов в воде. Работы, связанные с изучением токсикологического аспекта массового развития синезеленых водорослей, включающие определение содержания цианотоксинов в воде, в нашей стране на сегодняшний день малочисленны. Недооценка токсических последствий «цветения» водоемов не позволяет защитить население при использовании воды в питьевых и рекреационных целях [2, 8].

Присутствие цианотоксинов в воде можно выявить различными способами, как косвенными, например, при помощи микроскопирования проб воды и идентификации в них представителей цианобактерий, так и прямыми аналитическими методами качественного и количественного анализа. К числу последних относятся методы, основанные на ингибировании протеин фосфатаз, ПЦР-диагностике, хроматографии, иммуноферментном анализе (ИФА) [9]. ИФА имеет ряд важных преимуществ, таких как экспрессность, высокая специфичность реакции, возможность обнаружения в нанодиапазоне концентраций, что позволяет его широкое использование для скрининга цианотоксинов в поверхностных водоемах питьевого и рекреационного назначения.

Цель данной работы – определить структуру фитопланктона в период массового «цветения» воды и суммарное содержание цианотоксинов в рекреационных зонах Казанского региона.

## Н.Ю. Степанова\*,

профессор кафедры прикладной экологии Института экологии и географии, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет; профессор кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВПО, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева

\* Адрес для корреспонденции: step090660@yandex.ru

## Материалы и методы исследования

Исследование содержания цианотоксинов проводилось в пробах воды, отобранных в течение августа 2011 г., в период массового развития планктонных водорослей на 4 водных объектах в рекреационных зонах и в районе водозабора г. Казань (табл. 1): Ст. 1 – н.п. Нижний Услон (пляж); Ст. 2 – н.п. Нижний Услон (залив); Ст. 3 – район водозабора г. Казань; Ст. 4 – устье р. Кама (у р.ц. Лаишево), Ст. 5 – р. Меша (средняя часть), Ст. 6 – оз. Нижний Кабан (в центральной части г. Казань).

Пробы воды отбирались на открытых прибрежных мелководьях с глубин 0,5; 1,0 и 1,5 м. Отбор и камеральную обработку проб фитопланктона осуществляли согласно общепринятым методам [10, 11].

Методом непрямого иммуносорбентного анализа определяли концентрацию внутриклеточного микроцистина в пробах воды. Содержание микроцистина в воде определяли с помощью непрямого иммуносорбентного анализа (ELISA) с использованием стандартного набора для определения микроцистина (Microcystin plate kit, Beacon) с регистрацией на иммуноферментом анализаторе УНИПЛАН (АИФР-01).

## Результаты и их обсуждение

### Характеристика фитопланктона

Анализируя состав доминирующих видов и степень вегетации фитопланктона в исследованных водоемах можно отметить, что станции отбора проб характеризовались разным составом и обилием планктонных водорослей (табл. 2).

### Таблица 1

Места отбора проб воды

№ станции	Наименование водоема	Населенный пункт, координаты места отбора	Цель водопользования
1	Куйбышевское водохранилище	Нижний Услон (пляж) 55.701444 с.ш.48.977517 в.д.	Рыбохозяйственная, хозяйственно-бытовая
2	Куйбышевское водохранилище	Нижний Услон (залив) 55.70348 с.ш., 48.977517 в.д.	Рыбохозяйственная, хозяйственно-бытовая
3	Куйбышевское водохранилище	Ст. Лагерная, р-н водозабора г. Казани 55.792671 с.ш., 48.956719 в.д.	Питьевая, рыбохозяйственная, хозяйственно-бытовая
4	Куйбышевское водохранилище, устье р. Кама	Р. ц. Лаишево 55.402505 с.ш., 49.543364 в.д.	Рыбохозяйственная, хозяйственно-бытовая
5	Р. Меша	Н. п. Толкияз 55.761347 с.ш., 50.061722 в.д.	Рыбохозяйственная, хозяйственно-бытовая
6	Оз. Нижний Кабан	Г. Казань 55.776705 с.ш., 49.123815 в.д.	Хозяйственно-бытовая

**Л.Ю. Халиуллина**,  
кандидат биологических наук, ассистент кафедры ботаники, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

**О.В. Никитин**,  
ассистент кафедры прикладной экологии и географии, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет

**В.З. Латыпова**,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и географии, ФГАОУ ВПО Казанский федеральный (Приволжский) университет

В составе фитопланктона Ст. 1 было выявлено 11 видов водорослей, относящихся к 3 отделам. Из них 18 % относятся к синезеленым, 46 % – диатомовым и 36 % – зеленым. Общая численность и биомасса водорослей на данном участке составляли 6,36 млн. кл/л и 4,02 мг/л. Диатомовые водоросли составляли 32 % от общей численности и 71 % от общей биомассы, синезеленые – 36 % и 5 %, соответственно (рис. 1, 2). Зеленые водоросли образовывали 32 % от общей численности и 23 % от общей биомассы. Доминирующий комплекс водорослей образован видами синезеленых *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs., *Microcystis aeruginosa* Kutz., диатомовыми *Aulacoseira italica* (Ehr.) Kiitz., *Melosira varians* Ag., *Nitzschia palea* (Kiitz.) W. Sm., *Navicula* sp. Зеленые водоросли представлены хлорококковыми *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb., *Kirchneriella lunaris* (Kirhn.) Moeb., *Chodatella longiseta* Lemm. и вольвоксовыми водорослями рода *Chlamydomonas*.

Средняя численность видов синезеленых водорослей, типичных возбудителей «цветения» воды в Куйбышевском водохранилище, *Aphanizomenon flos-aquae* и *Microcystis aeruginosa* составляла 0,87 и 1,45 млн. кл/л, соответственно.

Индекс сапробности по биомассе фитопланктонных водорослей исследованного участка равнялся 1,60. Показатели трофического статуса по состоянию фитопланктона были оценены индексом трофности Милиуса [12, 13] по биомассе водорослей, которая на исследованном участке составила 58,91. Полученные количественные характеристики фитопланктона не очень высокие и свидетельствуют о том, что в целом состояние водной экосистемы на этом участке на момент проведения

исследований было удовлетворительное и соответствовало  $\beta$ -мезосапробному типу и мезотрофной зоне загрязнения.

В фитопланктоне Ст. 2 было обнаружено 10 видов водорослей, относящихся к 3 отделам. Из них 30 % относятся к синезеленым, 60 % – диатомовым и 10 % – зеленым водорослям (табл. 2). Общая численность и биомасса водорослей на данном участке на 99-100 % состояла из цианобактерий и составляла 5500,08 млн. кл/л и 628,41 мг/л (рис. 1, 2). На этом участке водохранилища наблюдалось чрезвычайно сильное «цветение» воды, которое было вызвано массовым развитием *Microcystis aeruginosa* (5428,56 млн. кл/л), *Anabaena flos-aquae* Вreb. (51,43 млн. кл/л), *Aphanizomenon flos-aquae* (7,14 млн. кл/л). Индекс сапробности исследованного участка равнялся 1,75, что соответствует мезосапробному типу водоема. Показатели трофического статуса по состоянию фитопланктона превышали 100, что указывает на гиперэвтрофную зону загрязнения.

В составе фитопланктона Ст. 3 в районе водозабора г. Казань было выявлено 17 видов водорослей, относящихся к 4 отделам. Из них 18 % относятся к синезеленым, 12 % – эвгленовым, 41 % – диатомовым и 29 % – зеленым водорослям (табл. 2). Общая численность и биомасса водорослей на данном участке (рис. 1, 2) составили 19,63 млн. кл/л и 10,64 мг/л. Диатомовые водоросли составили 18 % от общей численности и 50 % от общей биомассы, синезеленые – 66 % и 6 %, соответственно. Зеленые водоросли образовывали 14 % от общей численности и 27 % от общей биомассы. Численность эвгленовых водорослей невысокая (2 % от общей численности 17 % общей биомассы).

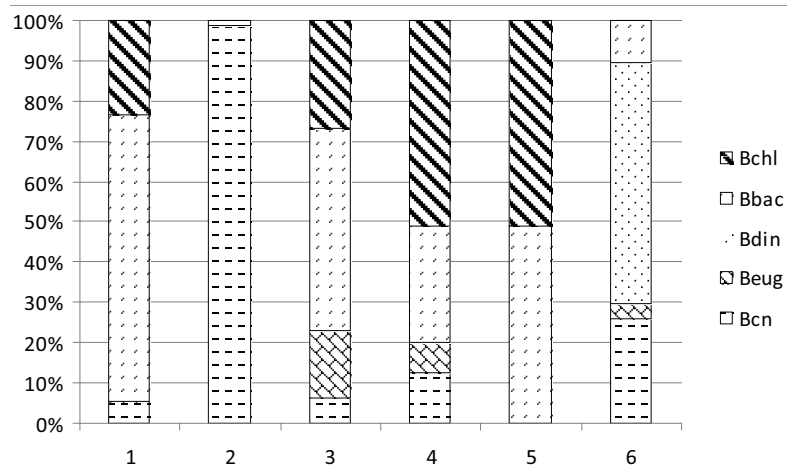
Доминирующий комплекс водорослей образован видами синезеленых *Aphanizomenon flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*, диатомовыми *Aulacoseira islandica* o.Mill., *Aulacoseira italica*, *Nitzschia palea*, *Stephanodiscus hantzschii* Grun. Зеленые водоросли представлены хлорококковыми *Scenedesmus quadricauda*, *Monoraphidium arcuatum* (Korsch.) Hind. и вольвоксовыми водорослями рода *Chlamydomonas* и *Phacotus lenticularis*

**Рис. 2.** Численность фитопланктона по станциям наблюдения: 1 – н.п. Нижний Услон (пляж); 2 – н.п. Нижний Услон (залив); 3 – район водозабора г. Казань; 4 – р. Кама (у г. Лаишево); 5 – р. Меша (среднее течение); 6 – оз. Нижний Кабан (в центральной части г. Казань); N – численность водорослей: bac – диатомовых, chl – зеленых, sp – синезеленых, eug – эвгленовых, din – динофитовых. →

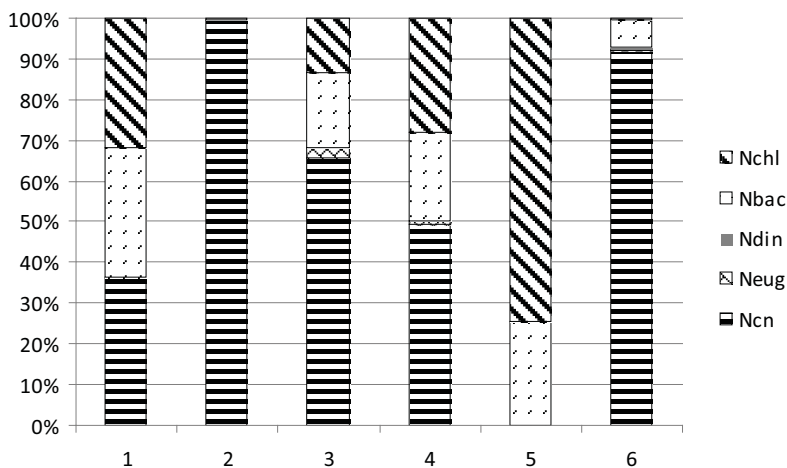
**Таблица 2**

Количество таксонов в отдельных группах фитопланктона по станциям наблюдения: 1- н.п. Нижний Услон (пляж); 2 – н.п. Нижний Услон (залив); 3 – район водозабора г. Казань; 4 – р. Кама (у г. Лаишево); 5 – р. Меша (среднее течение); 6 – оз. Нижний Кабан (в центральной части г. Казань).

	Ст. 1	Ст. 2	Ст. 3	Ст. 4	Ст. 5	Ст. 6
Синезеленые	2	3	3	6	0	2
Эвгленовые	0	0	2	3	0	2
Динофитовые	0	0	0	0	0	1
Диатомовые	5	6	7	2	4	2
Желтозеленые	0	0	0	0	0	0
Криптофитовые	0	0	0	0	0	0
Золотистые	0	0	0	0	0	0
Зеленые	4	1	5	9	4	1
Всего	11	10	17	20	8	8



**Рис. 1.** Биомасса фитопланктона по станциям наблюдения: 1 – н.п. Нижний Услон (пляж); 2 – н.п. Нижний Услон (залив); 3 – район водозабора г. Казань; 4 – р. Кама (у г. Лаишево); 5 – р. Меша (среднее течение); 6 – оз. Нижний Кабан (в центральной части г. Казань); B – биомасса водорослей: bac – диатомовых, chl – зеленых, sp – синезеленых, eug – эвгленовых, din – динофитовых.



(Ehr.) Stein. Из эвгленовых водорослей преобладали *Trachelomonas planctonica* Swir.

Средняя численность видов цианобактерий *Aphanizomenon flos-aquae* и *Microcystis aeruginosa* не превышала 2,22 и 1,78 млн. кл/л. Индексы сапробности характеризовали принадлежность вод исследованного участка к  $\beta$ -мезосапробной зоне и в среднем равнялись 1,64. Показатели трофического статуса составили 68,72 и соответствовали эвтрофной зоне загрязнения.

В фитопланктоне Ст. 4 (р. Кама у р.д. Лаишево) выявлено 20 видов водорослей, относящихся к 4 отделам (табл. 2). Из них 30 % относятся к синезеленым, 15 % – эвгленовым, 10 % – диатомовым и 45 % – зеленым водорослям. Общая численность и биомасса водорослей на данном участке составили 59,57 млн. кл/л и 23,57 мг/л. Диатомовые водоросли образовывали 21 % от общей численности и 29 % от общей биомассы, синезеленые – 49 % и 12 %, соответственно (рис. 1, 2). Зеленые водоросли образовывали 28 % от общей численности и 51 % от общей биомассы. Эвгленовые водоросли немногочисленны (1 % от общей численности 8 % общей биомассы). Доминирующий комплекс водорослей образован видами синезеленых *Anabaena scheremetievi* Elenc., *An. flos-aquae*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*, *Gomphosphaeria lacustris* Chod., диатомовыми *Aulacoseira islandica*, *A. italica*, *Navicula* sp. Зеленые водоросли представлены хлорококковыми *Dictyosphaerium pulchellum* Wood., *Scenedesmus quadricauda*, *Scenedesmus acuminatus* (Lagerh.) Chod., *Monoraphidium arcuatum*, *Pediastrum duplex* Meyen. и вольвоксовыми водорослями *Phacotus lenticularis*, *Pandorina morum* (Mill.) Vory. Из эвгленовых водорослей преобладают *Trachelomonas planctonica*, *Euglena viridis* Ehr., *Trachelomonas intermedia* Dang.

На этом участке из цианобактерий наиболее многочисленны виды рода *Anabaena* (6,91-

**Ключевые слова:**

синезеленые  
водоросли,  
цианотоксины,  
иммуноферментный  
анализ

17,27 млн. кл/л), численность видов *Aphanizomenon flos-aquae* и *Microcystis aeruginosa* не превысила 0,06 млн. кл/л.

Индексы сапробности показали  $\beta$ -мезосапробную зону и равнялись 1,75. Показатели трофического статуса составили 76,74 и соответствовали эвтрофной зоне загрязнения.

В составе фитопланктона Ст. 5 (р. Меша) было выявлено 8 видов водорослей (табл. 2), относящихся к диатомовым и зеленым (по 4 вида). Общая численность и биомасса водорослей на данном участке составили 5,07 млн. кл/л и 17,46 мг/л. Диатомовые водоросли составили 25 % от общей численности и 49 % от общей биомассы, зеленые – 75 % и 51 %, соответственно (рис. 1, 2). Доминирующий комплекс водорослей образован видами диатомовых *Melosira varians*, *Cocconeis placentula* Ehr., *Navicula* sp. Зеленые водоросли представлены хлорококковыми *Scenedesmus quadricauda* и вольвоксовыми водорослями рода *Chlamydomonas*, *Phacotus lenticularis*, *Pandorina morum*. Цианобактерии в момент данных исследований в этих пробах не обнаружены.

Индекс сапробности исследованного участка равнялся 1,84, показатели трофического статуса по состоянию фитопланктона составили 73,71, что соответствует  $\beta$ -мезосапробному типу и мезотрофной зоне загрязнения.

В составе фитопланктона Ст. 6 (оз. Нижний Кабан в центральной части г. Казань) также было выявлено 8 видов водорослей, относящихся к 5 отделам (табл. 2). 25 % видов относятся к синезеленым, 25 % – эвгленовым, 25 % – диатомовым, 12 % – динофитовым и 13 % – зеленым водорослям. Общая численность и биомасса водорослей в озере равнялись 215,92 млн. кл/л и 54,59 мг/л. Диатомовые водоросли составили 7 % от общей численности и 10 % от общей биомассы, синезеленые – 92 % и 26 %, соответственно. Крупноразмерные динофитовые водоросли *Ceratium hirundinella* (O.P.M.)



### Таблица 3

Количественные показатели цианобактерий и суммарное содержание микроцистинов по станциям наблюдения (1 – н.п. Нижний Услон (пляж); 2 – н.п. Нижний Услон (залив); 3 – район водозабора г. Казань; 4 – р. Кама (у г. Лаишево); 5 – р. Меша (среднее течение); 6 – оз. Нижний Кабан (в центральной части г. Казань)).

Показатель	Ст. 1	Ст. 2	Ст. 3	Ст. 4	Ст. 5	Ст. 6
Биомасса, мг/л	0,22	619,82	0,68	2,93	0	14,11
Численность, млн. кл/л	2,30	5487,14	12,88	29,42	0	197,69
Сумма микроцистинов (мкг/л)	0,71±0,27	5,72±1,02	1,48±0,21	0,50±0,24	0,45±0,03	1,52±0,13

Schrank. образовывали до 60 % общей биомассы (рис. 1, 2).

В озере наблюдалось сильное «цветение» воды, вызванное *Aphanizomenon flos-aquae*, численность которого достигал значений 171,26 млн. кл/л. Доминирующий комплекс водорослей также был представлен видами синезеленых *Oscillatoria planctonica* Wotosz., диатомовыми *Synedra ulna* (Nitzsch.) Ehr. и *Nitzschia palea*.

Индекс сапробности вод исследованного участка относился к β-мезосапробной зоне и в среднем равнялся 1,52. Показатели трофического статуса составили 85,21 и соответствовали гиперэвтрофной зоне загрязнения.

#### Оценка суммарного содержания микроцистинов

Оценка суммарного содержания микроцистинов методом ИФА (табл. 3) показала превышение рекомендуемых ВОЗ нормативов (1 мкг/л) на станциях 2, 3 и 6. Особую тревогу вызывает факт превышения нормативов в 1,5 раза в районе Волжского водозабора г. Казань, т.к. микроцистины могут воздействовать через питьевую воду на здоровье населения.

Полученная зависимость суммарного содержания цианотоксинов от численности синезеленых водорослей носит экспоненциальный характер  $y = 0,454 \cdot e^{0,608x}$  ( $R^2 = 0,70$ ). Предварительные данные настоящего исследования по суммарному содержанию цианотоксинов показали, что их опасное содержание в исследованных зонах, соответствующее 1 мкг/л, наблюдалось при численности синезеленых водорослей выше 20,9 млн. кл/л (при общей численности водорослей выше 33,7 млн. кл/л), что может выступать как ориентировочный показатель в мониторинге водоемов в период цветения. Полученное значение соответствует уровню относительно низкой вероятности неблагоприятного воздействия на здоровье населения по рекомендациям ВОЗ – 20 млн. кл/л [4]. Для Шершневого водохранилища в качестве

подобного ориентира предлагается использовать минимальную концентрацию клеток микроцистин-синтезирующих видов водорослей на уровне 6 млн. кл/л [2], что значительно ниже значения, отмеченного для водоемов Казанского региона.

Ранее проведенные исследования [14] показали, что сезонные всплески численности синезеленых водорослей в Куйбышевском водохранилище могут соответствовать значениям 602,8–951,7 млн. кл/л. В вегетационный период 2010 и 2011 гг. средняя численность планктонных водорослей составила 102,7 млн. кл/л и 152,3 млн. кл/л в Куйбышевском и Нижнекамском водохранилищах, соответственно. Эти высокие показатели средних значений численности водорослей в 3,0–4,5 раз превышают предлагаемый критический уровень и соответствуют повышенной вероятности неблагоприятного воздействия на здоровье людей по рекомендациям ВОЗ [4].

### Заключение

**Н**астоящее исследование показало, что в видовой структуре фитопланктона в период массового цветения доминировали диатомовые, зеленые и синезеленые водоросли. Наибольшее число видов (20) отмечено для р. Кама (р.ц. Лаишево), наименьшее (8) – для оз. Нижний Кабан. На большинстве станций по биомассе преобладали диатомовые и зеленые водоросли, только в застойной зоне в заливе у н.п. Нижний Услон доминировали синезеленые водоросли. По численности синезеленые водоросли преобладали на всех станциях; исключение составляет р. Меша, отличающаяся быстрым течением и меньшей антропогенной нагрузкой.

Выявленная зависимость суммарного содержания микроцистинов от численности синезеленых водорослей позволила предложить ориентировочный критический уровень



содержания синезеленых водорослей для Куйбышевского водохранилища и его притоков на уровне 20,9 млн. кл/л, соответствующий нормативному уровню содержания суммарных микроцистинов по рекомендациям ВОЗ, что может выступать как ориентировочный показатель в мониторинге водоемов в период цветения.

### *Литература*

1. Harmful cyanobacteria / Eds. By J. Huisman, H. C.P. Matthijs, P. M. Visser. The Netherlands: Springer, 2005. 23 p.
2. Гаврилова Е.В. Видовой состав, динамика численности и токсичность цианобактерий Шершневского водохранилища Челябинской области. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Пермь, 2009. 20 с.
3. Eutrophication and health / World Health Organization. Regional Office for Europe, 2002. 32 p.
4. Guidelines for safe recreational waters. Volume 1 – Coastal and fresh waters / Geneva: World Health Organization, 2002. 220 p.
5. Zaccaroni A. Toxicity of fresh water algal toxins to humans and animals / Algal toxins: nature, occurrence, effect and detection. Dordrecht: Springer, 2008. P. 45–89.
6. Azevedo S.M, Carmichael WW, Jochimsen EM, Rinehart KL, Lau S, Shaw GR, et al. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru, Brazil / Azevedo S.M., Carmichael W.W., Jochimsen E.M., Rinehart K.L., Lau S., Shaw G.R. et al. // Toxicology. 2002. V. 181–182. P. 441–446.
7. Vasconcelos V. Eutrophication, toxic cyanobacteria and cyanotoxins: when ecosystems cry

for help // Limnetica. 2006. V. 25. № 1-2. P. 425–432.

8. Sondergaard M. Lake restoration: successes, failures and long-term effects / Sondergaard M., Jeppesen E., Lauridsen T.L., Skov C., Nes E.H. Van, Roijackers R., Lammens E. // Journal of applied ecology. 2007. V. 44. P. 1095–1105.

9. Hawkins P.R. A review of analytical methods for assessing the public health risk from microcystin in the aquatic environment / Hawkins P.R., Novic S., Cox P., Neilan B.A., Burns B.P., Shaw G., Wickramasinghe W., Peerapornpisal Y., Ruangyuttikarn W., Itayama T., Saitou T., Mizouchi M. and Inamori Y. // Journal of water supply: research and technology. 2005. V. 54. P. 509–518.

10. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.

11. Водоросли. Справочник. Киев: Наук. думка, 1989. 608 с.

12. Милиус А.Ю. Статистическая модель трофического состояния малых светловодных озер / А.Ю. Милиус, А.В. Линдпере, Х.А. Стараст и др. // Водные ресурсы. 1987. № 3. С. 63-66.

13. Андронникова И.Н. Классификация озер по уровню биологической продуктивности / Теоретические вопросы классификации озер. СПб.: Наука, 1993. С. 51-72.

14. Степанова Н.Ю. Оценка экологического риска для устойчивого функционирования Куйбышевского водохранилища как водоема многоцелевого назначения // Ученые записки КГУ. 2008. Т. 150(4). С. 201-208.



N.Yu. Stepanova, L.Yu. Khaliullina, O.V. Nikitin, V.Z. Latypova

## THE STRUCTURE AND TOXICITY OF CYANOBACTERIA IN THE RECREATIONAL ZONES OF WATER BODIES IN KAZAN REGION

The paper presents the data on the structure and species content of phytoplankton in recreational zones of water bodies in Kazan region at the peak of algae blooming. The application of immunoassay for cyanotoxins identification allowed determining their content at the level of 0.25-5.72 mkg/l. Using the relationship linking the number of cyanobacteria with the sum of cyanotoxins the authors suggest the rough indicator for the number of cyanobacteria at the level of 21 million cells/l. Above this number the cyanotoxin content exceeds the norm recommended by the World Health Organization.

**Key words:** cyanobacteria, cyanotoxins, immunoassay



# ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

## С ПОМОЩЬЮ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

**Изучена сорбционная очистка воды от нефтепродуктов с помощью трепела. Проведена оптимизация условий и параметров модифицирования трепела с целью получения гидрофобного сорбента. Предложена схема конструкции установки для очистки водных сред от нефтепродуктов с помощью природных сорбентов.**

### Введение

**Н**ефть и нефтепродукты (НП) относятся к числу наиболее вредных веществ, загрязняющих природные воды. В связи с этим проблема очистки сточных вод (СВ), загрязненных НП, остается актуальной не только в связи с малыми значениями их ПДК (0,05 мг/дм<sup>3</sup> для водоемов рыбохозяйственного назначения [1] и 0,1-0,3 мг/дм<sup>3</sup> – культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения [2]), но и потому, что они представлены в стоках практически всех промышленных предприятий.

Основными путями решения этой экологической задачи является совершенствование процессов, технологий и аппаратов для очистки СВ от загрязнений. Наибольшее распространение для очистки СВ от нефти и НП получили сорбционные процессы и их сочетание с другими методами [3, 4].

Традиционно в процессах сорбционной очистки нефтесодержащих СВ используются активированные угли [5]. Однако дороговизна и дефицитность активированных углей ограничивает их применение в водочистке. Поэтому разработка новых сорбентов, в том числе на основе доступных природных материалов, и разработка технологии и аппаратов сорбционной очистки нефтесодержащих СВ является весьма перспективной и выгодной с технологической, экономической и экологической точек зрения.

Как показывает обзор научно-технической литературы [6-11] наиболее перспективны и доступными сорбентами для очистки

нефтесодержащих СВ являются кремнеземы и алюмосиликаты, получаемые из местного сырья, а также их модифицированные формы. Ограничениями применения их в процессах сорбционной очистки нефтесодержащих вод является низкая естественная нефтепоглощительная емкость (нефтеемкость), которая может быть увеличена путем модифицирования их поверхности гидрофобизирующими соединениями различного происхождения.

Группой компаний ООО «ОЦНТ» для быстрой, глубокой и вместе с тем относительно дешевой очистки СВ изучаются и внедряются доступные и недорогие природные сорбенты на основе трепела [12-14], большие запасы которого имеются в различных регионах Российской Федерации (Хотынецкое месторождение в Орловской обл., Потанинское месторождение в Челябинской обл., Зикеевское месторождение в Калужской обл. и др).

При создании нефтесорбента на основе трепела его необходимо модифицировать (гидрофобизировать), например, путем создания на поверхности его частиц гидрофобного слоя. На практике для гидрофобизации различных материалов широко применяют парафин, силиконовое или нефтяное масло, моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля, высокомолекулярные соединения и др. В последние годы наибольшее распространение получило использование кремнийорганических соединений (КОС) для придания различным материалам гидрофобных поверхностных свойств. При этом обработка материалов гидрофобизаторами может осуществляться погружением в растворы или расплавы последних, распылением по поверхности с последующим отверждением и т.п. [8, 9, 15-17].

Однако независимо от типа модификатора (гидрофобизатора) и способа его нанесения на материал при модифицировании решает-

**Е.А. Баннова\***,  
начальник  
аналитической  
лаборатории, ООО  
«Обнинский Центр  
Науки и Технологий»

**Е.П. Залозная**,  
инженер, ООО  
«Обнинский Центр  
Науки и Технологий»

**Н.К. Китаева**,  
кандидат  
химических наук,  
Ученый секретарь,  
ООО «Обнинский  
Центр Науки  
и Технологий»

**С.М. Мерков**,  
начальник  
экологической  
лаборатории, ООО  
«Обнинский Центр  
Науки и Технологий»

**М.В. Мучкина**,  
инженер, ООО  
«Обнинский Центр  
Науки и Технологий»

\* Адрес для корреспонденции: [bannovaea@mail.ru](mailto:bannovaea@mail.ru)

ся несколько задач: с одной стороны, придание модифицированному материалу гидрофобных свойств, т.е. чтобы он перестал полностью или частично смачиваться водой, с другой стороны, сохранение формы, объема и в некоторых случаях пористой структуры исходного материала. Кроме того, при модифицировании любого материала важным становится не столько закрепление на поверхности различных соединений, сколько достижение наиболее прочной связи модификатора с материалом подложки, иначе под действием внешней среды произойдет его отторжение и продукт перестанет выполнять свои функции.

Целью работы является исследование возможности применения природного сорбента трепела в процессе сорбционной очистки нефтесодержащих СВ.

Для достижения поставленной цели в работе исследовалась возможность получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного трепела и разрабатывалась конструкция установки сорбционной очистки нефтесодержащих СВ с помощью модифицированного трепела.

## Материалы и методы исследования

В работе использовали трепел Зикеевского месторождения Калужской обл. марок М-80 и Д25 производства ЗАО «Сорбент», г. Калуга. Трепел разделяли на фракции методом ситования и предварительно высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

В качестве гидрофобизаторов использовали: КОС – олигометилгидридсилоксан Пента-804 производства ООО «Пента-91», г. Москва, неполярные углеводороды – битум (БТ) и индустриальное масло (ИМ).

Модифицирование (гидрофобизацию) трепела проводили путем погружения его в раствор определенной концентрации гидрофобизатора в гексане.

Влагопоглощение трепела определяли путем измерения через определенное время массы влаги, поглощенной трепелом, помещенным в эксикатор над раствором серноокислого натрия, обеспечивающего постоянную влажность 95±2 %. Влагопоглощение трепела (W, мас. %) рассчитывали как отношение массы влаги к начальной массе трепела, выраженное в процентах.

В качестве модельных НП использовали смесь автомобильного бензина, трансмиссионного масла и дизельного топлива.

Нефтеемкость трепела ( $K_{\text{Н}}$ , г/г) определяли гравиметрическим методом путем насыще-

**А.Ю. Чабань,**  
заместитель  
руководителя  
проекта, ООО  
«АтомЭкоТрансфер»

**А.В. Алексеев,**  
директор, ООО  
«АтомЭкоТрансфер»

ния его в статических условиях НП с вязкостью 50 сСт при 20 °С и расчете отношения массы поглощенных нефтепродуктов к начальной массе трепела.

Исследование процесса сорбции НП в статических условиях проводили при температуре 20±2 °С на лабораторной установке по следующей схеме. В емкость заливали воду, содержащую 70 мг/дм<sup>3</sup> НП, добавляли трепел и перемешивали суспензию с помощью механической мешалки в течение 1 ч. Затем для отделения очищенной воды от трепела суспензию фильтровали через фильтр с наноструктурной мембраной. Очищенную воду собирали в емкость для очищенной воды.

Отбирали пробы исходной (неочищенной) и очищенной воды и определяли в них концентрацию НП до и после сорбции, соответственно.

Концентрацию НП в воде определяли методом ИК-спектрофотометрии путем выделения эмульгированных и растворенных НП из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении НП от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, и количественном определении НП по интенсивности поглощения С Н связей в инфракрасной области спектра [18].

Вычисляли величину сорбции НП (А, мг/г) по формуле

$$A = (C_0 - C) \cdot V/m,$$

где  $C_0$  и  $C$  – концентрация НП до и после сорбции, соответственно, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески сорбента, г;  $V$  – объем раствора, из которого идет сорбция, см<sup>3</sup>.

Вычисляли степень очистки воды от НП (S, %) по формуле

$$S = (C_0 - C) \cdot 100/C_0.$$

## Результаты и их обсуждение

Для изучения возможности получения гидрофобного сорбента на основе трепела и с целью оптимизации процесса модифицирования трепела изготовлены при разных условиях и параметрах модифицирования лабораторные образцы модифицированного трепела (табл. 1).

На рис. 1 представлены результаты измерения максимального влагопоглощения модифицированного трепела.

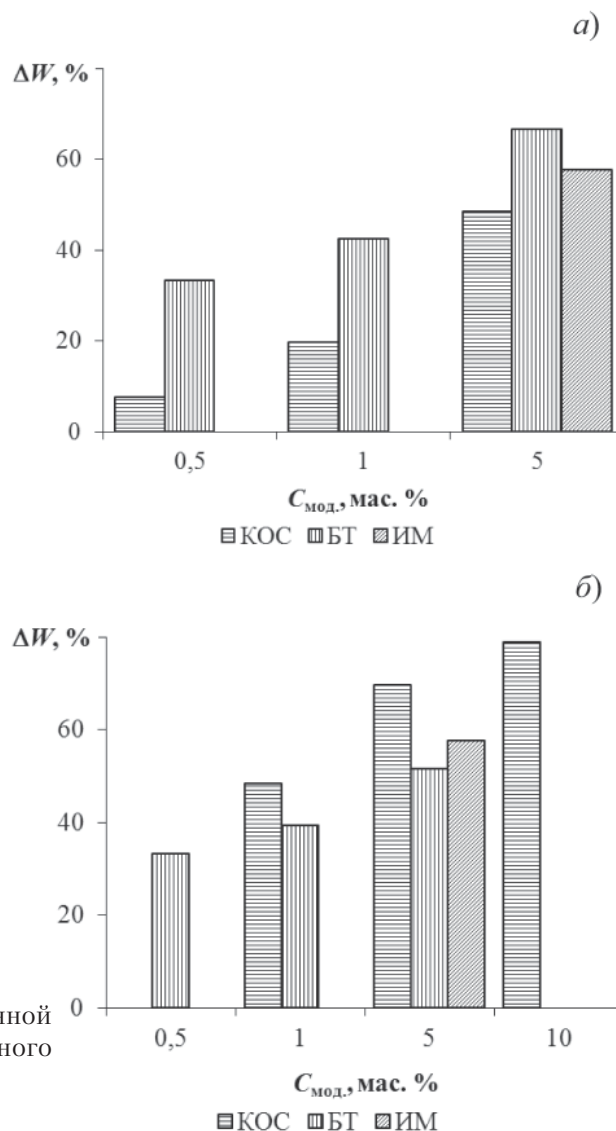
Из данных рис. 1 видно, что изучаемые модификаторы по-разному влияют на спо-

способность трепела поглощать воду. Получено, что с увеличением концентрации БТ в реакционной смеси влагопоглощение модифицированного трепела по сравнению с исходным (немодифицированным) трепелом с размером частиц менее 0,08 мм снижается в 3 раза (с 33 до 11 мас. %), а трепела с размером частиц 0,8-1,25 мм – только на 30 % (с 22 до 16 мас. %). Напротив, концентрация КОС в реакционной смеси практически одинаково влияет на изменение влагопоглощения трепела как с размером частиц менее 0,08 мм, так и с размером частиц 0,8-1,25 мм - влагопоглощение трепела уменьшается в 2 раза при концентрации КОС в реакционной смеси, равной 5 мас. %.

Такое различие во влиянии модификаторов на степень гидрофобности модифицированного трепела связано, в первую очередь, с различием механизма образования гидрофобного покрытия для КОС и неполярных высокомолекулярных углеводов.

Для подтверждения предположения об увеличении гидрофобных свойств трепела в процессе модифицирования изучено влияние типа и концентрации модификатора в реакционной смеси на нефтеемкость трепела на примере крупнодисперсных образцов (табл. 2).

**Рис. 1.** Влияние концентрации модификатора в реакционной смеси на уменьшение влагопоглощения модифицированного трепела по сравнению с исходным. →  
Размер частиц, мм: а – менее 0,08; б – 0,8-1,25.



**Таблица 1**

Условия и параметры получения лабораторных образцов модифицированного трепела

№ п/п	Трепел		Модификатор	
	марка	размер частиц, мм	наименование	концентрация в реакционной смеси, мас. %
1	М-80	< 0,08	КОС	0,5
2	М-80	< 0,08	КОС	1
3	М-80	< 0,08	КОС	5
4	М-80	< 0,08	БТ	0,5
5	М-80	< 0,08	БТ	1
6	М-80	< 0,08	БТ	5
7	Д-25	0,8-1,25	КОС	1
8	Д-25	0,8-1,25	КОС	5
9	Д-25	0,8-1,25	КОС	10
10	Д-25	0,8-1,25	БТ	0,5
11	Д-25	0,8-1,25	БТ	1
12	Д-25	0,8-1,25	БТ	5
13	Д-25	2,8-5,0	БТ	1
14	М-80	< 0,08	ИМ	5
15	Д-25	0,8-1,25	ИМ	5

Из данных *табл. 2* видно, что нефтеемкость модифицированного трепела значительно выше, чем немодифицированного (исходного) трепела. При этом нефтеемкость трепела, модифицированного БТ, несколько выше, чем нефтеемкость трепела, модифицированного КОС, при одинаковых концентрациях модификатора в реакционной смеси.

Использование сорбентов для очистки СВ от НП будет определяться не только значениями ее нефтеемкости, но зависеть также от сорбционной емкости сорбента по отношению к НП, измеренной при определенной концентрации НП в водной среде.

Для изучения эффективности очистки воды от НП с помощью модифицированного трепела была сконструирована лабораторная установка. Её основными составными элементами являются сорбционная емкость, где вода, загрязненная НП, обрабатывается трепелом, и фильтр, где происходит осветление очищенной воды, заключающееся в очистке воды уже

**Таблица 2**

Влияние модификатора на нефтеемкость модифицированного трепела с исходным размером частиц 0,8-1,25 мм

№ п/п	Модификатор		Нефтеемкость*, г НП/г сорбента
	наименование	концентрация в реакционной смеси, мас. %	
1	КОС	1	0,75
2	КОС	5	0,79
3	КОС	10	0,85
4	БТ	0,5	0,9
5	БТ	1	0,95
6	БТ	5	1,02

\* – нефтеемкость немодифицированного трепела – 0,50 г НП/г сорбента

**Таблица 3**

Сорбционная емкость модифицированного трепела и эффективность очистки воды от НП с помощью трепела  
Исходная концентрация НП 70-75 мг/дм<sup>3</sup>;  
соотношение сорбент : раствор = 1:500

№ п/п	Трепел		Модификатор		Сорбционная емкость, А, мг/г	Степень очистки, S, %
	марка	размер частиц, мм	наименование	концентрация в реакционной смеси, мас. %		
1	М-80	< 0,08	КОС	0,5	34,7	97,4
2	М-80	< 0,08	КОС	1	35,8	98,5
3	М-80	< 0,08	БТ	0,5	36,1	99,0
4	М-80	< 0,08	БТ	1	36,7	99,7
5	Д-25	0,8-1,25	КОС	1	35,3	98,3
6	Д-25	0,8-1,25	КОС	5	36,0	98,9
7	Д-25	0,8-1,25	БТ	1	36,2	99,1
8	Д-25	0,8-1,25	БТ	5	36,6	99,5
9	Д-25	0,8-1,25	ИМ	5	36,1	99,0

от частичек трепела. Исходная загрязненная вода и очищенная вода анализируются на содержание НП. В фильтре лабораторной установки используется фильтрующий элемент с наноструктурной мембраной [19].

В *табл. 3* представлены результаты очистки воды от НП с помощью модифицированного трепела на лабораторной установке.

Из данных *табл. 3* видно, что в исследуемых условиях все образцы модифицированного трепела эффективно очищают воду от НП – средняя степень очистки от НП составила 98,4 %.

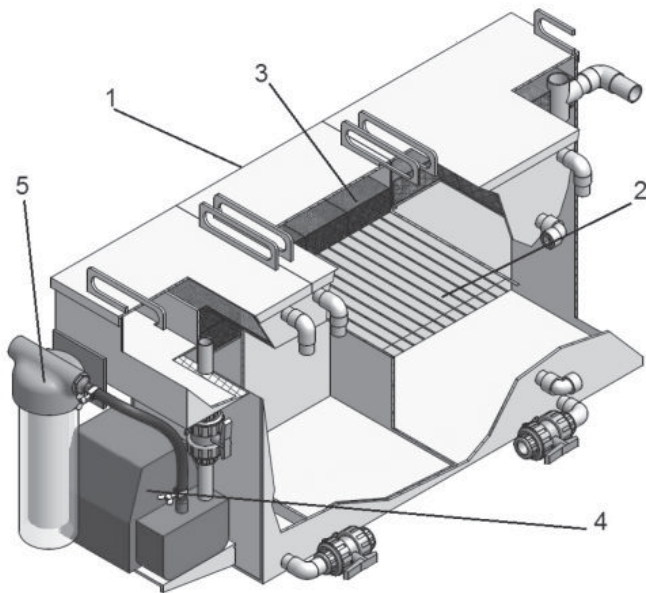
На основании проведенных экспериментальных исследований предложена технология очистки нефтесодержащих вод с помощью природных сорбентов, включающая следующие основные стадии очистки:

- ◆ стадия предварительной очистки, на которой удаляются «плавающие» НП и взвешенные вещества;
- ◆ стадия (стадии) сорбционной очистки, на которой удаются диспергированные (преимущественно эмульгированные) и растворенные НП;
- ◆ стадия мембранной доочистки, на которой из очищенной воды удаляются частицы отработанного сорбента.

На стадиях предварительной и сорбционной очистки предлагается использовать сорбенты на основе модифицированного трепела.

Схема установки для очистки водных сред от НП с использованием природных сорбентов и схема движения очищаемой воды в установке представлены на *рис. 2* и *3*, соответственно.

Представленная на *рис. 2, 3* установка состоит из трех основных секций: секции I, предназначенной для предварительной очистки воды от НП и взвешенных частиц; секции II, предназначенной для удаления диспергированных в воде НП; секции III, предназначенной для удаления растворенных загрязнений. Установка позволяет достичь следующих основных параметров очистки водных сред:



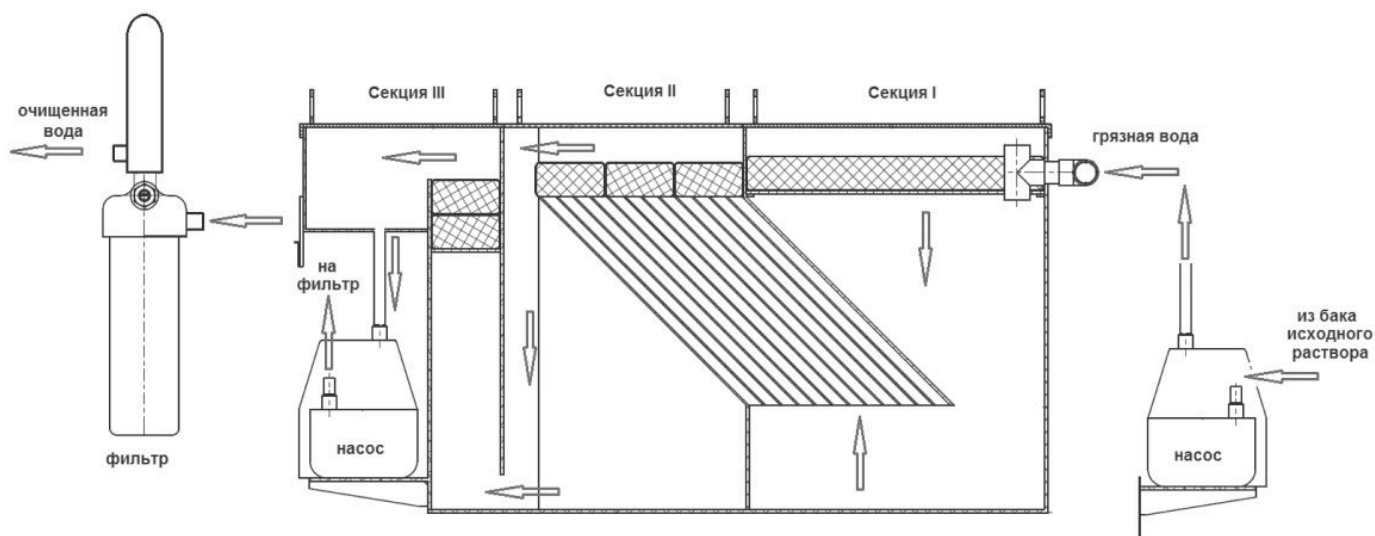
**Рис. 2.** Схема установки для очистки водных сред от НП:  
1 – корпус установки; 2 – коалесцентная решетка; 3 – сорбент; 4 – насос; 5 – фильтр финишной доочистки.

- ◆ содержание НП снижается с 70 до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>;
- ◆ содержание взвешенных веществ снижается с 1000 до 1 мг/дм<sup>3</sup> и меньше.

Установка для очистки нефтесодержащих вод с помощью природных сорбентов может быть использована при очистке:

- ◆ дождевых и талых вод с территорий АЗС, автостоянок, складов ГСМ, промплощадок предприятий, гаражных хозяйств;
- ◆ воды от охлаждения оборудования (компрессорных станций, гидропрессов, точечно-сварочного оборудования и т. п.);
- ◆ воды от мойки грузовых автомобилей;
- ◆ паровых конденсатов;
- ◆ СВ от прокатных и литейных цехов заводов цветной и черной металлургии.

**Рис. 3.** Схема движения воды в установке для очистки водных сред от НП.



## Заключение

Проведенные исследования по сорбционной очистке воды от НП позволяют рекомендовать модифицированный трепел как высокоэффективный и относительно недорогой сорбент для очистки водных сред от загрязнений НП.

*Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 16.515.11.5009 с Министерством образования и науки РФ.*

## Литература

1. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. М.: Изд-во стандартов. 2000.
2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Изд-во стандартов. 2003.
3. Артемов А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А.В. Артемов, А.В. Пинкин // Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 19-25.
4. Сироткина Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 359-377.
5. Бузаева М.В. Сорбционные свойства активированного угля АГ-3 по отношению к нефтепродуктам / М.В. Бузаева, Е.Н. Калюкова, Е.С. Климов // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 10. С. 1743-1745.
6. Варданян М.А. Доочистка нефтесодержащих сточных вод сорбционным методом на вспученном перлите и разработка технологии. Дис. ... канд. техн. наук. Ереван. 2001. 144 с.

7. Климов Е.С. Очистка поверхностных вод от нефтепродуктов природными сорбентами / Е.С. Климов, А.А. Лукьянов, В.В. Дубровина, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 7. С. 218-218.

8. Бузаева М.В. Повышение качества очистки сточных вод от нефтепродуктов // Изв. Самарского научного центра РАН. 2005. Т. 2. С. 256-258.

9. Юдаков А.А. Гидрофобизированный алюмосиликатный сорбент для очистки высокотемпературных сточных вод от органических загрязнителей / А.А. Юдаков, Т.В. Ксеник, И.А. Филиппова, Ф.И. Понаморев, Н.Г. Янушкевич, Г.И. Зайцева, С.В. Лейман, // Экология и промышленность России. 2004. № 8. С. 22.

10. Картамыш С.В. Применение гидрофобизированных адсорбентов для очистки поверхностных сточных вод от нефтепродуктов / С.В. Картамыш, А.В. Перфильев, А.А. Юдаков, С.В. Суховерхов // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. № 1(5). С. 1226-1231.

11. Месяц С.П. Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе / С.П. Месяц, С.П. Остапенко // Вестник МГУ. 2009. Т. 12. № 4. С. 747-750.

12. Мартынов П.Н. Исследование сорбционных и ионообменных свойств трепела и его химически модифицированного продукта / П.Н. Мартынов, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань, В.С. Анисимов, А.Н. Ратников, К.В. Петров // Вода: химия и экология. 2009. № 10. С. 11-16.

13. Шилина А.С. Очистка водных сред с помощью трепела – природного сорбента Зикеевского месторождения Калужской

**Ключевые слова:**  
трепел,  
модифицирование,  
сорбент,  
сточные воды,  
нефтепродукты

области / А.С. Шилина, В.К. Милинчук, П.Н. Мартынов, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань // Вода: химия и экология. 2009. № 11. С. 25-29.

14. Анисимов В.С. Исследование возможности применения трепела для очистки водных сред / В.С. Анисимов, П.Н. Мартынов, С.М. Мерков, К.В. Петров, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань, А.С. Шилина // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2010. № 1. С. 62-66.

15. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соровский образовательный журнал, 1996. № 4. С. 52.

16. Химическая энциклопедия в 5 т. М.: Сов. Энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 509-517.

17. Губкина Т.Г. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами / Т.Г. Губкина, А.Т. Беляевский, В.А. Маслобоев // Вестник МГТУ. 2011. Т. 14. № 4. С. 767-773.

18. ПНДФ 14.1:2:4 .68-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с использованием Концентратомера КН-2. М.: Изд-во стандартов. 2000. 14 с.

19. Мартынов П.Н. Новый класс наноструктурных фильтрующих материалов в технологиях очистки жидких сред АЭС с ВВЭР / П.Н. Мартынов, Г.В. Григорьев, И.В. Ягодкин, Р.Ш. Асхадуллин, В.П. Мельников, С.С. Скворцов, А.М. Посажеников, В.В. Григоров // Тяжелое машиностроение. 2010. № 4. С. 5-8.

E.A. Bannova, E.P. Zaloznaya, N.K. Kitaeva, S.M. Merkov, M.V. Muchkina, A.Yu. Chaban, A.V. Alekseev

## TREATING WASTE WATER POLLUTED BY OIL PRODUCTS USING NATURAL SORBENTS

The adsorption purification of water from the oil products using tripoli was studied. The conditions and parameters of modification of tripoli were optimized in order to obtain a hydrophobic sorbent. The plant design to treat water from the oil products using natural sorbents was developed.

**Key words:** tripoli, modification, sorbent, waste water, oil products

# ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ РОССИИ:

идентификация географического происхождения  
и выявление фактов фальсификации  
по соотношению концентраций редкоземельных  
элементов и стабильных изотопов свинца

**Показана принципиальная возможность применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для установления географического происхождения и выявления факта фальсификации природных минеральных вод по соотношению концентраций редкоземельных элементов и соотношению стабильных изотопов свинца.**

## Введение

**Р**едкоземельные элементы (**РЗЭ**) – семейство из 17 химических элементов III группы периодической системы, включающей Sc, Y, La и лантаноиды Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. РЗЭ подразделяются на иттриевую (Y, La, Gd-Lu) и цериевую (Ce-Eu) подгруппы, из них прометий (Pm) в природе не существует [1]. РЗЭ довольно широко распространены в природе, их можно найти в различных породах, минералах, морской воде, почве, растениях и животных. Исторически закрепившийся за элементами этой группы термин «редкие» можно применить только в геохимическом смысле, но в обычном он скорее характеризует степень их освоения, нежели действительную распространенность в природе [2]. Распределение иттриевых и цериевых подгрупп РЗЭ в разных группах минеральных вод зависит во многом и от соотношения минералов, включающих РЗЭ в составе выщелачиваемого субстрата [3]. Свинец имеет четыре стабильных изотопа:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$ , из которых последние три образуются при радиоактивном распаде  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  [4]. Соответствующие пропорции этих изотопов, происходящих из генезиса горных пород и рудных месторождений, меняются в зависимости от геологи-

**В.Г. Амелин\***,  
доктор химических  
наук, профессор  
кафедры химии,  
ФГБОУ ВПО  
Владимирский  
государственный  
университет

**И.В. Подколзин**,  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Владимирский  
государственный  
университет

**А.И. Соловьев**,  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Владимирский  
государственный  
университет

**А.В. Третьяков**,  
кандидат химических  
наук, заведующий  
лабораторией хими-  
ческого анализа,  
Федеральный центр  
охраны здоровья  
животных



ческих эпох и, следовательно, от географического расположения залегающих пород. Данный факт позволяет с большей степенью достоверности идентифицировать природные минеральные воды.

Цель данной работы заключалась в поиске маркеров идентификации географического происхождения природных минеральных вод по содержанию и соотношению в них редкоземельных элементов и стабильных изотопов свинца.

## Материалы и методы исследования

**Аппаратура.** В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**) «Elan 9000 DRC II» (Perkin-Elmer, США). Полученные данные обрабатывали с использованием программы «Elan ICP-MS Instrument Control ver. 3.4» (Perkin-Elmer, США).

\* Адрес для корреспонденции: amelinvg@mail.ru



**Реактивы.** В качестве стандартов использовали сертифицированные 1 г/л моно- (K, Mg, Ca, Zn, Fe, Na) (Panreac, Испания) и 10 мг/л многоэлементные растворы (Ce, Dy, Er, Eu, Cd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Se, Sm, Th, Tm, Y, Yb) для МС-ИСП (Perkin-Elmer, США), для изотопного анализа использовали стандарт NIST SRM 981(США) с точно установленными значениями изотопных отношений. Разбавления стандартов проводили ультрачистой деионизованной водой (15-18 МОм. см<sup>2</sup>, ГУ 2123-002-00213546-2004) в пластиковой посуде. Для подготовки образцов и холостых проб использовали концентрированную азотную кислоту «осч» (ГОСТ 11125-84). Градуировочные растворы готовили разбавлением соответствующих стандартов (табл. 1). Использовали водный аммиак (ГОСТ 3760-79), нитрат железа (III) (ISO 141297.1210), и аргон по ГОСТ 10157-79. Для обзорного анализа и идентификации минеральных вод использовали полуколичественный режим сбора данных «TotalQuant», преимущество которого заключается в определении полного элементного состава пробы за относительно короткое время измерения (2-3 мин). Для определения изотопных отношений использовали режим «Isotope Ratio». **Концентрирование РЗЭ.** Отбирали 500 мл анализируемой природной минеральной воды, подкисляли азотной кислотой до pH 1, добавляли 1 мл 5 %-ного раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, нагревали до 60-70 °С и перемешивали. Далее проводили осаждение гидроксида железа добавлением по каплям при интенсивном перемешивании раствора аммиака

**Ключевые слова:**  
редкоземельные  
элементы,  
масс-спектрометрия  
с индуктивно  
связанной плазмой,  
природные  
минеральные воды,  
географическое  
происхождение,  
изотопное  
соотношение свинца

(1:1) до появления запаха. После отстаивания в течение 1 ч содержимое стакана фильтровали с помощью вакуумной системы Millipore через фильтр «синяя лента». Фильтр с осадком переносили в мерную пробирку вместимостью 50 мл и добавляли 5 %-ный раствор HNO<sub>3</sub> (50 мл). Центрифугировали и полученный раствор анализировали методом МС-ИСП. Одновременно проводили контрольный опыт, проводя все стадии анализа для деионизованной воды.

## Результаты и их обсуждение

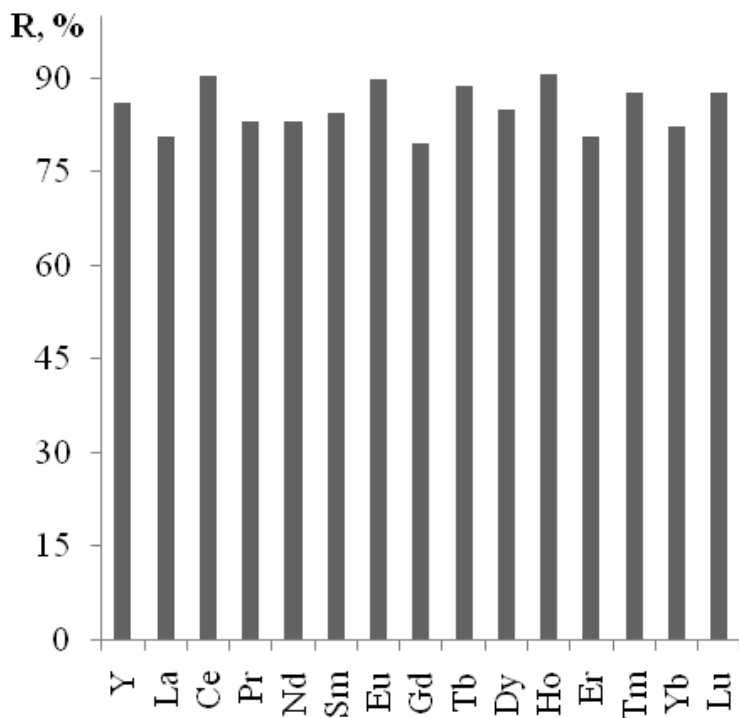
**С**одержание РЗЭ в природных минеральных водах невелико и в большинстве случаев даже чувствительность метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой недостаточна для их определения, поскольку при анализе минеральных вод высокой минерализации методом МС-ИСП необходимо разбавление проб в 10-20 раз (до концентрации солей не более 2 г/л, например для вод «Ессентуки», «Рычал-Су» и др.). В связи с этим использовали групповое концентрирование РЗЭ и удаление матрицы пробы, поскольку последняя влияет на правильность определения содержания РЗЭ. Рассматривали методы сорбционного концентрирования на ионообменных смолах, жидкостно-жидкостную экстракцию, однако по простоте выполнения и надежности полученных результатов выбор был остановлен на соосаждении РЗЭ на гидроксиде железа [2]. Степень извлечения РЗЭ при соосаж-



**Таблица 1**

Состав градуировочных растворов

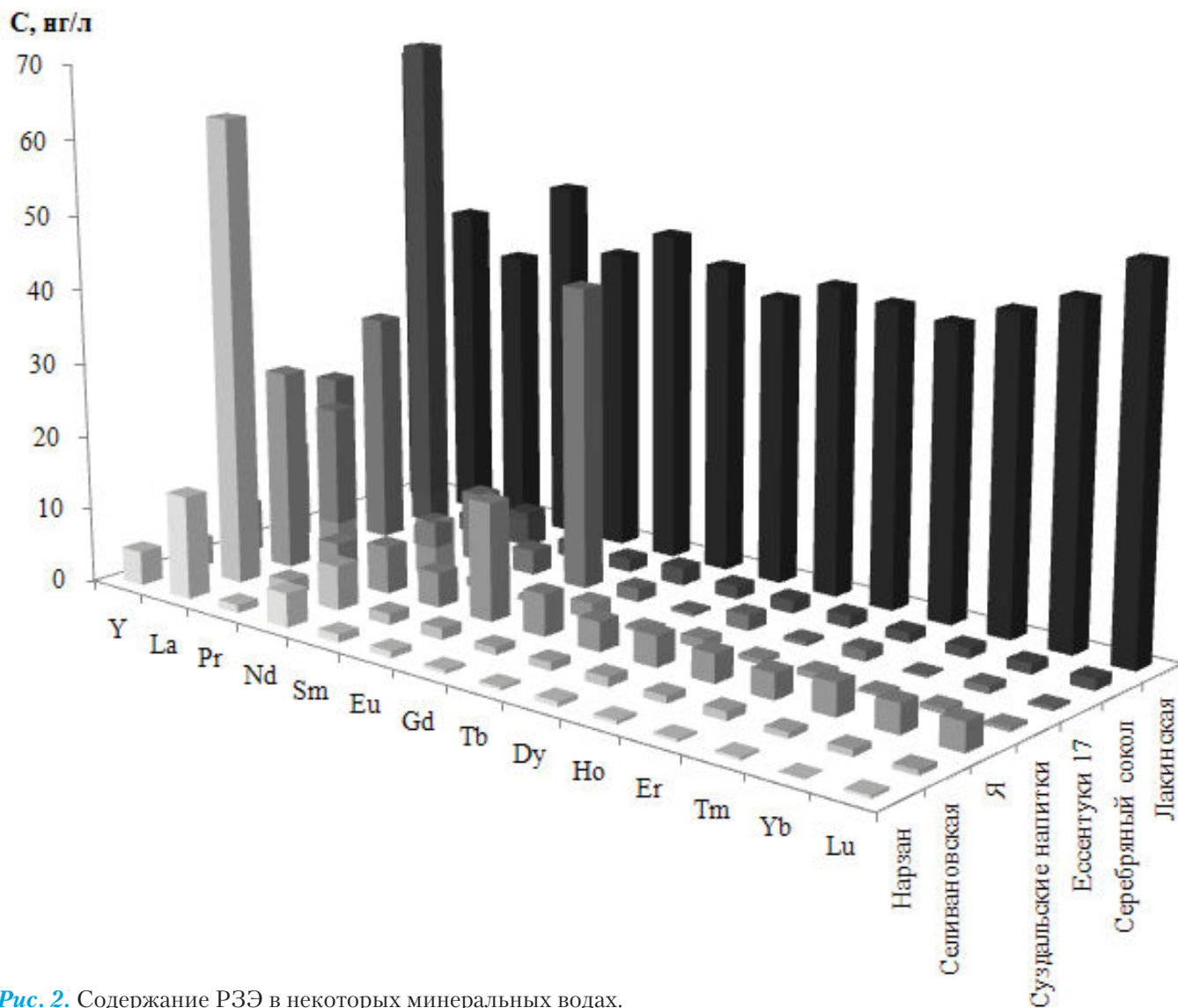
Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л
Li	20	Zn	1020	Eu	10
Be	20	Ga	20	Gd	10
Mg	1020	Rb	20	Tb	10
Al	20	Sr	20	Dy	10
Na	10020	Y	10	Ho	10
K	5020	Cd	20	Er	10
Ca	10020	In	20	Tm	10
Sc	10	Cs	20	Yb	10
V	20	Ba	20	Lu	10
Mn	20	La	10	Tl	20
Fe	1020	Ce	10	Pb	20
Co	20	Pr	10	Bi	20
Ni	20	Nd	10	Th	10
Cu	20	Sm	10	U	20



← **Рис. 1.** Степени извлечения РЗЭ при соосаждении их на гидроксиде железа.

дении определяли по стандартным растворам с добавками 10 мкг/л РЗЭ. Как следует из *рис. 1* соосаждается более 80 % РЗЭ.

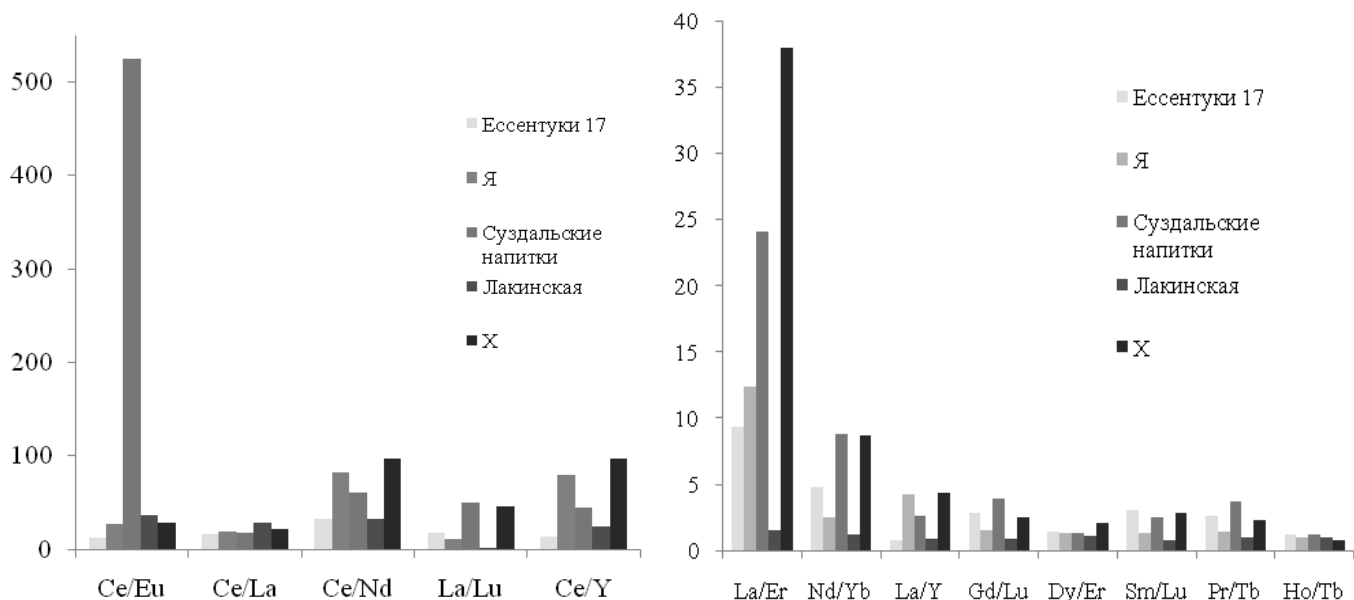
Проведено определение РЗЭ в 7 природных минеральных водах. Установлено, что минеральная вода «Лакинская» по сравнению с другими анализируемыми водам отличается высокой концентрацией иттрия (65 нг/л) и европия (45 нг/л), большим содержанием легкой, средней и тяжелой групп РЗЭ, а воды «Суздальские напитки», «Нарзан», «Липецкий бювет», наоборот, минимальным их содержанием. Следует отметить, что распределение РЗЭ в каждой из этих вод индивидуально (*рис. 2*). Так, вода «Нарзан» по содержанию иттрия (33 нг/л) уступает только «Лакинской» минеральной воде, но содержание всех остальных РЗЭ очень мало. «Суздальские напитки» по содержанию



**Рис. 2.** Содержание РЗЭ в некоторых минеральных водах.

Соотношения концентраций РЗЭ в природных минеральных водах (n = 3, P = 0,95)

Соотношение	«Ессентуки 17»	«Ессентуки 4»	«Архыз»	«Нагутская 26»	«Я»	«Суздальские напитки»	«Лакинская»	«Серебряный сокол»	«Липецкий бювет»	«Нарзан»
La/Y	0,69±0,51	1,25±0,32	3,29±0,65	0,36±0,67	4,13±0,25	2,41±0,45	0,85±0,61	5,94±0,42	2,43±0,19	0,26±0,40
Ce/La	16,83±4,90	15,35±3,45	32,76±3,67	6,36±2,67	17,70±4,38	17,36±7,16	28,43±11,19	7,03±2,93	22,21±3,89	22,76±2,27
Ce/Y	11,64±4,91	10,35±4,65	32,76±1,45	65,35±5,67	73,01±4,37	41,90±7,15	24,05±11,19	41,76±2,90	3,91±0,05	2,27 ±0,01
La/Lu	19,70±0,29	8,36±0,56	48,36±3,25	40,35±4,52	16,75±0,25	50,15±0,41	1,16±0,52	52,95±0,41	3,83±0,06	3,27±0,05
La/Er	10,64±0,29	8,35±0,28	20,05±5,31	42,08±0,95	17,12±0,25	24,03±0,41	1,49±0,47	61,61±0,41	0,21±0,06	0,21±0,05
Nd/Yb	4,81±0,14	2,33±0,35	5,25±0,96	2,36±0,78	3,93±0,06	8,84±0,12	1,16±0,46	7,11±0,06	0,85±0,02	1,33±0,02
Ce/Eu	7,98±4,93	6,35±0,59	85,35±6,25	38,35±1,57	21,66±4,38	524,80±7,15	36,75±11,19	242,42±2,90	1,32±0,02	1,19±0,02
Ce/Nd	34,68±4,89	13,24±1,36	38,35±3,57	1,25±0,36	69,70±4,37	61,50±7,15	32,28 ± 11,19	48,41±2,90	0,26±0,02	0,09±0,02
Gd/Lu	2,78±0,04	1,26±0,67	0,96±0,10	3,26±0,98	1,94±0,03	3,93±0,03	0,84±0,44	2,31±0,02	2,08±0,01	5,81±0,01
Dy/Er	1,37±0,05	0,98±0,10	1,34±0,98	0,89±0,65	1,35±0,02	1,32±0,03	1,05±0,38	1,75±0,01	0,54±0,01	0,26±0,01
Sm/Lu	3,74±0,06	1,25±0,35	2,36±0,78	1,35±0,56	2,14±0,03	2,53±0,02	0,80±0,43	1,94±0,02	1,09±0,01	2,16±0,01
Pr/Tb	2,82±0,04	1,01±0,92	0,93±0,34	0,79±0,09	1,72±0,03	3,68±0,03	1,00±0,37	2,19±0,02	0,79±0,01	0,39±0,01
Ho/Tb	1,23±0,02	1,25±0,35	1,13±0,98	0,93±0,09	0,94±0,01	1,16±0,01	1,03±0,03	0,91±0,01	2,43±0,19	5,15±0,01



**Рис. 3.** Идентификация пробы «X» по соотношению концентраций РЗЭ.

церия (53 нг/л) уступают только воде «Эссендуки 17». В воде «Липецкий бювет» обнаружено наименьшее содержание всех РЗЭ. Воды «Серебряный сокол» и «Селивановская» выделяются большим содержанием лантана – 68 нг/л и 63 нг/л, соответственно, концентрации всех остальных РЗЭ в этих водах на уровне 1-2 нг/л. Вода «Эссендуки 17» имеет самое большое содержание церия – 626 нг/л.

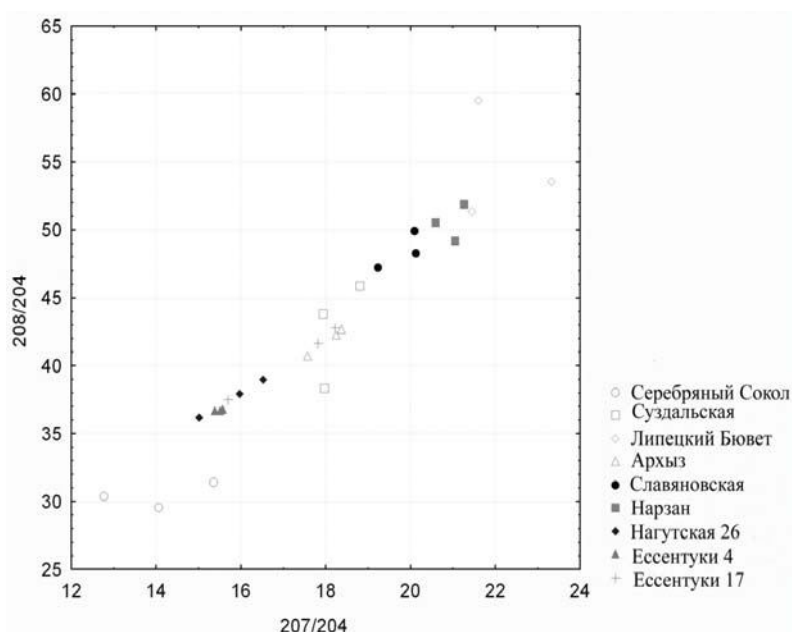
Для уменьшения флуктуаций и нивелирования погрешностей определения идентификацию вод проводили не по содержанию РЗЭ, а по соотношению их концентраций. Для этого были выбраны определенные соотношения РЗЭ (табл. 2) как внутри цериевой и иттриевой подгрупп, так и между ними. На основании этих соотношений была создана база данных для идентификации анализируемых природных минеральных вод. Идентификацию проводили путем визуального сравнения гистограмм или с использованием программного продукта Microsoft Office Excel 2007.

В качестве примера на рис. 3 показан способ идентификации минеральной воды «X». Проба «X» по соотношению Ce/Eu, Gd/Lu, Pr/Tb аналогично минеральной воде «Я», отношение Nd/Yb ближе всего к «Суздальским напиткам», но по соотношению Ce/Nd, Ce/Y, La/Y можно с уверенностью сделать вывод, что анализируемая проба «X» является минеральной водой «Я».

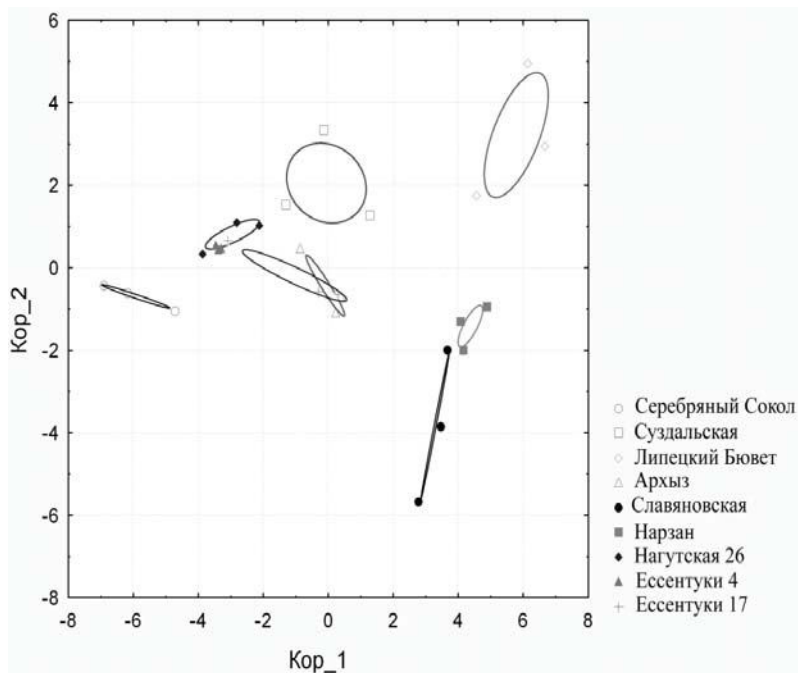
Проведено измерение изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , полученные значения были использованы для идентификации природ-

ных минеральных вод. Установлено, что изотопные отношения свинца в исследуемых водах различны и это позволяет идентифицировать их по диаграммам рассеяния (рис. 4). С использованием дискриминантного анализа рассчитаны канонические переменные, по которым определены их области распределения (совокупности) для каждой группы (т.е. для каждой исследуемой воды) (рис. 5).

По найденным отношениям стабильных изотопов свинца методом дискриминантного анализа были идентифицированы все ана-



**Рис. 4.** Групповая диаграмма рассеяния изотопных отношений  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  к  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  в минеральных водах.



**Рис. 5.** Групповая диаграмма рассеяния канонических переменных стабильных изотопов свинца для природных минеральных вод.

лизируемые природные минеральные воды («Эссентуки», «Нарзан», «Архыз», «Серебряный сокол», «Суздальская», «Липецкий бювет», «Славяновская») (рис. 4, 5). Удалось также проследить родственную и географическую связь исследуемых минеральных вод. Так, воды «Эссентуки 4», «Эссентуки 17», «Нагутская 26» и «Архыз» имеют узкую область рассеяния канонических переменных, полученных в результате дискриминантного

анализа, что объясняется близостью месторождений данных вод. Однако они могут быть идентифицированы по соотношению РЗЭ (табл. 2)

## Заключение

По результатам исследования было показано, что РЗЭ и изотопные отношения свинца могут быть использованы в качестве географических маркеров происхождения природных минеральных вод, по которым можно провести идентификацию происхождения и выявить факты фальсификации.

## Литература

1. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 431-436.
2. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин М.: Наука, 1966. 379 с.
3. Чудаева В.А. Минеральные воды Дальнего Востока и их микроэлементный состав / В.А. Чудаева, О.В. Чудаев // Вестник ДВО РАН, 2005. № 3. С. 66-75.
4. Lemos V.A. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS / Lemos V.A., Guarda M., Ferreira S.L. // Talanta, 2002. V. 58. № 3. P. 475-480.

V.G. Amelin, I.V. Podkolzin, A.I. Solov'ev, A.V. Tretyakov

## RUSSIAN NATURAL MINERAL WATER: IDENTIFICATION OF THE GEOGRAPHICAL ORIGIN AND FINDING COUNTERFEITED LOTS THROUGH CORRELATION OF CONCENTRATION RARE EARTH ELEMENTS AND STABLE LEAD ISOTOPES

The principle was demonstrated to apply the method by inductively coupled plasma mass spectrometry to determine the geographical origin and revealing the fact of counterfeiting the bottled natural mineral water using the ratio of rare earth elements to stable lead isotopes.

**Key words:** rare earth elements, inductively coupled plasma mass spectrometry, Russian natural mineral water, geographical origin, isotope lead ratio

# ЭКСТРАКЦИЯ ионов олова (II) и (IV) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ антипирин – сульфосалициловая кислота – хлороводородная кислота – вода

**Изучена экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – хлороводородная кислота – вода. Определены условия фазообразования, при которых происходит максимальное извлечение ионов олова (II) и (IV). Показана зависимость экстракции ионов олова от кислотности водной фазы, концентрации сульфосалициловой кислоты, количества высаливателя. Предложен механизм экстракции комплексов олова (II) и (IV).**

## Введение

В последнее время повышается интерес к использованию олова, поскольку этот элемент является наиболее «экологичным» среди тяжёлых цветных металлов. Олово используется в качестве безопасного, нетоксичного и коррозионностойкого покрытия в чистом виде или в сплавах с другими металлами. В то же время избыток олова в организме человека сопровождается неприятными ощущениями (металлический привкус) и накоплением его в печени, почках, скелете и мышцах. Олово может стать причиной психических заболеваний, вызывает нарушение функции мозга, причём больше всего страдают дети и жители городов, так как более четверти миллиона тонн олова попадает в атмосферу в виде выхлопных газов.

В связи с этим в последние годы актуальной задачей является разработка экологически безопасного метода извлечения ионов олова. Эту задачу можно решить, используя экстракционные расслаивающиеся системы с единственным жидким компонентом — водой [1], применение которых позволяет устранить основной недостаток классической жидкостной экстракции, а именно использование токсичных, легколетучих и пожароопасных растворителей. В системах подобного типа расслаивание может проис-

**О.Н. Попова\***,  
аспирант ФГБОУ  
ВПО Пермский  
государственный  
национальный  
исследовательский  
университет

**М.И. Дегтев**,  
доктор химических  
наук, профессор,  
заведующий кафедрой  
аналитической  
химии ФГБОУ ВПО  
Пермский  
государственный  
национальный  
исследовательский  
университет

**С.И. Рогожников**,  
кандидат химических  
наук, доцент кафедры  
аналитической химии,  
ФГБОУ ВПО  
Пермский  
государственный  
национальный  
исследовательский  
университет



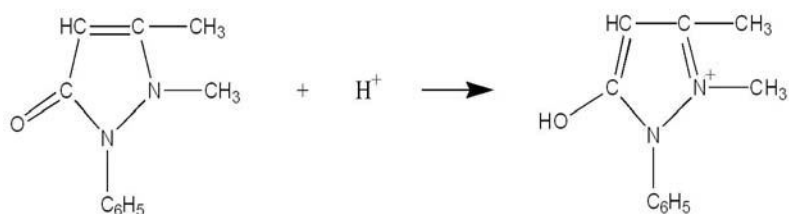
ходить в результате химического взаимодействия органического основания и кислоты, приводящего к образованию нового соединения и, как следствие, второй фазы («микрофазы») с ограниченной растворимостью в воде [2].

Антипирин (**Ant**) и сульфосалициловая кислота (**SSA**) – широко известные аналитические реагенты, которые являются доступными и нетоксичными химическими веществами, что делает их применение безопасным, удобным и востребованным с позиций «зелёной» химии. Несмотря на высокую растворимость в воде, антипирин способен образовывать ряд тройных расслаивающихся систем с некоторыми органическими кислотами, в том числе и с сульфосалициловой кислотой [3, 4].

Целью данной работы явилось изучение экстракционных свойств расслаивающейся системы Ant–SSA–HCl–вода для выделения ионов олова (II) и (IV).

\* Адрес для корреспонденции: [popovaolgakm@yandex.ru](mailto:popovaolgakm@yandex.ru)

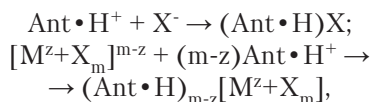
Процесс протекает согласно уравнению:



С точки зрения современных теоретических представлений строение антипирин может быть выражено формулой, согласно которой в молекуле наблюдается сильный сдвиг электронной плотности вдоль цепи сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной группы, за счёт чего на атоме азота во втором положении возникает частичный положительный заряд [5].

Такое строение определяет значительную полярность антипирин и его высокую растворимость в воде. При введении в раствор, содержащий антипирин, ионов водорода последние перемещаются к атому кислорода, имеющему частичный отрицательный заряд. О присоединении протона к карбонилу с последующим образованием гидроксогруппы свидетельствуют ИК-спектры солей антипирин [1, 6].

Существующий в кислых средах катион антипириния со многими анионами, в том числе металлокомплексными, образует ионные ассоциаты:



(где  $\text{M}^{z+}$  – ион металла,  $\text{X}^-$  – однозарядный анион), которые извлекаются в органический растворитель, например в хлороформ.



## Материалы и методы исследования

В качестве реагентов использовали фармакопейный антипирин и сульфосалициловую кислоту марки «чда». Для исследования применяли концентрированную хлороводородную кислоту квалификации «чда», растворы с меньшей концентрацией готовили последовательным разбавлением исходной. 0,1 моль/л растворы хлорида олова (II) и (IV) получали растворением навесок солей  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 2 моль/л растворе  $\text{HCl}$ . Концентрацию ионов металлов устанавливали комплексометрически [7, 8]. 0,02 моль/л раствор ЭДТА готовили растворением навески в дистиллированной воде с последующей стандартизацией фиксанальным раствором сульфата магния. Для приготовления 0,02 моль/л раствора нитрата висмута растворяли навеску  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 1,5 моль/л  $\text{HNO}_3$ , добавляя 4 г  $\text{NaNO}_3$  на каждый литр раствора. 1 моль/л раствор  $\text{NaOH}$  готовили растворением навески в дистиллированной воде. Индикаторы ксиленоловый оранжевый и метилтимоловый синий готовили по известным прописям [7,8], а уротропиновый буферный раствор – по методу [7]. В работе также использовали соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  (безводн.),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и уротропин (гексаметиленetetрамин) – марки «чда» или «хч».

Распределение макроколичеств ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль) ионов олова в расслаивающейся системе  $\text{Ant} - \text{SSA} - \text{вода}$  изучали в градуированных пробирках с притёртыми пробками, помещая в них соответствующие количества  $\text{Ant}$ ,  $\text{SSA}$ , раствора соли олова (II) или (IV).  $\text{Ant}$  и  $\text{SSA}$  можно использовать в виде твёрдых веществ или водных растворов с концентрацией 2 моль/л. Общий объём водной смеси доводили до 20 мл дистиллированной водой, пробирки встряхивали в течение 20–30 с и оставляли до полного расслоения и просветления фаз (~30 мин).

Содержание ионов металла в водной фазе «микрофазе» определяли комплексометрически. Для этого фазы отделяли друг от друга, водную переносили в коническую колбу, в которую прибавляли 50 мл дистиллированной воды, избыток ЭДТА, 2 мл концентрированной хлороводородной кислоты и нагревали до кипения. Затем кислую среду нейтрализовывали щёлочью до pH 4–5, колбу охлаждали, прибавляли 10 мл уротропинового буферного раствора с pH 4–5 и оттитровывали избыток ЭДТА раствором нитрата висмута в присутствии смеси индикаторов – ксиленолового оранжевого и метилтимолового синего в соотношении 3:1 [9].

Для определения ионов олова (II, IV) в «микрофазе» ее растворяли в дистиллированной воде и количественно переносили в колбу для титрования на 250 мл, объём анализируемого раствора доводили до 100–150 мл дистиллированной водой и вели определение по выше изложенному методу.

Изучая распределение ионов олова в зависимости от кислотности раствора, в пробирки дополнительно вводили необходимый объём раствора кислоты (HCl) или основания (NaOH) с концентрацией 1 моль/л. Для изучения высаливающего эффекта в градуированные пробирки дополнительно помещали соответствующее количество неорганической соли (NH<sub>4</sub>Cl, KCl, CaCl<sub>2</sub> (безводн.), MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) и доводили общий объём системы до 20 мл дистиллированной водой. При необходимости пробирки нагревали на водяной бане при температуре около 323 К в течение 5 мин, периодически встряхивая, до полного растворения солей, после чего пробирки оставляли для расслаивания и просветления фаз.

## Результаты и их обсуждение

При растворении антипирина и сульфосалициловой кислоты в воде происходит кислотно-основное взаимодействие при комнатной температуре. При протекании таких реакций в водных растворах образуются сложные соединения: ионные ассоциаты, аддукты, гидрато-сольваты, у которых молярная масса и объём значительно увеличиваются. Большое различие в размерах молекул воды и продуктов протолитических реакций вызывает расслаивание водного раствора [10]. Образующаяся при этом «микрофаза», состоящая в общем случае из ионного ассоциата сульфосалицилата антипирина и антипирина, способна извлекать ионы металлов из водных растворов. Объём нижней фазы в представленной области составов химических реагентов изменяется от 1,5 до 3 мл. Отклонение от оптимальных соотношений количеств реагентов вызывает нарушение условий жидкофазного расслаивания и приводит к формированию твёрдых фаз переменного состава [11]. В указанной работе установлено, что область расслаивания тройной системы Ant–SSA–вода составляет ~ 10 % от общей площади треугольника состава (рис. 1).

Образующаяся «микрофаза» подвижна, прозрачна, практически неокрашена и удобна для проведения анализа элементов различными методами, в том числе инструментальными.

### Ключевые слова:

экстракция, расслаивающиеся системы, антипирин, сульфосалициловая кислота, ионы олова (II) и (IV)

Зависимость экстракции макроколичеств ионов олова (II) и (IV) от концентрации SSA исследована в условиях постоянной концентрации Ant, равной 0,6 моль/л (рис. 2).

Максимальная степень извлечения ионов олова (II) и (IV) наблюдается в интервале концентрации SSA 0,40–0,45 моль/л и равна 88 % и 92 %, соответственно. При отношении Ant:SSA, равном 3:2,0–2,25, происходит образование «микрофазы» максимального объёма (~2,4 мл), способствующее более полному извлечению ионов олова. Однако эффективнее использовать соотношения Ant:SSA от 2:1 до 3:2, так как в этих условиях образуется достаточный для аналитических целей объём нижней фазы при меньшем расходе реагентов. Изменение концентрации SSA менее 0,30 моль/л и более 0,45 моль/л приводит в первом случае к уменьшению фазообразования, а во втором — к выпадению осадков, вследствие чего степень извлечения ионов олова значительно снижается.

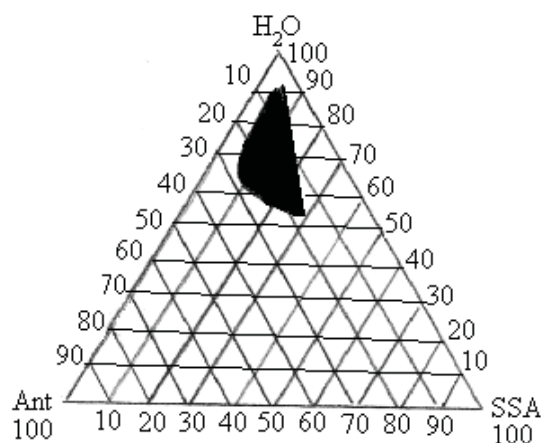


Рис. 1. Область расслаивания тройной системы Ant–SSA–вода при 298 К [10].

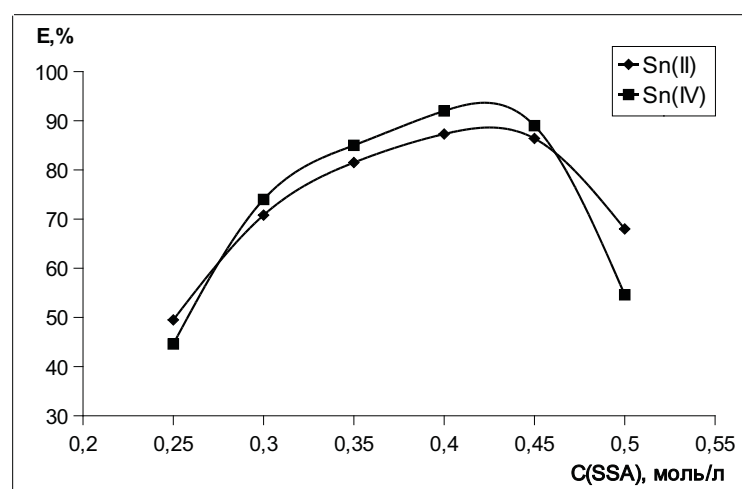
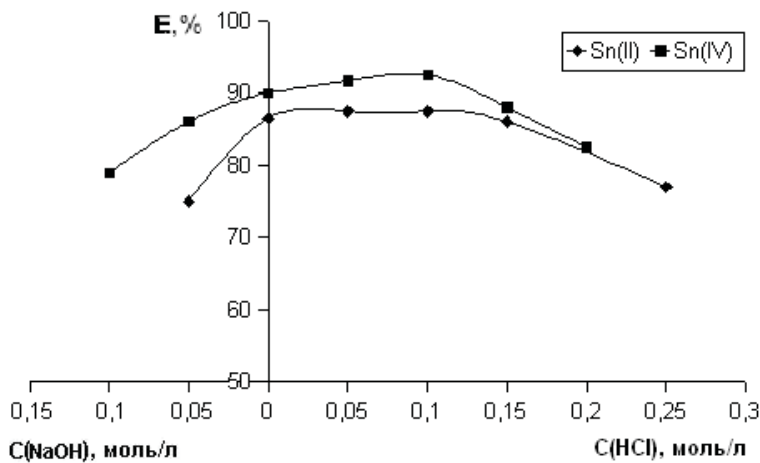


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов олова (II) и (IV) от концентрации сульфосалициловой кислоты в системе Ant–SSA–вода (концентрация Ant 0,6 моль/л).





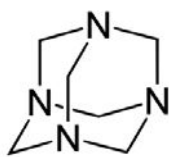
**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения ионов олова (II, IV) от концентрации хлороводородной кислоты или гидроксида натрия в системе Ant–SSA–HCl–вода (концентрация Ant 0,6 моль/л, SSA 0,4 моль/л).

В дальнейшем изучение распределения ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе проводили при отношении реагентов Ant:SSA, равном 3:2. При указанном соотношении извлечение ионов металла не превышает ~ 90 %, что можно объяснить довольно большой растворимостью образующейся «микрофазы» в воде, вследствие чего часть антипирина и сульфосалициловой кислоты остаётся в водном растворе.

На рис. 3 представлены сведения по экстракции ионов олова (II, IV) в органическую фазу в зависимости от концентрации HCl или NaOH. Показано, что при концентрации HCl, равной 0,1 моль/л (растворы олова приготовлены на 2 моль/л HCl), извлечение максимальное и соответствует, как было показано выше, 88 % – Sn (II) и 92 % – Sn (IV). При этом  $pH_{равн}$  равно 1,4. Дополнительное введение HCl или NaOH приводит к уменьшению объёма «микрофазы» и, следовательно, степени извлечения ионов олова.

Как следует из рис. 3, расслаивающаяся система обладает достаточно большой буферной ёмкостью, поскольку для её гомогенизации необходимо повышение концентрации HCl до 0,36 моль/л ( $pH_{равн}$  1,0) или основания NaOH до 0,19 моль/л ( $pH_{равн}$  2,0).

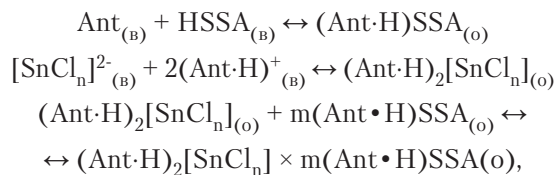
С целью увеличения степени извлечения ионов олова исследовано влияние уротропина (Urt) на распределение элемента в расслаивающейся системе с Ant–SSA–HCl–вода.



Уротропин – продукт химического взаимодействия аммиака и формальдегида, представляющий собой белый кристаллический порошок, гигроскопичен, малотоксичен и относится к третьему классу опасности химических веществ.

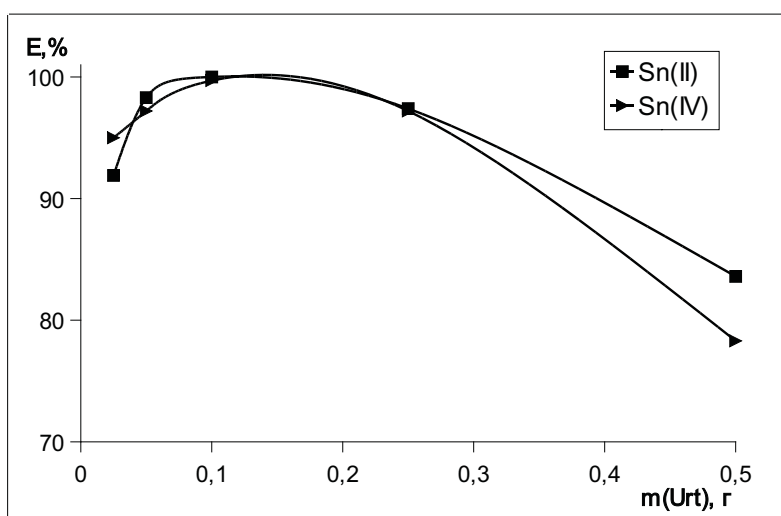
Как видно из рис. 4, введение 0,10–0,15 г Urt или 1 мл уротропинового буферного раствора с pH 4,1 обеспечивает количественное извлечение (> 99 %) двух- и четырёхвалентного олова.

Как следует из приведённых зависимостей (рис. 2–4), кривые извлечения ионов олова (II) и (IV) имеют идентичный характер, что свидетельствует об одинаковом механизме экстракции олова. Можно предположить, что хлоридный комплексный анион высшего порядка  $[SnCl_4]^{2-}$  или  $[SnCl_6]^{2-}$  взаимодействует с протонированной формой реагента  $(H \cdot Ant)^+$ , образуя ацидокомплекс  $(Ant \cdot H)_2[SnCl_n]$  (где  $n = 4$  или  $6$ ), который сольватируется сульфосалицилатом антипирина и переходит в небольшую по объёму органическую «микрофазу». Процессы фазообразования и экстракции ионов олова (II) и (IV) можно представить уравнениями:

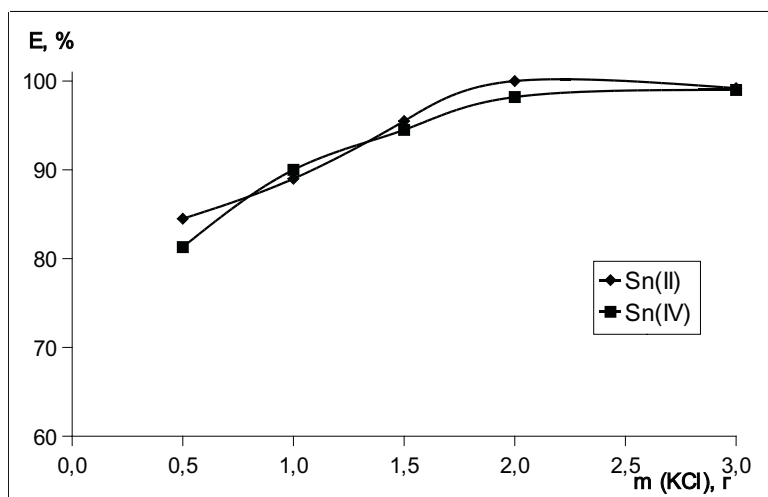


где  $n = 4$  или  $6$ .

Как правило, степень извлечения ионов олова (IV) несколько выше, чем олова (II), что связано с устойчивостью их хлоридных ацидокомплексов. Так, константа нестойко-



**Рис. 4.** Зависимость степени извлечения ионов олова (II) и (IV) от количества уротропина Urt в системе Ant–SSA–HCl–вода (концентрация Ant 0,6 моль/л, SSA 0,4 моль/л).



**Рис. 5.** Зависимость степени извлечения ионов олова (II) и (IV) от количества KCl в системе Ant–SSA–HCl–вода (концентрации Ant 0,6 моль/л, SSA 0,4 моль/л)

сти ( $K_{\text{нест}}$ ) для ионов олова (II) имеет значение, равное 0,0331, а  $K_{\text{нест}}$  олова (IV) – 0,0001 [12].

В дальнейшем было изучено высаливающее влияние неорганических солей на фазообразование и распределение ионов олова (II) и (IV). В качестве высаливателей применяли соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ , масса которых менялась от 0,5 до 3,0 г.

Установлено, что введение в расслаивающуюся систему Ant–SSA–HCl–вода хлорида кальция или магния не только не увеличивает объём образующейся «микрофазы», но и отрицательно влияет на степень извлечения олова (II, IV), которая уменьшается на 8–10 % по сравнению с экстракцией без высаливателя. Понижение степени извлечения ионов олова, по-видимому, связано с соэкстракцией ионов кальция и магния. Действи-

тельно, в опыте без олова установлено, что ионы кальция и магния экстрагируются в органическую фазу по катионообменному механизму с образованием смешанного внутрикмоплексного соединения с Ant и SSA.

Влияние хлорида калия на распределение ионов олова представлено на рис. 5, из которого видно, что начиная с концентрации KCl, равной 1,3 моль/л, наблюдается количественное извлечение ионов Sn (II, IV). При этом объём органической «микрофазы» увеличивается до 3,2–3,3 мл, а степень извлечения ионов олова составляет ~ 99 %.

Введение хлорида аммония не влияет на объём «микрофазы» и распределение ионов олова (II) и (IV).

Таким образом, наиболее эффективным из рассмотренных высаливателей, обеспечивающим количественное извлечение ионов олова, является хлорид калия.

В результате проведённых исследований найдены оптимальные условия образования двух жидких фаз в новой расслаивающейся системе Ant–SSA–HCl–вода. Изучено влияние кислотности среды и высаливателей на распределение ионов олова. Показано, что количественная экстракция ионов олова (II) и (IV) в виде его ацидокомплексов наблюдается при введении в расслаивающуюся систему уротропина или KCl.

### Литература

1. Дёгтев М.И. Физико-химические свойства антипирина и его производных / М.И. Дёгтев, Е.Н. Аликина. Пермь: Перм. ун-т, 2009. 174 с.
2. Петров Б.И. Об устранении основного недостатка жидкостной экстракции неорганических соединений / Б.И. Петров, Г.Ю. Аффен-



дикова // Журн. прикладной химии. 1985. Т. 58. № 10. С. 2194–2199.

3. Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота / Б.И. Петров, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Известия АГУ. 2003. № 29. С. 28–36.

4. Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающихся системах, образованных водой, антипирином и хлоруксусными кислотами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1985. 16 с.

5. Петров Б.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Органические реагенты в аналитической химии. Пермь: Перм. ун-т, 1985. С. 3–36.

6. Дёгтев М.И. Экстракция в аналитической химии: учеб. пособие по спецкурсу. 4-е изд., перераб. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2007. 135 с.

7. Сусленникова В.М. Практическое руководство по приготовлению титрованных рас-

творов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселёва. Изд-е 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1964. 147 с.

8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.

9. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 252 с.

10. Петров Б.И. Экстракционные системы с антипиринном. Использование нетипичных экстракционных систем с антипиринном и его производными в аналитической химии / Б.И. Петров, С.В. Темерев // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т. М: Граница, 2007. Т. 4. С. 38.

11. Темерев С.В. Экстракционная вольтамперометрия микроэлементов / С.В. Темерев, Б.И. Петров, О.Б. Логинова // Известия АГУ. № 3(55). 2007. С. 93–95.

12. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. Минск: Современная школа, 2005. 607 с.



O.N. Popova, M.I. Degtev, S.I. Rogozhnikov

## TIN (II) AND (IV) ION EXTRACTION IN NON-MIXING SYSTEM ANALGESINE-SALICYL-SULPHONIC ACID-HYDROCHLORIC ACID-WATER

Extraction of tin (II) and (IV) ions was investigated in non-mixing system analgesine-salicyl-sulphonic acid-hydrochloric acid-water. The conditions to form phases were determined under which tin (II) and (IV) ion recovery has the highest rate. The rate of tin ion recovery was shown to depend on acidity of water phase, concentration of salicyl-sulphonic acid and the amount of the salting-out agent. A mechanism to extract tin (II) and (IV) complexes was proposed.

**Key words:** extraction, stratified systems, antipyrin, sulfosalicylic acid, ions of tin (II) and (IV)



# МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОНОВОГО ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

р. Преголя

**Проведено моделирование фонового гидрохимического режима р. Преголя. Получены математические модели. Показано, что фоновые среднемесячные гидрохимические показатели менялись незначительно по годам в течение 20 лет.**

## Введение

Стохастические (имитационные) модели динамики качества водных ресурсов речного бассейна включают блок расчета фонового гидрохимического режима [1]. Обычно под фоновым режимом понимают гидрохимический режим на отдельных участках реки, который формируется в результате выноса веществ с водосборной территории вместе с водным и твердым стоком, а также в результате трансформации веществ при миграции в речной системе. Наиболее интересен тот фоновый режим, который устойчив достаточно долгое время и может служить для оценки антропогенного воздействия на водоток.

Так как главным загрязнителем р. Преголя являются стоки г. Калининград [2], в данной работе фоновый режим рассматриваем до створа г. Гвардейск (20 км выше по течению).

Для моделирования фонового режима необходимо исследовать внутригодовое распределение, тенденции изменения гидрохимического режима.

Гидрохимические показатели воды тесно связаны с морфологическими и гидрологическими особенностями реки. Бассейн р. Преголя занимает почти всю территорию области. Площадь его составляет 13600 км<sup>2</sup>. Р. Преголя образуется слиянием рек Инстроч и Анграпа около г. Черняховск. Р. Преголя впадает в Калининградский залив Балтийского моря [2]. Река пересекает центральную низменную часть области с востока на запад, является водоприемником грунтовых, ливневых вод с моренных и холмисто-моренных озерных равнин под

## В.А. Наумов\*

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

## Н.Л. Великанов,

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

## Л.В. Маркова,

специалист по учебно-методической работе, аспирант, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

## А.А. Смирнова,

специалист по учебно-методической работе, ФГБОУ ВПО Калининградский государственный технический университет

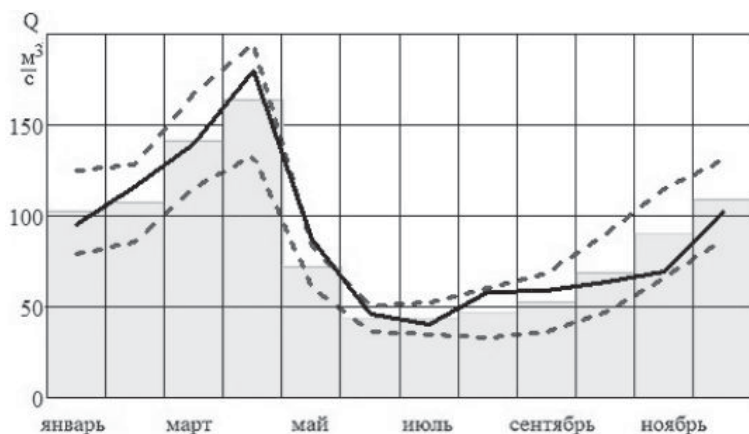


сельскохозяйственными угодьями и елово-широколиственными лесами на дерново-слабоподзолистых, глеевых, бурых лесных почвах. Малые уклоны местности предопределяют медленное течение реки и ее сравнительно небольшую глубину.

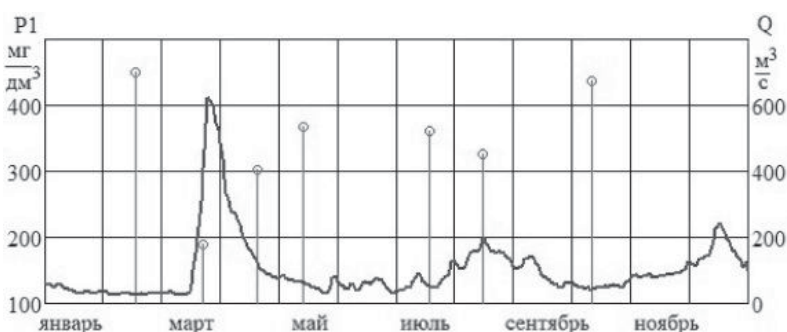
Питание р. Преголя смешанное. Половодье составляет примерно 30 % годового стока и наступает в марте-апреле. Во все прочие месяцы происходят частые паводки (рис. 1). В устьевой части реки уровень изменяется сгонно-нагонными явлениями – западные ветры нагоняют воду из залива.

На рис. 2 показаны измеренные суммы ионов  $P_1$  и расхода воды  $Q$  в р. Преголя в 1960 г. Видно, что минерализация воды существенно падает с ростом расхода. Это связано с увеличением доли поверхностного стока и уменьшением доли подземного стока. На рис. 3 видно, что перманганатная окисляемость  $P_3$  заметно увеличивается с ростом расхода. В 1956 г. сток паводков превысил сток половодья. Из рис. 4 следует, что первый паводок в 1956 г. был вызван обильны-

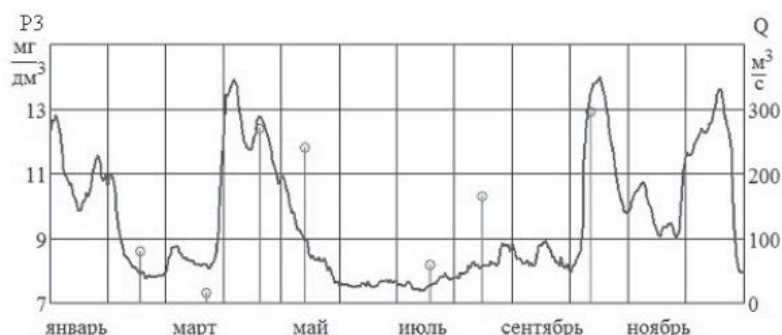
\* Адрес для корреспонденции: van-old@rambler.ru



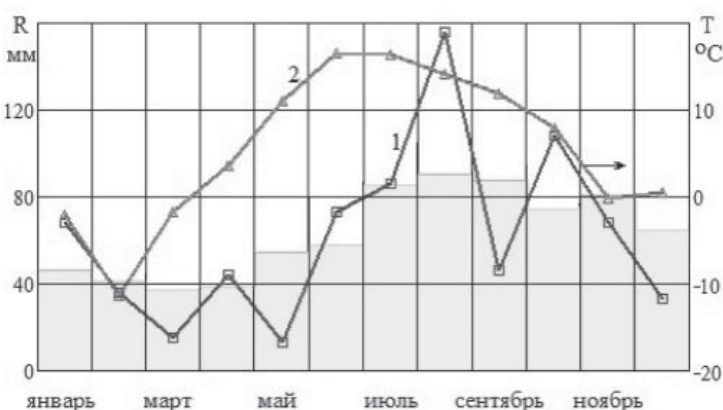
**Рис. 1.** Среднемесячные расходы воды в р. Преголя (г. Гвардейск) в 1948-86 гг.; штриховые линии – границы доверительных интервалов; сплошная линия – среднемесячные в 1955-75 гг.



**Рис. 2.** Минерализация воды (сумма ионов) и ежедневные расходы (линия) в р. Преголя (г. Гвардейск) в 1960 г.



**Рис. 3.** Перманганатная окисляемость (точки) и ежедневные расходы воды (линия) в р. Преголя (г. Гвардейск) в 1956 г.



ми осадками в октябре, второй – оттепелю в декабре. В результате наибольшие значения  $P_3$ , которые свидетельствуют о наличии легкоокисляемых органических веществ, наблюдались в апреле (в половодье) и в октябре (в дождевой паводок).

Невозможно моделировать гидрохимический режим реки в отрыве от ее расхода. Для моделирования внутригодового распределения стока воспользуемся сравнительно новой статистической методикой – теорией периодически коррелированных процессов (ПКП) [3]. Подход ПКП учитывает как детерминированные, так и стохастические компоненты сезонных вариаций данных о стоке. В качестве детерминированной составляющей принимаем многолетние среднемесячные расходы  $Q_m(t_k)$ ,  $k=1; 2; \dots; 12$  (рис. 1).

Стохастическая составляющая  $\Delta Q_k$  – отклонение расхода от  $Q_m(t_k)$  в данном месяце. Формулы прогноза значений отклонений стока с месячной заблаговременностью, основанные на предшествующих месячных значениях стока, получены по методу наименьших квадратов [3]. Эффективность такого прогноза определяется теснотой стохастической связи между отклонениями отдельных месяцев. Если временные ряды стока характеризуются четкой регулярностью, связанной с ежегодными максимумами, вызванными таянием снегов и весенним половодьем, то описываемые этими рядами процессы являются периодически коррелированными. Р. Преголя из-за частых паводков занимает промежуточное положение между ПКП и реками с хаотичными колебаниями стока.

Симметричная матрица коэффициентов корреляции (табл. 1) позволяет проанализировать тесноту стохастической связи между отклонениями  $\Delta Q_k$ . Достаточно высокое значение коэффициента корреляции имеется между апрельским и майским расходом  $r_{4,5} = 0,74$ ; августовским и сентябрьским  $r_{8,9} = 0,84$ ; сентябрьским и октябрьским  $r_{9,10} = 0,79$ ; октябрьским, ноябрьским и декабрьским  $r_{10,12} = r_{11,12} = 0,72$ . Остальные коэффициенты корреляции заметно меньше. Модель ПКП учитывает изменение коэффициентов корреляции от одного месяца к другому.

В [4-15] опубликованы гидрохимические показатели за 1955-75 гг., которые анализируются в данной статье. Показателям  $P_1$  присвоены следующие номера:

← **Рис. 4.** Среднемесячный слой осадков в 1955-75 гг.; 1 – в 1956 г.; 2 – среднемесячная температура воздуха в 1956 г.

**Таблица 1**

Матрица парной корреляции среднемесячных расходов  
р. Преголя

	Номер месяца										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,42	0,22	-0,14	-0,05	0,19	0,12	0	-0,02	0	-0,18	-0,1
2		0,42	-0,24	0,05	0,45	0,36	0,26	0,1	0,02	-0,11	-0,06
3			0,02	0,07	0,25	0,07	0,05	-0,02	-0,2	-0,25	-0,11
4				0,74	0,21	0,02	-0,06	0,01	0	0,14	0,15
5					0,41	0,02	-0,01	-0,01	-0,05	0,1	0,04
6						0,59	0,26	0,18	0,02	0,34	0,25
7							0,41	0,24	0,35	0,49	0,61
8								0,84	0,64	0,31	0,48
9									0,79	0,38	0,46
10										0,61	0,72
11											0,72

- 1 – минерализация воды (сумма ионов), мг/дм<sup>3</sup>;
- 2 – жесткость воды, мг-экв/дм<sup>3</sup>;
- 3 – окисляемость перманганатная, мг/дм<sup>3</sup>;
- 4 – окисляемость бихроматная, мг/дм<sup>3</sup>;
- 5 – содержание железа общего, мг/дм<sup>3</sup>;
- 6 – цветность в градусах по шкале Pt-Co;
- 7 – насыщение кислородом, %;
- 8 – содержание фосфатов, мг/дм<sup>3</sup>;
- 9 – прозрачность (по стандартному шрифту), см;
- 10 – содержание нитрат-ионов, мг/дм<sup>3</sup>;
- 11 – слой осадков в месяц измерений, мм;
- 12 – температура воды в день измерений;
- 13 – расход воды в реке в день измерений, м<sup>3</sup>/с.

Для исследования стохастической связи между показателями рассчитаны коэффициенты парной корреляции:

$$r_{i,j} = \text{corr}(P_i, P_j), i, j = 1; 2 \dots 11. \quad (1)$$

Вычисляем статистику

$$t_{i,j} = |r_{i,j}| \cdot \sqrt{(n-2)/(1-(r_{i,j})^2)}, \quad (2)$$

где n = 65 – объем выборки. Для проверки значимости коэффициентов корреляции сравниваем величины  $t_{i,j}$  с критическим значением по распределению Стьюдента ( $\gamma = 0,95$ )  $t_{кр} = 2,0$ . Значимость определяем так

$$Z_{i,j} = \begin{cases} 0, & \text{если } t_{i,j} < t_{кр}; \\ 1, & \text{если } t_{i,j} \geq t_{кр} \end{cases}. \quad (3)$$

Результаты расчета по формулам (1)-(3) представлены в табл. 2, 3.

Согласно значениям в последней колонке табл. 2, значимую связь с расходом имеют

показатели 1-3, 5, 6, 9, 10. Наибольший по модулю коэффициент  $r_{1,11} = -0,832$ ; следовательно, между минерализацией воды и расходом наблюдается сильная отрицательная корреляция. Методом наименьших квадратов находим линейную и параболическую сглаживающие функции, представленные на рис. 5,

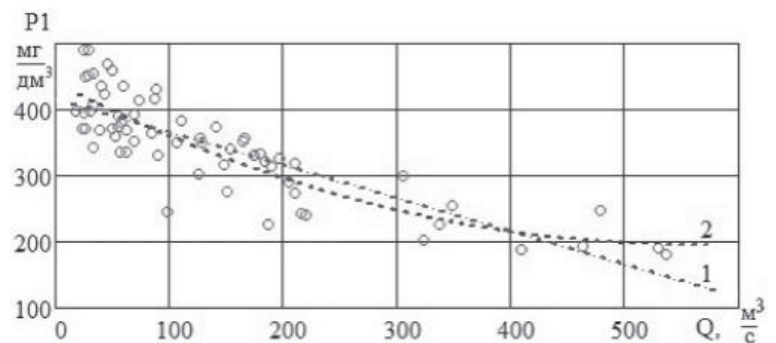
$$S1(Q) = 412,5 - 0,500 \cdot Q, \quad (4)$$

$$S2(Q) = 440,2 - 0,800 \cdot Q + 7,935 \cdot 10^{-4} Q^2, \quad (5)$$

Среднее отклонение опытных точек от прямой (4) составляет 13,6 %, от параболы (5) – 11,9 %. Парабола лучше описывает зависимость  $P_1$  от  $Q$  при больших значениях расхода (рис. 5).

Случайная составляющая присутствует в структуре обеих величин  $Q, P_1$ . Используем метод [16] для параболических уравнений. Методом наименьших квадратов получим зависимость  $P_1$  от  $Q$ :

$$Q2(P1) = 1881 - 4,972 \cdot P1 + 5,401 \cdot 10^{-3} P1^2. \quad (6)$$



**Рис. 5.** Зависимость минерализации воды (суммы ионов) от расхода в р. Преголя (г. Гвардейск), 1955-65 гг. Точки – опытные данные; 1 – результат расчета по формуле (4); 2 – по (5).

**Таблица 2**

Матрица парной корреляции

	Номер показателя											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0,97	-0,27	-0,06	-0,25	-0,31	-0,18	0,27	0,37	-0,22	0,01	0,12	-0,83
2		-0,26	-0,03	-0,24	-0,27	-0,17	0,18	0,33	-0,23	0	0,12	-0,84
3			0,72	0,09	0,37	0,13	-0,39	-0,54	0,05	0,2	0,05	0,32
4				0,04	0,14	0,11	-0,25	-0,24	-0,03	0,09	0,06	0,13
5					0,14	-0,17	-0,11	-0,32	0,31	-0,17	-0,54	0,29
6						-0,15	-0,36	-0,27	-0,08	0,27	0,05	0,27
7							0,19	0,03	0,03	-0,11	0,23	0,09
8								0,32	0,08	0,01	0,07	-0,24
9									-0,19	-0,22	0,17	-0,40
10										-0,16	-0,56	0,34
11											0,37	-0,01
12												-0,29

**Таблица 3**

Матрица значимости стохастических связей между показателями

	Номер показателя											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	0	0	1
2		1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1
3			1	0	1	0	1	1	0	0	0	1
4				0	0	0	1	0	0	0	0	0
5					0	0	0	1	1	1	1	1
6						0	1	1	0	0	0	1
7							0	0	0	0	0	0
8								1	0	0	0	0
9									0	0	0	1
10										0	1	1

Средняя зависимость между (5) и (6):

$$S_0(Q) = 457,7 - 0,964 \cdot Q + 7,994 \cdot 10^{-4} Q^2. \quad (7)$$

Графически эти зависимости представлены на рис. 6, 7.

Важной химической характеристикой природной воды при применении ее в технических и бытовых целях является жесткость, которую принято измерять количеством ионов кальция и магния, выраженным в мг-экв/дм<sup>3</sup>. Величина жесткости воды подвержена резко выраженным сезонным колебаниям.

Наименьшей жесткостью речные воды отличаются в периоды половодья, когда в питании рек преобладают талые снеговые воды. На спаде половодья жесткость воды начинает увеличиваться и наибольшей величины достигает в период устойчивой низкой зимней межени, когда реки питаются в основном грунтовыми водами [17].

Коэффициент корреляции между общей жесткостью и минерализацией воды очень высокий –  $r_{1,2} = 0,974$ . Методом наименьших квадратов получена линейная зависимость (рис. 8)

$$P_2 = 0,225 + 0,0115 \cdot P_1. \quad (8)$$

Среднее отклонение опытных точек от прямой (8) 5,5 % (рис. 8). Формула (8) практически не отличается от эмпирической зависимости, полученной в [17] для рек Литвы и Калининградской области.

Существенная положительная корреляция отмечена у цветности воды с двумя факторами (расходом Q и слоем осадков R). Методом наименьших квадратов получим зависимость

$$P_6(R, Q) = 49,58 + 0,176 \cdot R + 0,056 \cdot Q. \quad (9)$$

Цветность и окисляемость речной воды по всей рассматриваемой территории достигают максимальных значений в период летне-осенних паводков и весеннего половодья. На незагрязненных реках минимальные величины цветности и окисляемости наблюдаются в период устойчивой низкой межени. На реках Няпежис, Шяшупе, сильно загрязненных сточными водами, окисляемость увеличивается в межень и является следствием недостаточного разбавления чистыми речными водами.

Значение цветности и окисляемости находится в прямой зависимости от увеличения или уменьшения количества сбросов промышленных загрязненных вод в реки. Увеличение количества органических веществ в период зимней межени при ледяном покрове приво-

дит иногда к гибели рыбы. В отдельные годы наблюдался замор рыбы на некоторых реках (Муша, Шяшупе, Преголя).

У нитрат-ионов отрицательная корреляция с температурой воды, положительная – с расходом:

$$P_{10}(T, Q) = 2,06 + 0,089 \cdot Q - 0,020 \cdot T. \quad (10)$$

Перманганатная окисляемость определялась по статистическим зависимостям:

$$P_3 = \bar{P}_3 + r_{3,13} \cdot (Q - \bar{Q}) \cdot \sigma_3 / \sigma_{13}, \quad (11)$$

$$Q = \bar{Q} + r_{3,13} \cdot (P_3 - \bar{P}_3) \cdot \sigma_{13} / \sigma_3, \quad (12)$$

$$P_3 = \bar{P}_3 + (Q - \bar{Q}) \cdot \sigma_3 / \sigma_{13}, \quad (13)$$

где  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение.

Графические зависимости перманганатной окисляемости от расхода представлены на рис. 9.

По табл. 2 значимая стохастическая связь установлена между окисляемостью перманганатной и окисляемостью бихроматной:

$$P_4 = \bar{P}_4 + r_{3,4} \cdot (P_3 - \bar{P}_3) \cdot \sigma_4 / \sigma_3, \quad (14)$$

$$P_3 = \bar{P}_3 + r_{3,4} \cdot (P_4 - \bar{P}_4) \cdot \sigma_3 / \sigma_4, \quad (15)$$

$$P_4 = \bar{P}_4 + (P_3 - \bar{P}_3) \cdot \sigma_4 / \sigma_3. \quad (16)$$

Графические зависимости окисляемости перманганатной от окисляемости бихроматной представлены на рис. 10.

Зависимость прозрачности воды от окисляемости перманганатной определялась по статистическим зависимостям:

$$P_9 = \bar{P}_9 + r_{3,9} \cdot (P_3 - \bar{P}_3) \cdot \sigma_9 / \sigma_3, \quad (17)$$

$$P_3 = \bar{P}_3 + r_{3,9} \cdot (P_9 - \bar{P}_9) \cdot \sigma_3 / \sigma_9, \quad (18)$$

$$P_9 = \bar{P}_9 - (P_3 - \bar{P}_3) \cdot \sigma_9 / \sigma_3. \quad (19)$$

Графические зависимости прозрачности воды от окисляемости перманганатной представлены на рис. 11.

Коэффициент корреляции между температурой воды и содержанием железа общего  $r_{1,9} = -0,54$ . Зависимость превышения ПДК по железу общему от температуры воды (рис. 12):

$$P_1(T) = 2,352 - 0,093 \cdot T. \quad (20)$$

На рис. 13-17 представлены среднемесячные значения гидрохимических показателей, полученные в результате обработки 76 серий измерений химического состава воды в р. Преголя за 1955-75 гг.

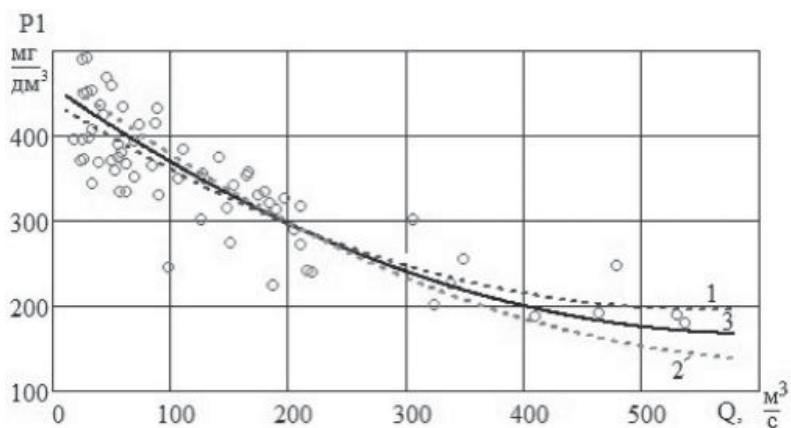


Рис. 6. Зависимость минерализации воды (суммы ионов) от расхода в р. Преголя (г. Гвардейск), 1955-65 гг. Точки – опытные данные; 1 – результат расчета по формуле (5); 2 – по (6); 3 – по (7).

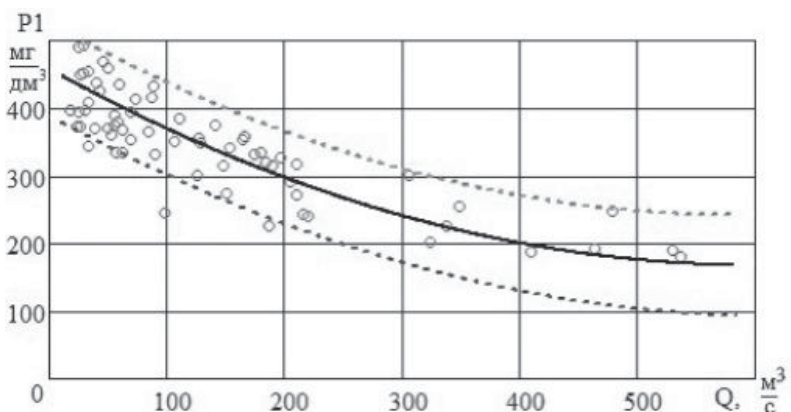


Рис. 7. Зависимость минерализации воды (суммы ионов) от расхода. Точки – опытные данные; сплошная линия – оценка математического ожидания; штриховые линии – границы доверительного интервала.

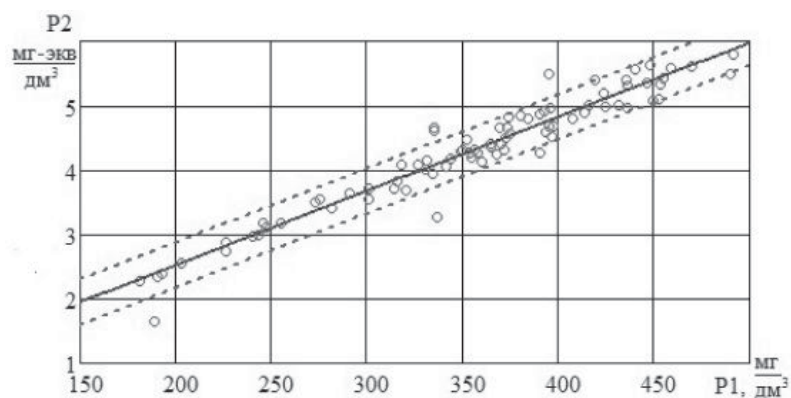
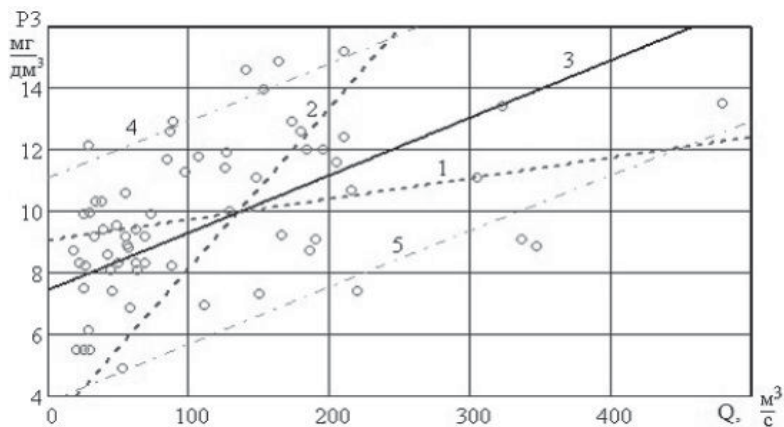
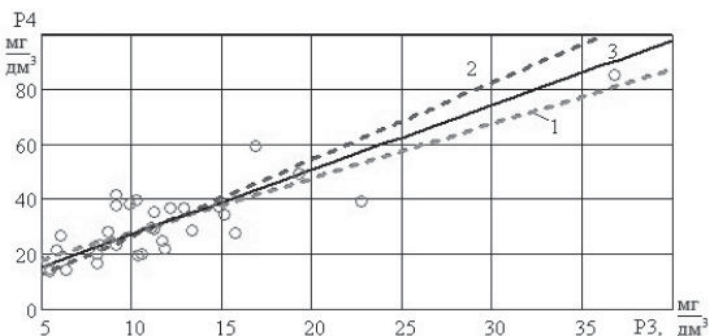


Рис. 8. Связь между общей жесткостью и минерализацией воды (сумма ионов). Точки – опытные данные; сплошная линия – результат расчета по формуле (8); штриховые линии – границы доверительного интервала.

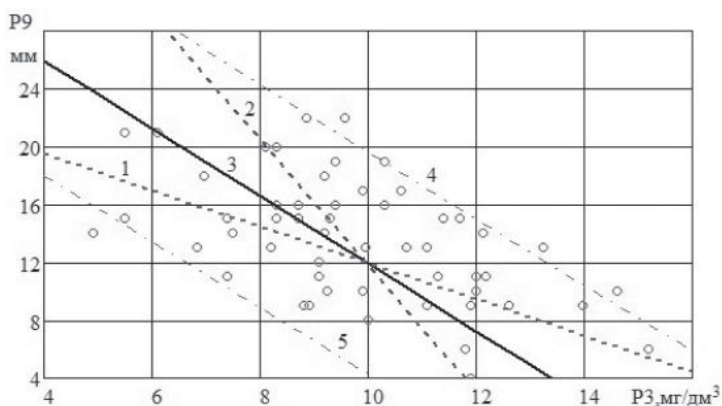




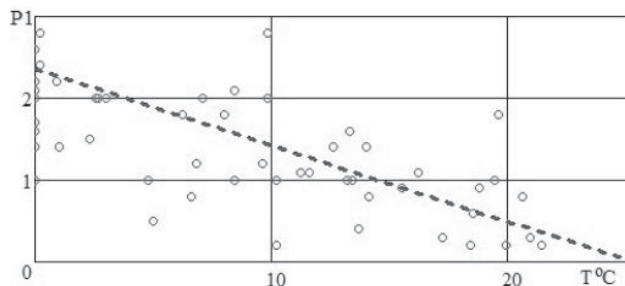
**Рис. 9.** Зависимость перманганатной окисляемости от расхода в р. Преголя, 1955-75 гг. Точки – опытные данные; 1 – результат расчета по формуле (11); 2 – по (12); 3 – по (13); 4 и 5 – границы доверительного интервала. →



↑ **Рис. 10.** Связь между окисляемостью перманганатной и бихроматной в р. Преголя, 1963-75 гг. Точки – опытные данные; 1 – результат расчета по формуле (14); 2 – по (15); 3 – по (16).



↑ **Рис. 11.** Зависимость прозрачности воды от окисляемости перманганатной в р. Преголя. Точки – опытные данные; 1 – результат расчета по формуле (17); 2 – по (18); 3 – по (19); 4 и 5 – границы доверительного интервала.



↑ **Рис. 12.** Зависимость превышения ПДК по железу общему от температуры воды в р. Преголя (г. Гвардейск). Точки – опытные данные, прямая – результат расчета по формуле (20).

Анализ *рис. 13-17* позволяет выявить закономерности внутригодовых изменений показателей качества воды в реке. Так, наибольшая цветность наблюдалась в сентябре-ноябре, наименьшее насыщение кислородом – в декабре, наибольшее превышение ПДК по ХПК – в мае и в октябре-декабре, самое незначительное содержание железа общего – в летние месяцы, жесткость воды весь год не выходила за пределы нормы. Из-за небольшого количества измерений в некоторые месяцы достоверность не всех результатов одинакова. Количество  $\text{NO}_3^-$  (нитрат-ионов) колеблется в довольно широких пределах от нуля до  $5 \text{ мг/дм}^3$ . Максимальное содержание  $\text{NO}_3^-$  в воде реки наблюдается в период зимней межени ( $0,5-5,00 \text{ мг/дм}^3$ ). В половодье количество нитратов заметно уменьшается вследствие разбавления вод дождевыми и тальными водами.

В весенне-летний период с повышением температуры воды в реках ускоряются процессы нитрификации, количество нитратов в этот период уменьшается. В отдельные годы в некоторых реках максимальные и минимальные значения нитратов могут наблюдаться и в другие гидрологические периоды.

Для доказательства того, что фоновый гидрохимический режим, существенно меняющийся по месяцам, мало изменяется по годам, были построены графики внутригодового изменения гидрохимических показателей за 1955-60, 1961-65 и 1971-75 гг. (*рис. 18-21*).

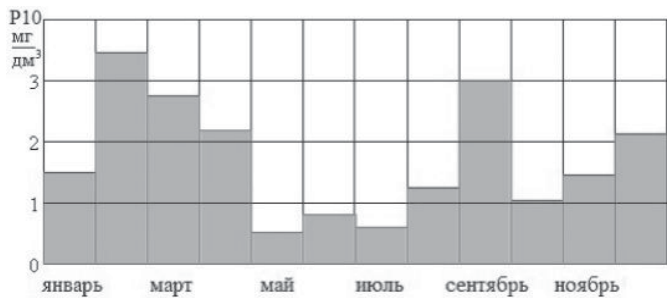
За небольшим исключением все линии (*рис. 18-21*) находятся внутри доверительного интервала при доверительной вероятности  $\gamma = 0,95$ .

Можно считать, что фоновые среднемесячные гидрохимические показатели мало менялись по годам в исследованный период.

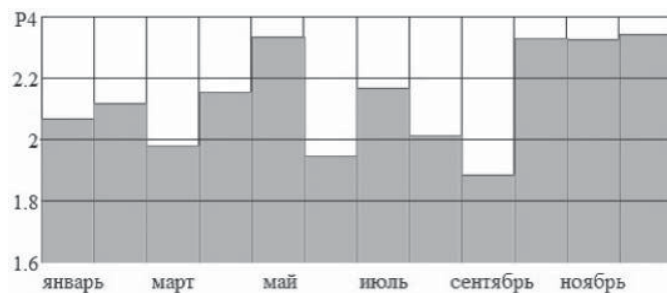
## Заключение

**П**роведено моделирование фонового гидрохимического режима р. Преголя. Получены математические модели (4) – (20).

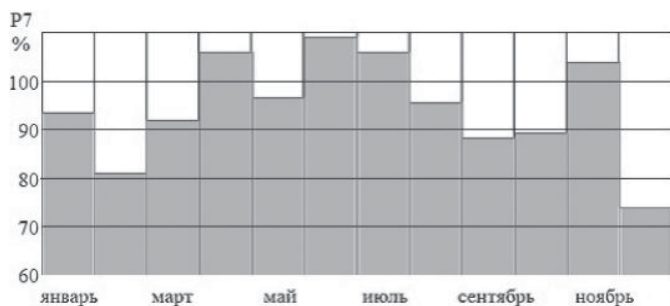
Показано, что фоновые среднемесячные гидрохимические показатели мало менялись по годам в исследованный период (20 лет).



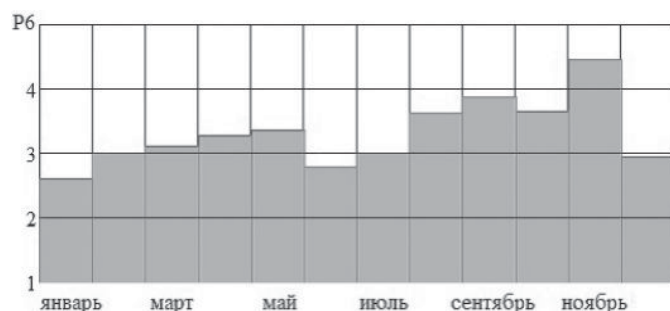
**Рис. 13.** Среднемесячное содержание нитрат-ионов в р. Преголя (г. Гвардейск), 1955-75 гг.



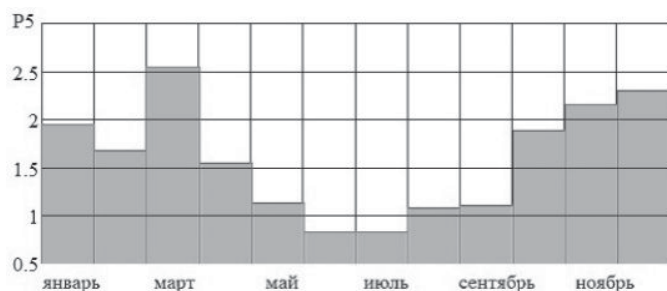
**Рис. 16.** Среднемесячное превышение ПДК по ХПК в р. Преголя (г. Гвардейск), 1955-75 гг.



**Рис. 14.** Среднемесячное насыщение кислородом воды в р. Преголя (г. Гвардейск), 1955-75 гг.



**Рис. 17.** Среднемесячное превышение ПДК по цветности воды в р. Преголя (г. Гвардейск), 1955-75 гг.



**Рис. 15.** Среднемесячное превышение ПДК по железу общему в р. Преголя (г. Гвардейск), 1955-75 гг.

### Литература

1. Великанов Н.Л., Статистические характеристики сточных вод морского порта / Н.Л. Великанов, В.А. Наумов, М.Н. Великанова // *Вода: химия и экология*. 2011. № 3. С. 66-70.
2. Великанов Н.Л. Особенности мониторинга состояния водотоков рыбохозяйственного значения / Н.Л. Великанов, В.А. Наумов, М.Н. Великанова // *Вода: химия и экология*. 2012. № 3. С. 27 – 32.
3. Писаренко, В. Ф. Статистические методы прогноза речного стока / В. Ф. Писаренко, А. А. Любушин, М. В. Болгов и др. // *Водные ресурсы*. 2005. Т. 32. № 2. С.133-145.
4. Гидрологический ежегодник 1955 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 4-6 / Под ред. Л.И. Глазачевой. Л.: Гидрометеиздат. 1959. 633 с.
5. Гидрологический ежегодник 1956 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 4-6 / Под

ред. Л.И. Глазачевой. Л.: Гидрометеиздат. 1960. 401 с.

6. Гидрологический ежегодник 1957 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 4-6 / Под ред. Л.И. Глазачевой. Л.: Гидрометеиздат. 1961. 388 с.

7. Гидрологический ежегодник 1958 г.Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 4-6 / Под ред. Л.И. Глазачевой. Л.: Гидрометеиздат. 1962. 409 с.

8. Гидрологический ежегодник 1959 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. В.В. Селянктной. Л.: Гидрометеиздат. 1963. 209 с.

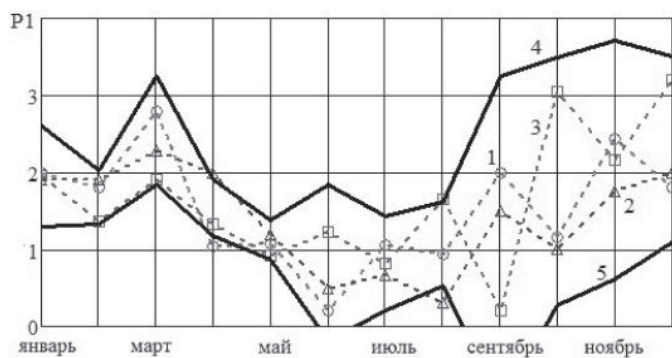
9. Гидрологический ежегодник 1960 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. Л.М. Жвирздинене. Л.: Гидрометеиздат. 1963.262 с.

10. Гидрологический ежегодник 1961 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. Л.М. Жвирздинене. Л.: Гидрометеиздат. 1963. 198 с.

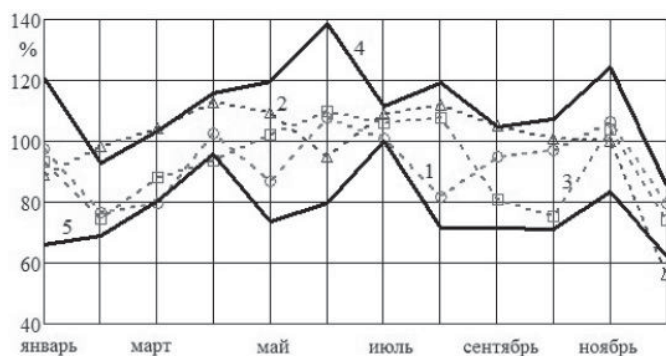
11. Гидрологический ежегодник 1962 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. Л.М. Жвирздинене. Л.: Гидрометеиздат. 1964. 224 с.

12. Гидрологический ежегодник 1963 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. Д.И. Абрайтене. Л.: Гидрометеиздат. 1965. 237 с.

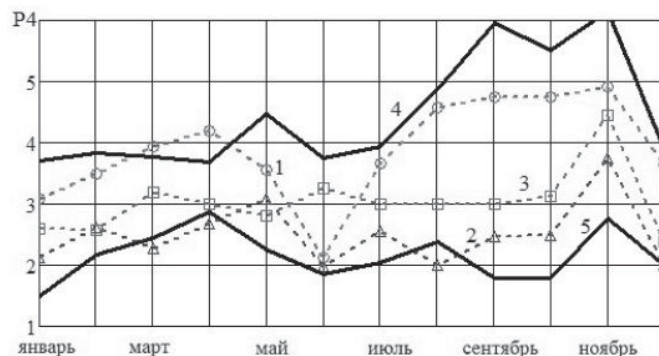
13. Гидрологический ежегодник 1964 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. Д.И. Абрайтене. Л.: Гидрометеиздат. 1966. 263 с.



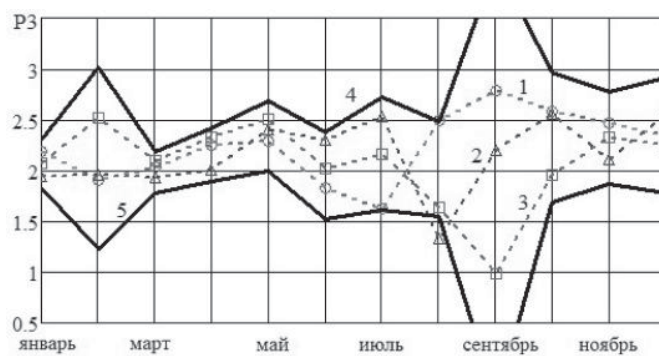
**Рис. 18.** Превышение ПДК по железу общему в р. Преголя (г. Гвардейск): 1 – 1955-60 гг.; 2 – 1961-65 гг.; 3 – 1971-75 гг.; 4,5 – верхняя и нижняя границы доверительного интервала математического ожидания.



**Рис. 19.** Насыщение кислородом воды в р. Преголя (г. Гвардейск): 1 – 1955-60 гг.; 2 – 1961-65 гг.; 3 – 1971-75 гг.; 4,5 – верхняя и нижняя границы доверительного интервала математического ожидания.



**Рис. 20.** Превышение ПДК по цветности воды в р. Преголя (г. Гвардейск): 1 – 1955-60 гг.; 2 – 1961-65 гг.; 3 – 1971-75 гг.; 4,5 – верхняя и нижняя границы доверительного интервала математического ожидания.



**Рис. 21.** Превышение ПДК по ХПК в р. Преголя (г. Гвардейск): 1 – 1955-60 гг.; 2 – 1961-65 гг.; 3 – 1971-75 гг.; 4,5 – верхняя и нижняя границы доверительного интервала математического ожидания.

14. Гидрологический ежегодник 1965 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. Д.И. Абрайтене. Л.: Гидрометеоздат. 1967. 241 с.

15. Гидрологический ежегодник 1973 г. Т. 1. Бассейн Балтийского моря. Вып. 5, 6 / Под ред. Д.И. Абрайтене. Вильнюс, 1975. 261 с.

16. Иванов Е.Г. Об особенностях формирования и способах описания статистических

**Ключевые слова:**

река,  
гидрохимия,  
показатели,  
корреляция,  
притоки

зависимостей в гидрологии / Е.Г. Иванов // Водное хозяйство России, 2007. № 2. С. 22-26.

17. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 4, Вып. 3. Литовская ССР и Калининградская область РСФСР / Под ред. В.Е. Водограцкого. Л.: Гидрометеоздат, 1969. 508 с.

V.A. Naumov, N.L. Velikanov, L.V. Markova, A.A. Smirnova

## MODELING THE BACKGROUND HYDROCHEMICAL REGIME FOR THE PREGOLJA RIVER

Modeling the background hydrochemical regime was made for the Pregolja River. The mathematical models were developed. It was shown that monthly average hydrochemical background exponents changed showed little fluctuation over 20 years.

**Key words:** river, hydrochemical regime, exponents, correlation



# ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

г. Димитровград

**Проведена эколого-гигиеническая оценка качества проб водопроводной воды из двух различных по системе очистки и дезинфекции воды разводящих сетей г. Димитровград, отобранных из установленных мониторинговых точек в течение одного года.**

## Введение

В соответствии с санитарно-эпидемиологическими требованиями питьевая вода должна быть безвредной по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства [1]. Большое количество экспериментальных и эпидемиологических данных свидетельствуют о негативном влиянии загрязняющих воду веществ на здоровье населения [2]. Поэтому в комплексе мероприятий, направленных на предупреждение вредного воздействия на состояние здоровья, важное значение имеет эколого-гигиенически обоснованное водоснабжение. В связи с этим для разработки мероприятий по минимизации риска неблагоприятного воздействия некачественной питьевой воды важно выявить приоритетные показатели её загрязнения [3].

В г. Димитровград централизованным хозяйственно-питьевым водоснабжением охвачено 98 % населения. Основным источником питьевого водоснабжения является вода из артезианских скважин, получаемая на двух водоподъемных станциях с различными способами водоподготовки. Однако сравнительный эколого-гигиенический анализ воды, поступающей из этих водозаборов населению города, не производился.

Цель исследования – провести сравнительную эколого-гигиеническую оценку качества питьевой воды из разводящих сетей г. Димитровград, поступающей из водозаборов с различной системой очистки.

## Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась вода из разводящей сети г. Димитровград, поступающая в систему водоснабжения города из двух водоподъемных станций: 1-ая – МУП ВКХ «Димитровградводоканал» (11 мониторинговых точек) и 2-ая – цеха наружных коммуникаций ОАО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (5 мониторинговых точек). Исследование взятых проб проводили ежемесячно в течение 2010 г.

Приоритетные показатели для анализа качества питьевой воды выбирали в соответствии с современными требованиями к качеству питьевой воды, регламентирующиеся СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения».

Органолептические показатели – цветность и мутность, определяли фотометрическим методом по ГОСТ Р 52769-2007 «Вода. Методы определения цветности» и ГОСТ 3351-74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности».

**О.В. Фокеева\***,  
аспирант, ФГБОУ  
ВПО Ульяновский  
государственный  
университет

**Н.И. Потатуркина-  
Нестерова**,  
доктор медицинских  
наук, профессор  
кафедры общей  
и клинической  
фармакологии  
с курсом  
микробиологии,  
ФГБОУ ВПО  
Ульяновский  
государственный  
университет

**О.Ю. Шроль**,  
доцент кафедры  
биологии  
и биоэкологии,  
ФГБОУ ВПО  
Ульяновский  
государственный  
университет

\* Адрес для корреспонденции: [folya\\_ekf@mail.ru](mailto:folya_ekf@mail.ru)

Водородный показатель качества питьевой воды определяли потенциометрическим методом по ПНДФ 14.1.2:3:4.-121.

Приоритетными химическими элементами для воды из подземных источников являются такие вещества 3 класса опасности, как железо и марганец. Их содержание определяли фотометрическим методом по ГОСТ 4011-72 «Вода питьевая. Метод измерения массовой концентрации железа» и ГОСТ 4947-72 «Вода питьевая. Метод определения содержания марганца». Фторид-ионы выявляли фотометрически по ГОСТ 4386-89 «Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов».

Для микробиологической характеристики определяли общее микробное число, общие колиформные бактерии (**ОКБ**) и термотолерантные колиформные бактерии (**ТКБ**) согласно МУК 4.2.1018-01 «Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды».

## Результаты и их обсуждение

Проведенными исследованиями установлено, что показатели цветности и мутности во всех пробах 1-го и 2-го источников были достоверно меньше нормы, установленной СанПиН – в 28 и 13 раз, соответственно (табл. 1). Общая жесткость воды также была ниже нормативного уровня. Водородный показатель находился в пределах значений СанПиН.

Таблица 1

Санитарно-химические показатели состава питьевой воды

Показатели	Нормы по СанПиН 2.1.4.1074-01	Объекты водоснабжения	
		1	2
Цветность, град.	20,0	0,72±0,0048*	1,55±0,0026*
Мутность, мг/л	1,5	0,22±0,0028*	0,24±0,0047*
рН	7,0–9,0	7,56±0,0043	7,58±0,0031
Общая жесткость, °Ж	10,0	7,70±0,0047*	7,48±0,0012*

Примечание: \* – достоверность различий показателей с нормой (p < 0,05)

Таблица 2

Микроэлементный состав питьевой воды

Показатели	Нормы по СанПиН 2.1.4.1074-01	Объекты водоснабжения	
		1 группа	2 группа
Железо, мг/л	0,3	0,03±0,0009*	0,005±0,0027*
Марганец, мг/л	0,1	< 0,01	< 0,01
Сухой остаток, мг/л	1000,0	416,7±0,033*	583,3±0,033*
Фториды, мг/л	0,5–1,5	0,33±0,0033*	0,41±0,0033*

Примечание: \* – достоверность различий показателей с нормой (p < 0,05)

**С.В. Пантелеев**,  
доцент кафедры  
общей  
и биологической  
химии, ФГБОУ ВПО  
Ульяновский  
государственный  
университет

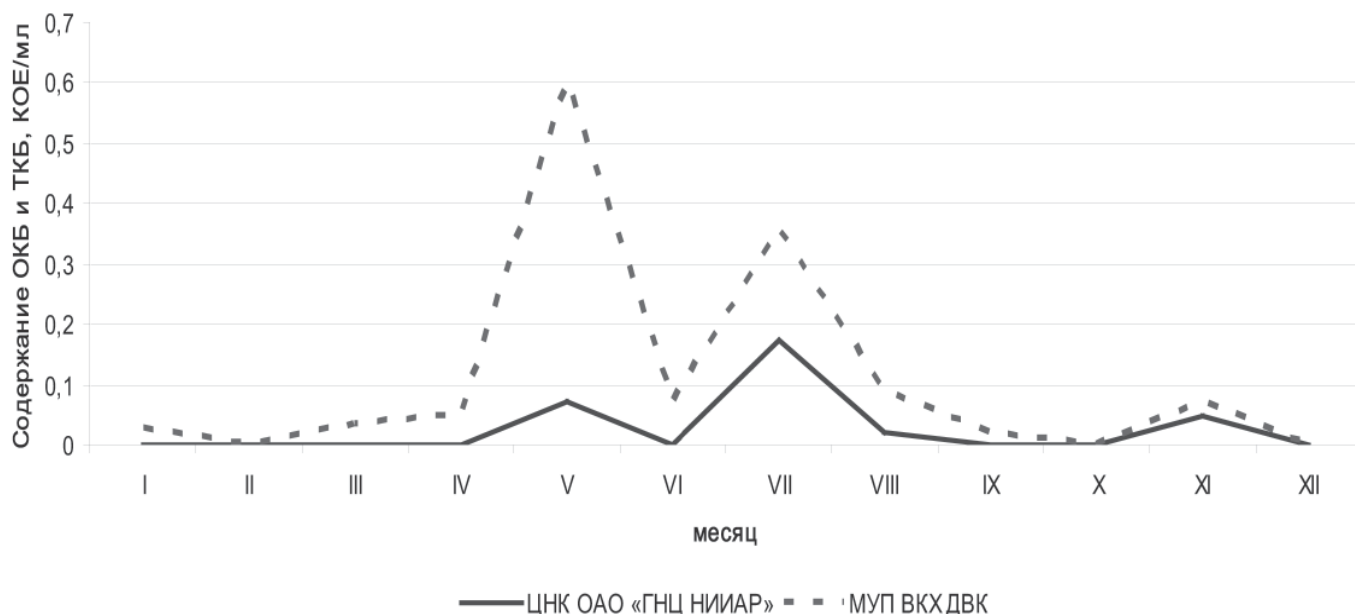
В воде источников питьевого водоснабжения не отмечалось превышение допустимых концентраций железа, марганца, фторидов и сухого остатка (табл. 2)

Анализ результатов мониторинга микробиологических показателей в контрольных точках водозабора показал, что в 2010 г. отмечалось сезонное ухудшение качества питьевой воды с апреля по сентябрь на фоне сохранения низкого содержания кишечных палочек в осенне-зимний период (рис. 1). Выявленное колебание бактериологических показателей объясняется циклами жизнедеятельности микроорганизмов, когда повышение температуры создает благоприятные условия для их развития.

Таким образом, эколого-гигиеническая оценка не выявила превышения санитарно-химических показателей и микроэлементного состава питьевой воды, получаемой на двух водоподъемных станциях г. Димитровград с различными способами водоподготовки. Обнаружено сезонное увеличение показателей бактериологического загрязнения, проявлявшееся в повышении содержания в водопроводной воде колиформных бактерий в весенне-летний период.

## Заключение

Санитарно-химические показатели и микроэлементный состав питьевой воды, поступающей из водозаборов с различной системой очистки из распределительной сети г. Димитровград, достоверно ниже нормативного уровня, что свидетельствует о её высоком качестве.



**Рис. 1.** Сезонные изменения качества питьевой воды из водопроводной сети по микробиологическим показателям (ОКБ, ТКБ) по месяцам за 2010 г.

Установлено сезонное изменение микробиологических показателей водопроводной воды, характеризующееся значительным повышением уровня общего микробного числа и колиформных бактерий в весенне-летний и снижением в осенне-зимний периоды.

#### Литература

1. Онищенко Г.Г. Гигиеническая оценка обеспечения питьевой водой населения Российской Федерации и меры по её улучшению // Гигиена и санитария. 2009. № 2. С. 4-13.
2. Недачин А.Е. Проблемы эпидемической безопасности питьевого водопользования населения России / Недачин А.Е., Артемова Т.З., Дмитриева Р.А., Доскина Т.В., Талаева Ю.Г., Иванова Л.В., Буторина Н.Н.,

#### Ключевые слова:

питьевая вода,  
эколого-  
гигиеническая  
оценка

Лаврова Д.В., Санамян А.Г., Загайнова А.В., Алешня В.В., Журавлев П.В., Головина С.В., Панасовец О.П., Савилов Е.Д., Мамонтова Л.М., Анганова Е.В. // Санитарный врач. 2005. № 5. С. 14-18.

3. Рахманин Ю.А. Актуальные проблемы комплексной гигиенической характеристики факторов городской среды и их воздействия на здоровье населения / Ю.А. Рахманин, С.И. Иванов, Новиков С.М., Ревазова Ю. А., Русаков Н.В. // Санитарный врач. 2007. № 4. С. 5-7.

4. Онищенко Г.Г. Городская среда и здоровье человека // Санитарный врач. 2007. № 1. С. 3-5.

5. Тулакин А.В, Гигиеническая оценка работы УФ-станций нового поколения по обеззараживанию сточных вод / А.В. Тулакин, Г.В. Цыплакова, Г.П. Амплеева, А.Д. Поляков // Санитарный врач. 2009. № 3. С. 9-19.

O.V. Fokeeva, N.I. Potaturkina-Nesterova, O.Yu. Shrol, S.V. Pantelev

## POTABLE WATER ASSAY IN THE CITY OF DIMITROVGRAD

An assessment was made for the ecological and hygienic quality of samples of pipeline water taken from two distribution networks in the city of Dimitrovgrad. These networks feature different water treatment and disinfection systems. The samples were regularly taken from preset sampling points over the period of one year.

**Key words:** potable water, ecological and hygienic assessment

# Низкомолекулярные ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ ПОЧВ СЕВЕРНОЙ И КРАЙНЕСЕВЕРНОЙ ТАЙГИ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

**Методом хромато-масс-спектропии выявлен качественный состав водорастворимых низкомолекулярных органических кислот (НМОК) в органогенных горизонтах суглинистых почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми. Используются две методики – детектирование кислот без изменения их химического состава, а также в виде триметилсилированных производных (ТМС). Содержание НМОК, переведенных ТМС, определенное методом газожидкостной хроматографии, варьирует в пределах 0,9-15,8 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует 0,1-2,1 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений почв.**

## Введение

Особенностью целинных биогеоценозов Европейского севера является образование значительных количеств разнообразных водорастворимых низкомолекулярных органических кислот (НМОК), которые обладают рядом экологических функций. Гидрохимические функции НМОК выражаются во влиянии на состав и свойства поверхностных вод и активном участии в транспорте различных продуктов выветривания и почвообразовании в географическом пространстве. Педогенные функции осуществляются в формировании генетического профиля почв подзолистого типа. В настоящее время изучение состава НМОК становится весьма актуальным в связи с необходимостью решения глобальных проблем загрязнения окружающей среды. Образование органоминеральных комплексных соединений и их миграция – основной, если не единственный, способ снижения концентрации тяжелых металлов, радионуклидов и других токсикантов в поверхностных горизонтах почв [1].

Цель работы – определение НМОК в водных вытяжках почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми.

## Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали органогенные горизонты почв: глееподзолистой (№ I), торфянисто-подзолисто-глееватой (№ II) и торфяно-подзолисто-глеевой (№ III). Первые две почвы относятся к подзоне северной, третья – крайнесеверной тайги (табл. 1).

При сходстве почвообразующих пород суглинистого состава почвы формируются в разных гидротермических условиях. Глееподзолистые почвы развиваются на хорошо дренированных участках в условиях промывного водного режима, испытывая кратковременное переувлажнение. Дополнительное увлажнение торфянисто-подзолисто-глееватых почв определяется мезорельефом через горизонтальное и боковое перераспределение влаги и веществ с поверхностным и внутрипочвенным стоком. В торфяно-подзолисто-глеевых почвах, развивающихся на плоских водоразделах и представляющих дальнейшую стадию гидроморфизма, переувлажнение связано с застоем атмосферных осадков вследствие затрудненого оттока. По температурному режиму все изучаемые таежные почвы относятся к типу умеренно-холодных сезоннопромерзающих. Вместе с тем, первые две почвы заметно теплее третьей [2].

Различия гидротермических режимов вызывают изменения в составе биоты исследуемых участков – главного источника продуцируемых в почве НМОК. Преобладающим компонентом микробной биомассы всех исследуемых почв являются грибы. Они продуцируют НМОК, углекислый газ и, соответственно, угольную кислоту за счет нейтральных питательных веществ (в осо-

**Е.В. Шамрикова\***,  
кандидат биологических наук, заведующая лабораторией генезиса, географии и экологии почв отдела почвоведения, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

**И.В. Груздев**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник экоаналитической лаборатории, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

\* Адрес для корреспонденции: shamrik@ib.komisc.ru

бенности углеводов). Биомасса грибов, а также их видовое разнообразие снижается от 35 видов в северной тайге до 25 в крайнесеверной. Увеличение увлажнения почв в пределах катены также определяет сужение видового разнообразия грибов. Во всех сообществах преобладают грибы рода *Penicillium*, постоянно присутствуют представители рода *Mortierella* и *Geomyces pannorum* [3]. Кислотные компоненты образуются в почве также в процессе функционирования высших растений за счет преимущественного поглощения катионов по сравнению с анионами [4]. Первые две почвы сформированы под еловым лесом, в напочвенном покрове глееподзолистой преобладают зеленые мхи, торфянисто-подзолисто-глеевой – политрихум. Растительностью торфяно-подзолисто-глеевой почвы является лесотундра (островами встречающаяся в крайнесеверной тайге [5]) – ерниковые заросли с редкими низкоствольными елями, березами и зелеными, политриховыми и сфагновыми мхами, а также осоковыми в напочвенном покрове. Появление кустарничковой тундры существенно изменяет качество и количество органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации по сравнению с лесными сообществами [6]. Водные суспензии готовили при массовом отношении почвы к воде 1:25, встряхивали 15 мин на электромеханической мешалке, фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» (диаметр пор 2 мкм). Углерод органических соединений водных вытяжек из почв (С<sub>орг</sub>) определяли фотометрическим методом по методике дихроматной окис-

**В.В. Пунегов,**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела Ботанический сад, ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО Российской академии наук

**Н.Б. Александрова,**  
студент, ФБГОУ ВПО Сыктывкарский государственный университет

ляемости проб различных вод с применением анализатора жидкости «Флюорат-02» (ПНДФ 14.1.2:4 190-03). Относительная погрешность метода  $\delta$  составляет 15 % ( $P = 0.95$ ) [7]. Значения рН вод измеряли потенциометрически (ГОСТ 26423-85), погрешность методики 0,1 ед. рН ( $P = 0.95$ ).

Качественный анализ водных вытяжек выполняли методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре "TRACE DSQ" ("Thermo Electron") по двум методикам – детектируя кислоты без изменения их химического состава, а также в виде триметилсилированных производных [8]. Количественный анализ осуществляли только в отношении кислот, переведенных в ТМП, на хроматографе «Кристалл 2000М» с модулем для капиллярных колонок и пламенно-ионизационным детектором. Применяли капиллярную колонку с неподвижной фазой SE-54 длиной 25 м диаметром 0.2 мм. Газ-носитель – гелий с объемным расходом через колонку 0,56 см<sup>3</sup>/мин. Газо-жидкостную хроматографию (**ГЖХ**) выполняли в следующем режиме работы хроматографа: температура испарителя 280 °С, температура детектора 255 °С, температура термостата колонок начальная 130 °С, скорость подъема температуры в термостате колонок 3 °С/мин до 200 °С и 10 °С/мин далее до 280 °С. Регистрацию и обработку хроматографической информации выполняли, используя компьютерную программу «Хроматек-Аналитик» (СКБ «Хроматэк», г. Марий Эл). С помощью микрошприца МШ-1 отбирали и инжектировали в испаритель хроматографа 0,5 мкдм<sup>3</sup> анализируемого раствора. Анализ одной

**Таблица 1**

Объекты исследований

№ почвы	Название почвы	Индекс образца, глубина (см)	№ образца	рН <sub>вод</sub>	ρ, г/дм <sup>3</sup>		ω(C <sub>орг</sub> ) <sub>НМОК</sub> , %
					C <sub>орг</sub>	НМОК	
<i>Северная тайга</i>							
I	Глееподзолистая	A0 (0-5)	1	4,50	0,344	0,0135	1,6
II	Торфянисто-подзолисто-глееватая	O1 (0-10)	2	4,15	0,354	0,0064	0,6
		O2 (10-18)	3	3,94	0,429	0,0014	0,1
<i>Крайнесеверная тайга</i>							
III	Торфяно-подзолисто-глеевая	O1 (0-15)	4	3,98	0,298	0,0158	2,1
		O2 (15-23)	5	3,91	0,174	0,0043	0,9
		O3 (23-28)	6	3,95	0,137	0,0009	0,3

Примечание: ρ(C<sub>орг</sub>) – массовая концентрация углерода органических соединений водных вытяжек, рНМОК – массовая концентрация НМОК, ω(C<sub>орг</sub>)<sub>НМОК</sub> – массовая доля углерода НМОК от C<sub>орг</sub>



и той же аналитической пробы повторяли два раза. Обеими методиками определяли НМОК, находящихся в водных вытяжках как форме кислот, так и в форме солей. Относительная погрешность измерения содержания НМОК составляет  $+δ < 3\%$ . Химический анализ объектов проводили в аккредитованной лаборатории «Экоаналит», отдела почвоведения и Ботанический сад Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

## Результаты и их обсуждение

### Качественный анализ НМОК в водных вытяжках почв

Все водные вытяжки имеют кислую реакцию среды ( $pH_{\text{вод}} 3,91-4,32$ ) (табл. 1). Как было показано, две используемые методики качественного определения НМОК дают результаты, дополняющие друг друга, так как идентифицированные органические соединения практически не дублируются. Связано это с различной диэлектрической проницаемостью экстрагентов. Бутилацетат, используемый при детектировании НМОК в виде

эфиров, имеет  $\epsilon_1 \approx 6$ ; этиловый спирт, применяемый при определении кислот в виде их ТМП –  $\epsilon_2 \approx 25$ . Разница  $\epsilon$  определяет перечень НМОК и степень их перехода (эффективность экстракции) из водной фазы в органическую, которая затем анализируется методами хромато-масс-спектрологии и ГЖХ [8].

Среди объединенного массива НМОК, как и для почв средней тайги [9], выделены два класса – алифатические и ароматические. Каждый класс дополнительно разбит на две группы – незамещенные (одно- и двухосновные кислоты) и замещенные – в основном оксикислоты (одно-, двух- и трехосновные кислоты, содержащие в составе одну или несколько –ОН-групп). Состав водных вытяжек изучаемых почв выявил общие черты, вместе с тем разница условий формирования почв определяет некоторые различия в составе НМОК (табл. 2).

1. От почвы № I к почве № II и III последовательно снижается разнообразие кислот (24, 20 и 16, соответственно) Это может быть обусловлено снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих

Таблица 2

Низкомолекулярные органические кислоты водных вытяжек органогенных горизонтов почв, идентифицированные методом хромато-масс-спектрологии по двум методикам: определение в виде триметилсилированных производных (выделено курсивом) и без изменения химического состава

Классы соединений		Почвы		
		Глееподзолистая	Торфянисто-подзолисто-глееватая	Торфяно-подзолисто-глеевая
Карбоновые кислоты	Алифатические	Незамещенные	2-этилгексановая (2-этилкапроновая), <i>пентановая (валериановая)</i>	<i>этандиовая (щавелевая)</i>
			октандекановая (стеариновая)	
			<i>бутандионовая (янтарная), 2,4-гексадионовая (сорбиновая), тетрадекановая (миристиновая), гександекановая (пальмитиновая)</i>	
	Замещенные		2-оксигексановая (2-оксикапроновая)	–
			2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая), 1-оксипропан-1, 2, 3-трикарбоновая (изолимонная), 2,3,4,5,6-пентаоксигексановая (галактоновая), 1,2-диоксипропионовая (глицериновая), оксипутандиовая (яблочная), 3-оксипутановая (3-оксимасляная), глюконовая (сахарная)	
Ароматические	Незамещенные	бензойная (бензолкарбоновая), фенилуксусная (–толуиловая)	–	–
	Замещенные	o-оксибензойная (салициловая), 4-окси-3,5-диметоксибензойная (3,5-диметилгалловая)	–	–
		бензол-1,2-дикарбоновая (o-фталевая), 4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая), 2,6-дихлорбензойная, 3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)		–

микроорганизмов в связи с повышением влажности, а в почве № III еще и более жесткими температурными условиями, а также изменением растительности. Указанные обстоятельства сближают факторы образования НМОК почвы № III с почвами тундры, отдаляя их от глееподзолистых. Именно по этой причине набор НМОК в третьей (торфяно-подзолисто-глеевой почве), сформированной в крайнесеверной тайге, совпадает с таковым для тундровой автоморфной суглинистой почвы. Исключение составляет лишь присутствующая здесь двухосновная незамещенная щавелевая кислота ( $pK_{a1} = 1,27$ ) [9], обнаруженная также и почве № II. Разнообразие кислот в почвах № II и III снижается с глубиной (т.е. с увеличением степени разложения органического субстрата).

2. Около половины от общего набора кислот – оксикислоты (14, 12 и 8, соответственно). Диапазон значений  $pK_a$  карбоксильных групп идентифицированных алифатических оксикислот (либо  $pK_{a1}$  для двух- и трехосновных оксикислот), в основном, 3,2-4,0.

3. Все почвы характеризуются близким разнообразием алифатических кислот (15-17). Большой перечень ароматических кислот отмечен в глееподзолистой почве (8), в более влажных почвах он существенно ниже (1-3). Карбоксильные группы незамещенных ароматических кислот характеризуются  $pK_a > 4,2$ . Кислотность –СООН-групп замещенных ароматических кислот существенно варьирует в зависимости от природы заместителя и его положения в кольце. Так, карбоксильная группа пара-замещенной оксибензойной кислоты имеет  $pK_a = 4,6$ , ее мета-изомер –  $pK_a = 4,1$ , орто-изомер (салициловая кислота, идентифицированная только в почве № I) –  $pK_a = 3,0$ . Ароматические оксикислоты (фенолкарбоновые кислоты) содержат в своем составе –

**Ключевые слова:**

водорастворимые  
низкомолекулярные  
органические  
кислоты,  
физико-химические  
методы исследований

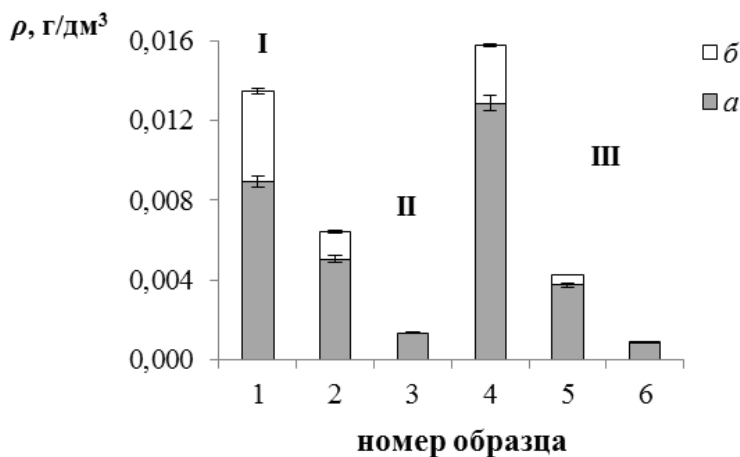
ОН-группу с  $pK_a \approx 10$ , обладающую весьма слабокислотными свойствами [10]. По мнению содержание фенольных соединений определяет степень увлажнения, проявляющаяся через биологический фактор – интенсивность деятельности микроорганизмов, которые способны как усиливать, так и замедлять разложение ароматических структур [11].

4. Изучаемые почвы по сравнению с более южными почвами средней тайги имеют существенно меньший перечень алифатических незамещенных предельных и непредельных одно- и двухосновных кислот [12]. Связано это с наличием более благоприятных термических условий, меньшей увлажненностью почв и большим разнообразием и количеством микроорганизмов по сравнению с изучаемыми почвами [3]. Указанные обстоятельства способствуют окислению оксикислот до многоосновных и дегидратации оксикислот до непредельных [12]. Диапазон значений  $pK_a$  данных кислот равен 4,5-6,0.

*Количественный анализ НМОК и углерода органических соединений в водных вытяжках почв*

Поскольку количественные характеристики по содержанию НМОК получены лишь для той части кислот, которая идентифицирована в виде ТМП, то следует учитывать, что масса части кислот (алифатические одно- и двухосновных кислот, табл. 2) не учтена при проведении количественного анализа в виду ограничения возможностей данной методики. Количественный анализ органических соединений, идентифицированных без изменения состава, проведен не был. Таким образом, выводы, полученные по закономерностям содержания НМОК в почвах, существенно зависят от способа пробоподго-





**Рис. 1.** Массовые концентрации НМОК в водных вытяжках образцов почв: а –  $pK_a$  ( $pK_{a1}$ ) < 4,0, б –  $pK_a$  ( $pK_{a1}$ ) > 4,2.

товки объектов исследования, т.к. идентифицируются узкие группы НМОК со специфическими свойствами, что подтверждают низкие значения массовых долей углерода определенных нами кислот (0,1-2,1 % от общего содержания углерода органических соединений). Общее содержание НМОК в образцах равно 0,90-15,86 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Содержание углерода органических соединений и НМОК в почвах II и III снижается с глубиной (рис. 1), что согласуется с ранее полученными результатами [12] и связано с разложением и трансформацией (полимеризацией) новообразованных органических соединений [13].

С увеличением степени увлажненности почв, принадлежащих одной катене (почвы № I и II), отмечено не только уменьшение разнообразия НМОК, но и снижение их содержания. Напротив, в почве № III (ее верхнем слое) на фоне дальнейшего снижения разнообразия кислот их массовая концентрация увеличивается по сравнению с более южными почвами, равно как и по сравнению с тундровыми автоморфными [9]. Возможно, их накопление связано с застоем влаги, в отличие от двух других почв, что препятствует миграции новообразованных кислот в более низкие позиции рельефа и, соответственно, способствует их аккумуляции.

Набор и соотношение НМОК разной силы в составе общего количества кислот в разных образцах неодинаковы (рис. 1). Наиболее сильная из органических кислот – щавелевая ( $pK_{a1} = 1,27$ ) обнаружена в образцах №№ 2, 3, 5, 6, причем в образцах 2 и 5 ее содержание равно 1,2-1,5, в образцах 3 и 6 – 0,2-0,4 мг/дм<sup>3</sup>, что составляет более 20 % от общей массы НМОК в этих образцах и существенно выше по сравнению с ее количест-

вом в почвах средней тайги [12]. Изолимонная ( $pK_{a1} \approx 3$ ) и яблочная ( $pK_{a1} \approx 3,46$ ) кислоты встречается в почве № I в количестве около 1 мг/дм<sup>3</sup> каждая (по 8 %), а также в образце № 4 (почва № III) – 3-4 мг/дм<sup>3</sup> (около 20 % каждая). В заметных количествах во всех почвах встречаются молочная (11-45 %) и глицериновая (5-25 %) кислоты.

## Заключение

Общая массовая концентрация углерода органических соединений в водных вытяжках почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми равна 0,9-15,8 мг/дм<sup>3</sup>. Массовая доля углерода идентифицированных органических соединений составляет 0,1-2,1 %.

Разнообразие и количество водорастворимых НМОК в почвах весьма динамично и зависит от особенностей биоты, степени разложенности органического субстрата, а также рельефа участка, определяющего миграцию (аккумуляцию) новообразованных НМОК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 12-Т-4-1006 «Экологические качества эталонных почв Европейского Северо-Востока России, их биоорганический потенциал как критерий продуктивности и охраны в свете подготовки Красной книги почв Республики Коми».*

## Литература

1. Кауричев И.С. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях / И.С. Кауричев, И.М. Яшин, В.А. Черников. М.: Изд-во МСХА, 1996. С. 37-120.
2. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар: Изд-во КРТ, 2010. С. 105-112 с.
3. Хабибуллина Ф.М. Почвенная микобиота естественных и антропогенно нарушенных экосистем северо-востока Европейской части России. Автореф. дисс.... д-ра биол. наук. Сыктывкар. 2009. 40 с.
4. Abrahamsen G. Effect of acid deposition on properties and leaching of gley district brunisolic soil in Norway | Abrahamsen G., Stuanes A.O. // Water, air and soil pollution, 1986. V. 31. P. 865-878.
5. Производительные силы Коми АССР. Т. III. Ч. I. Растительный мир. М.: Изд-во АН СССР. 1954. 377 с.

6. Барановская А.В. особенности гумусонакопления и состава гумуса в почвах Коми АССР // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. географическая. 1952. Вып. 1. С. 139-171.
7. Ванчикова В.А. О новой методике определения содержания углерода водорастворимых органических соединений в почвах / В.А. Ванчикова, Е.В. Шамрикова, Т.С. Сытарь, В.Г. Казаков // Почвоведение, 2006. № 10. С. 1200-1204.
8. Шамрикова Е.В. Идентификация водорастворимых органических соединений почв северной тайги республики Коми методом хромато-масс-спектрологии / Е.В. Шамрикова, И.В. Груздев, В.В. Пунегов, Е.В. Ванчикова, А.А. Ветошкина // Вода: химия и экология, 2011. № 10. С. 58-63.
9. Шамрикова Е.В. Особенности образования водорастворимых низкомолекулярных органических кислот в автоморфных суглинистых почвах тундры и тайги Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В, Ванчикова Е.В. // Тез. VI съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева. 2012. (в печати).
10. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. М.: Изд-во Мир, 1974. 1131 с.
11. Малинина М.С. Фенольные соединения в растворах различных типов почв Центрального лесного заповедника / М.С. Малинина, С.В. Иванилова // Почвоведение. 2008. № 4. С.421-430.
12. Шамрикова Е.В. Исследование водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание индивидуальных органических соединений / Е.В. Шамрикова, В.В. Пунегов, И.В. Груздев, Е.В. Ванчикова, А.А. Ветошкина // Почвоведение, 2012. № 8. (в печати)
13. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ. 1992. 399 с.
14. Шамрикова Е.В. Кислотность КС1-вытяжек из органогенных горизонтов подзолистых почв: источники, возможные равновесия // Почвоведение, 2010. № 7. С. 1-8.



E.V. Shamrikova, I.V. Gruzdev, V.V. Punegov, N.B. Alexandrova

## LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS IN SOIL OF THE NORTH AND ARCTIC TAIGA OF KOMI REPUBLIC

The method of chromatographic mass spectroscopy was used to establish the qualitative composition of the water-soluble low molecular weight organic acids (LMWOA) in organogenic horizons of the loamy soil in the north and arctic taiga of the Komi Republic. Two methods were used, namely the detection of acids as ethers and as a trimethylsilyl derivatives (TMS). The content of LMWOA reduced to TMS was estimated using gas liquid chromatography. It was shown to vary between 0.9 and 15.8 mg/dm<sup>3</sup>, which complied with 0.1-2.1 % carbon concentration in water-soluble organic compounds in soil.

**Key words:** water-soluble low molecular weight organic acids, physics and chemical studies

# АНАЛИЗ

## НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ В СНЕГЕ Г. УССУРИЙСК

**Приведены результаты исследования нано- и микрочастиц атмосферных взвесей, содержащихся в снеге г. Уссурийск зимой 2011-2012 г. Показано применение лазерного анализатора частиц для изучения качественного и количественного состава взвесей атмосферных осадков. Выявлено распределение взвешенных в воздухе частиц различных размеров и генезиса в различающихся антропогенной нагрузкой районах города.**



Рис. 1. Станции отбора проб (пояснение в табл. 1).

### Введение

Атмосфера – один из каналов обмена и перераспределения вещества на Земле [1], поэтому изучение качественного и количественного состава атмосферных взвесей, содержащихся в дождевой воде и снеге, позволяет получить важные сведения о круговороте вещества в природе.

Данная работа продолжает нашу серию исследований, посвященных сбору данных о количественном (гранулометрическом и фракционном), а также качественном (минералогическом и химическом) составе взвесей городов Дальнего Востока [2, 3].

В работе использован метод гранулометрического анализа взвесей, находящихся в снеге.

### Материалы и методы исследования

Пробы снега собирались на 10 станциях в г. Уссурийск, различающихся экологическими условиями (рис. 1).

Снег собирался по методике [4] в момент снегопада зимой 2011-2012 г.

Гранулометрический анализ осуществляли на лазерном анализаторе частиц «Analysette

**К.С. Голохваст\***,  
кандидат биологических наук, доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

**Е.В. Соболева**,  
кандидат биологических наук, доцент кафедры естественнонаучного образования, Школа педагогики, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

22 NanoTech» (фирма «Fritsch»). Атомно-абсорбционный анализ проводили на спектрофотометре «Shimadzu 6800».

### Результаты и их обсуждение

Согласно нашей классификации [2], частицы взвесей разделяются по размерам на пять классов: 1) от 0,1 до 1 мкм (соответствует PM1), 2) от 1 до 10 (соответствует PM10), 3) от 10 до 50 мкм, 4) от 50 до 100 и 5) более 100 мкм.

Размеры и процентное соотношение фракций в пробах взвеси со всех станций отбора показаны на рис. 1-3 в виде кривых. Результаты по району 8 даны в табл. 2).

Обобщающие результаты приведены в табл. 2. Как можно видеть, самые опасные частицы с диаметром от 10 до 70 нм в преобладающей концентрации (более 80 %) найдены в районе 6, где находится Уссурийский локомотиворемонтный завод филиал ОАО "ЖЕЛДОР-РЕММАШ" и рефрижераторное вагонное

\* Адрес для корреспонденции: droopy@mail.ru

депо "Уссурийск" ОАО «РЖД», железнодорожные пути и автомобильная трасса.

Мы предположили, что это наночастицы металлов или их оксидов, поскольку природные (минеральные) или техногенные частицы, кроме, может быть, металлических микрометеоритов [5], в таком состоянии в снеге находиться не могут [6, 7]. В пользу этой гипотезы можно привести тот факт, что на официальном сайте Уссурийского ЛРЗ (<http://www.ulrz.ru>) приводятся следующие услуги: «... Восстановление деталей методом хромирования, осталивания, лужения, цинкования, никелирования...».

Была выдвинута гипотеза, что это наночастицы оксидов железа ( $Fe_2O_3$ ) или хрома ( $Cr_2O_3$ ), как продукты «пыления» наиболее распространенных технологий. Для верификации пробы снега в растаявшем состоянии были исследованы методом атомной адсорбции и показано присутствие в пробах Cr в концентрации 0,001 мкг/мл, т.е.  $\sim 1 \text{ мг/м}^3$ .

Была предпринята попытка выявить и верифицировать частицы металлов с помощью сканирующей электронной микроскопии. К сожалению, учитывая размерность частиц (от 10 до 70 нм) и ограниченность ширины электронного пучка зондовой приставки к микроскопу достоверно установить тип металла не удалось.

Значимые концентрации «экологически важных» частиц (менее 10 мкм (PM10)), взвешенных в атмосферном воздухе, выявлено в районах 3, 4, 9 и 10. Это можно объяснить повышенным грузопотоком транспорта (районы 3 и 4) и близко находящимися котельными (район 9 и 10).

Гранулометрический состав взвесей даже без качественного анализа может быть полезным для оценки экологической нагрузки. Можно предположить, что наиболее показательным примером выбросов котельных является район 9, в гранулометрическом анализе взвесей которого выделяется три пика: сажа (от 3 до 50 мкм), продукты неполного горения (от 50 до 100 мкм) и угольная пыль, сдуваемая из вагонов при транспортировке и выгрузке (300-600 мкм).

Наиболее крупные частицы взвесей (до 1 мм) встречались в образцах из районов, находящиеся в фоновой зоне (район 7) и лесополосе (район 1).

**П.А. Никифоров,**

кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии металлов и металловедения, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

**Н.К. Христофорова,**

доктор биологических наук, профессор кафедры общей экологии, Школа естественных наук, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

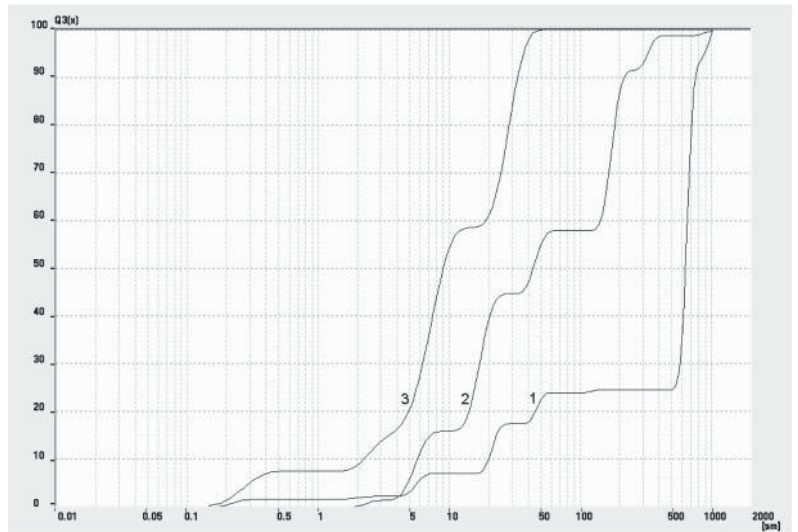
**А.Н. Гульков,**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

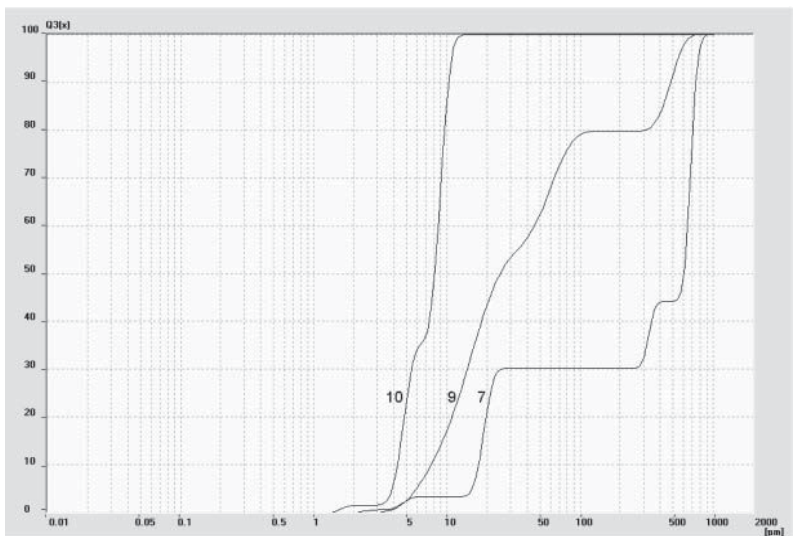
**Таблица 1**

Станции отбора в г. Уссурийск

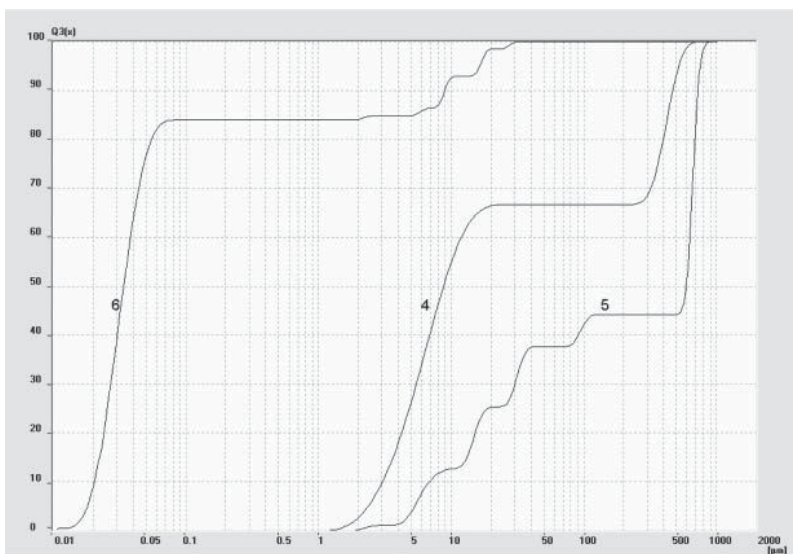
Станция	Описание
1	Юго-восточная часть города, микрорайон «Сахарный завод», трасса (до осени 2011 г. – федеральная трасса М 60). Пробы отобраны на расстоянии 50 м от трассы в районе лесополосы.
2	«Юго-восточная часть города, микрорайон «Сахарный завод», трасса (до осени 2011 г. – федеральная трасса М 60). Во время отбора регистрировался с-з ветер. Крупные предприятия – ОАО «Приморский сахар», Уссурийский мясокомбинат, расположены по этому направлению. Пробы отобраны на расстоянии 20 м от трассы.
3	Объездная трасса с подветренной стороны. 5 м от трассы.
4	Объездная трасса – противоположная обочина. 5 м от трассы
5	Западная часть г. Уссурийск, промышленная зона – Уссурийский локомотивно-ремонтный завод, вагонно-рефрижераторное депо, железнодорожная станция «Уссурийск», железная дорога, автомобильная трасса. Во время отбора ветра не наблюдалось (экран домов). Пробы отбирались рядом с жилым домом (пр-т Блюхера, 38), рядом с автобусной остановкой, 5 м от дороги.
6	Западная часть г. Уссурийска. Рядом со станцией «5», но на противоположной стороне проспекта. Проба отобраны на расстоянии 5 м у дороги.
7 («фон»)	Южная окраина г. Уссурийск, с. Утесное, лесополоса. Станция характеризуется низкой величиной грузопотока, отсутствием крупных промышленных предприятий. 20 м от проселочной дороги.
8	Центр г. Уссурийск, небольшие котельные, грузопоток 1560 автомобилей в час, плотное размещение светофоров, скопление транспорта в пробках. 10 м от дороги.
9	Крупная котельная № 5 УМУПТС, регулярно по железно-дорожным путям подходят составы с углем. Пробы отобраны за территорией предприятия с подветренной стороны.
10	Северный микрорайон города. Здесь расположены многочисленные оптовые базы, несколько небольших котельных, мощный грузопоток (до осени 2011 г. – федеральная трасса М 60). 20 м от трассы



**Рис. 1.** Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из районов 1, 2 и 3.



**Рис. 2.** Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из районов 4, 5 и 6.



**Рис. 3.** Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из районов 7, 9 и 10.

**Таблица 2**

Распределение частиц в снеге по фракциям на станциях отбора проб\*

Фракция, Ж	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 0,1 - 1	0,2-0,3 2%		0,15-0,5 8%			0,01-0,07 84%		0,1-0,5 5%		
2 1 - 10	2-3 1%	2-3 2%	2-5 7%	1-20 66%	2-3 1%	2-3 1%	2-3 1%			2-3 2%
	4-8 7%	4-9 13%	6-15 40%		4-10 12%	5-7 3%	4-6 4%	5-10 15%	3-50 55%	4-6 33%
3 10 - 50	20-35 10%	10-30 30%			10-25 14%	20-30 5%	20-35 26%	10-20 80%		
	40-50 7%	35-60 14%	20-50 45%		30-45 12%	30-40 2%				
4 50 - 100					70-120 7%				50-100 25%	
5 более 100	100-120 1%	120-300 33%		300-600 34%			350-450 14%		300-600 20%	
	500-800 65%	300-450 6%			500-900 54%					
	800-1000 7%	700-1000 2%					500-1000 55%			

\* Черным цветом выделена крайне опасная зона, красным – зона с повышенной экологической нагрузкой, желтым – с умеренной нагрузкой, зеленая - относительно безопасная зона.

**Таблица 3**

Физические параметры частиц взвеси, содержащихся в снеге в различных районах г. Усурийск

Параметры /район	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Средний арифметический диаметр, мкм	519,41	104,67	15,43	146,99	386,19	2,06	432,22	15,60	120,85	7,48
Мода, мкм	642,69	175,28	30,62	427,28	666,99	0,031	666,99	11,66	495,62	8,99
Медиана, мкм	633,24	43,78	9,02	8,77	588,89	0,034	599,06	11,89	25,13	8,08
Отклонение, мкм <sup>2</sup>	87950,51	16927,15	155,95	42353,05	104835,48	29,05	91953,38	83,06	35803,62	5,84
Среднеквадратичное отклонение, мкм	296,56	130,10	12,49	205,79	323,78	5,39	303,24	9,11	189,22	2,41
Коэффициент отклонения, %	57,09	124,30	80,90	140,00	83,84	260,96	70,16	58,42	156,56	32,29
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	5554,40	3324,78	24167,38	8331,55	2346,65	<b>1711471,75</b>	1436,91	5286,37	3264,41	9303,11

Примечание: – черным цветом выделена крайне опасная (с точки зрения экотоксикологии) удельная поверхность.



Более детальные физические характеристики частиц взвеси, полученные с помощью лазерного анализатора, приведены в табл. 3).

Следует отметить, что частицы наиболее мелкого размерного состава из района 6 обладают большой удельной площадью поверхности (до  $1\,711\,471,75\text{ см}^2/\text{см}^3$ ) и могут сорбировать на себе значительное количество токсических веществ.

Частицы в наноразмерном состоянии, согласно [8], обладают наиболее реакционной активностью, среди остальных размерных форм (микро, мезо, макро) – вплоть до токсического поражения. Эти свойства наночастиц можно объяснить их уникальными физико-химическими свойствами, среди которых, как наиболее важные, необходимо выделить критический дзета-потенциал поверхности и малые размеры, позволяющие частицам попадать внутрь клетки. Эти свойства, в основном, и характеризуют токсичность наноматериалов, в первую очередь, из-за вызова активации внутриклеточных процессов перекисного окисления.

Полученные данные позволяют провести первичное эколого-гигиеническое районирование г. Уссурийск по содержанию нано- и микрочастиц атмосферных взвесей.

#### **Литература**

1. Шевченко В.П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.

#### **Ключевые слова:**

взвеси,  
микрочастицы,  
экологический фактор

2. Голохваст К.С. Гранулометрический и минералогический анализ взвешенных в атмосферном воздухе частиц / К.С. Голохваст, Н.К. Христофорова, П.Ф. Кику, А.Н. Гульков // Бюллетень физиологии и патологии дыхания, 2011. № 2 (40). С. 94-100.

3. Голохваст К.С. Первые данные по вещественному составу атмосферных взвесей Владивостока / К.С. Голохваст, И.Ю. Чекрызов, А.М. Паничев, П.Ф. Кику, Н.П. Христофорова, А.Н. Гульков // Известия Самарского научного центра РАН, 2011. Т. 13, № 1(8). С. 1853-1857.

4. Патент на полезную модель № 100263 / Голохваст К.С., Гульков А.Н., Паничев А.М. Устройство для исследования природных взвесей в воздухе. Заявлено 08.07.2010. Опубликовано 10.12.2010. Бюл. №34. Приоритет 08.07.2010.

5. Мезенин Н.А. Занимательно о железе. М.: «Металлургия», 1972. 200 с.

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

7. Мохов А.В. Луна под микроскопом: Новые данные по минералогии Луны: Атлас. / А.В. Мохов, П.М. Карташов, О.А. Богатиков. М.: Наука, 2007. 128 с.

8. Дурнев А.Д. Токсикология наночастиц // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2008. Т. 145. № 1. С. 78–80.



K.S. Golokhvast, E.V. Soboleva, P.A. Nikoforov, N.K. Khristoforova, A.N. Gulkov

## ANALYSIS OF NANO-AND MICROPARTICLES IN SNOW COVER NEXT TO THE USSURIYSK CITY

The paper presents results of a study of air-suspended nano-and microparticles contained in snow. The study was made in the winter of 2011-2012 in the Ussuriisk City. The qualitative and quantitative particle analysis was made using laser particle analyzer. The results obtained enable plotting the distribution of suspended particles in size and map the particulate load in different parts of the city.

**Key words:** suspension, microparticles, PM10, PM4, PM2,5, PM1, ecological factors