

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ			
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"			
Год выпуска	2012	Том		Номер выпуска	12 (54)
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ					
	МОНИТОРИНГОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ ИСТОКА Р. АНГАРА Гребенщикова В.И., Загорулько Н.А.			3-8	0
	СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ УРОВНЯ ВОДЫ В ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩАХ Поддубный С.А.			9-15	1
	ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ Р. ВОЛГА - СЕВЕРНЫЙ КАСПИЙ (ПО МАТЕРИАЛАМ НАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ) Кочарян А.Г.			16-25	0
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ					
	СЕЗОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ⁹⁰Sr В ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ РАЙОНА РАЗМЕЩЕНИЯ ХРАНИЛИЩА РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Лаврентьева Г.В., Силин И.И., Козьмин Г.В., Васильева А.Н., Сынзыныс Б.И., Глушков Ю.М., Момот О.А.			26-31	3
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД					
	МНОГОСЛОЙНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ЗАЩИТЕ ВОДООХРАННЫХ ЗОН АВТОТРАСС ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ Веницианов Е.В., Графова Е.О., Аюкаев Р.И., Чуднова Т.А.			32-41	1
	БИОИНДИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С АНАЛИЗОМ РАЗВИТИЯ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ БИОФИЛЬТРА Халилова А.А., Сироткин А.С.			42-49	4
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ					
	НОВЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ Баренбойм Г.М., Савека А.Ю., Рябов В.Д.			50-60	0
ГИДРОБИОЛОГИЯ					
	О РОЛИ ФИТОПЛАНКТОНА В ФОРМИРОВАНИИ КИСЛОРОДНОГО РЕЖИМА ВОДОЕМА В СВЯЗИ С КЛИМАТИЧЕСКИМИ ВАРИАЦИЯМИ Девяткин В.Г., Метелева Н.Ю., Вайновский П.А.			68-74	0
	ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ УСЛОВНО ПАТОГЕННЫХ И САПРОФИТНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В УСЛОВИЯХ СТРЕССА Пахомов Ю.Д., Блинкова Л.П., Никифорова О.В.			75-79	0
	ХОЛОДНОВОДНЫЙ ПРЕСНОВОДНЫЙ АКВАРИУМНЫЙ КОМПЛЕКС КАК ОСНОВА ДЛЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ Глызина О.Ю., Глызин А.В., Суханова Л.В., Тягун М.Л., Сапожникова Ю.П., Белых О.И., Дзюба Е.В., Зайцева А.Н., Куликов В.А., Беломестных Т.В.			80-88	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ					
	ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА БИОРЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, НАСЫЩЕННЫХ ФЕНОЛОМ, ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД Фарберова Е.А., Виноградова А.В., Никирова О.А.			89-94	0
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ					
	ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ОБИЛИЯ ФИТОПЛАНКТОНА В ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ Маторин Д.Н.			95-97	1
	АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛИЗАРИНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА Дегтев М.И., Дудукалов Н.В.			98-103	0

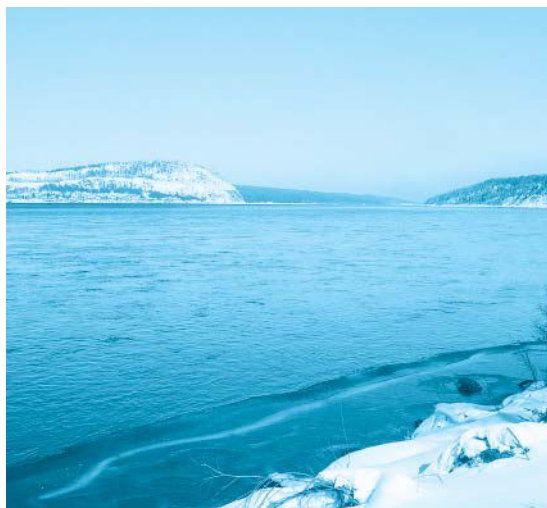


ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

	ПРИЧИНА АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ. РОЛЬ ХЛОРИДОВ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНАВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА <i>Мирошников А.И.</i>	104-110	2
SHORT COMMUNICATIONS			
	ОСОБЕННОСТИ АВТОМАТИЗАЦИИ УСТАНОВОК ОЧИСТКИ ВОДЫ ДЛЯ УЧЕБНЫХ И НАУЧНЫХ ЦЕЛЕЙ <i>Ковалева Е.В., Трифонова Т.А.</i>	111-114	0
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ 4-НОНИЛФЕНОЛА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ <i>Кондакова А.С., Черняев А.П., Соколова Л.И.</i>	115-120	1
	РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕЖДУРЕЧЬЯ ЮНЬЯХИ И ЕНЗОРЬЯХИ (ВОСТОЧНЫЙ СКЛОН ПОЛЯРНОГО УРАЛА) <i>Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Леушина С.К.</i>	121-129	0
	ВОДНЫЕ МАКРОФИТЫ КАК БИОСОРБЕНТЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ <i>Куок Ч.Х., Мельник И.В.</i>	130-134	3

МОНИТОРИНГОВЫЕ исследования микроэлементного СОСТАВА ВОДЫ ИСТОКА Р. АНГАРА

Цель работы – проследить возможные изменения в микрокомпонентном составе воды истока р. Ангара (единственный сток оз. Байкал) в условиях возросшей в последние годы антропогенной нагрузки. Полученные многолетние (макросостав 1997-2011 гг. и микросостав 2006-2011 гг.) результаты исследований химического состава воды истока р. Ангара, а также сравнительный анализ с опубликованными данными показывают хорошую сходимость и соответствуют общепринятому мнению о постоянстве химического состава вод р. Ангара и оз. Байкал.



Введение

В настоящее время опубликовано большое количество работ по изучению химического состава вод оз. Байкал и р. Ангара, которая является его единственным поверхностным стоком [1-12]. Оз. Байкал – объект мирового наследия и представляет собой крупнейшее «хранилище» чистой пресной воды. Поэтому постоянный мониторинг химического состава вод истока р. Ангара, отражающий средний состав вод всего озера, представляется актуальным, особенно в условиях постоянно возрастающей техногенной нагрузки.

С 1997 г. Институтом геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН) проводятся мониторинговые гидрохимические исследования истока р. Ангара. Станция опробования расположена в 70 км от г. Иркутск на водозаборе санатория «Байкал» в пос. Листвянка. До 2007 г. отбор проб производили подекадно, далее ежемесячно. Всего, начиная с 2006 г., было отобрано более 400 проб воды для определения содержания ртути и основного ионного состава, а также около 100 проб для изучения микроэлементного состава.

Химический анализ вод осуществляется в аккредитованном аналитическом секторе ИГХ СО РАН. Определение содержания главных ионов проводится по стандартным методикам, ртути – атомно-абсорбционным

В.И. Гребенщикова,

доктор геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией проблем геохимического картирования и мониторинга, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

Н.А. Загоруйко,

младший научный сотрудник лаборатории проблем геохимического картирования и мониторинга, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

методом на приборе РА-915+ с Зеemannовской коррекцией поглощения, микроэлементов – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELEMENT 2 (фирма Finnigan MAT, Германия).

Вода истока р. Ангара, как и оз. Байкал, маломинерализованная, гидрокарбонатная кальциевая. Как нами было показано ранее [10], содержание главных ионов и значение суммы растворенных солей в период с 1997 по 2010 гг. не претерпевают значительных изменений. Отмечены слабые положительные тренды для гидрокарбонат- и хлорид-ионов, величины минерализации. Продолженные в 2011 г. мониторинговые работы подтверждают сделанные ранее выводы об относительном постоянстве основного ионного состава воды истока р. Ангара. Полученные аналитические данные по макрокомпонентному составу воды истока реки, их сравнительный анализ и сопоставление с ранее опубликованной информацией [1-12] показали, что результаты наших исследований подтверждают общепринятое мнение о фактически постоянном ионном составе ангарской воды, как, соответственно, и воды

* Адрес для корреспонденции: vgreb@igc.irk.ru

оз. Байкал. Отмеченные в последние годы флуктуации в изменении содержания гидрокарбонатов, хлоридов, общей суммы ионов и кислорода отражают 3–5-летние природные циклы изменений, когда максимумы сменяются минимумами или наоборот.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования содержания ртути в воде истока р. Ангара на графике среднегодовых концентраций этого элемента зафиксировали два максимума, приходящиеся на 1998 и 2004 гг. (рис. 1). В работах [8, 9] увеличение концентраций ртути объясняются периодом роевой подготовки последовательности землетрясений в прилегающей части Южно-Байкальского звена Байкальской рифтовой зоны в 1998 г. и сильнейшим ураганом в 2004 г. С 2006 г. среднегодовое содержание ртути в воде истока р. Ангара находится ниже уровня ее концентраций в оз. Байкал (0,005 мкг/дм³) [11].

Использование масспектрометра высокого разрешения, применяемого для определения микроэлементов, содержащихся в природных водах в широком диапазоне концентраций вплоть до нанокочислеств, позволило

Таблица 1

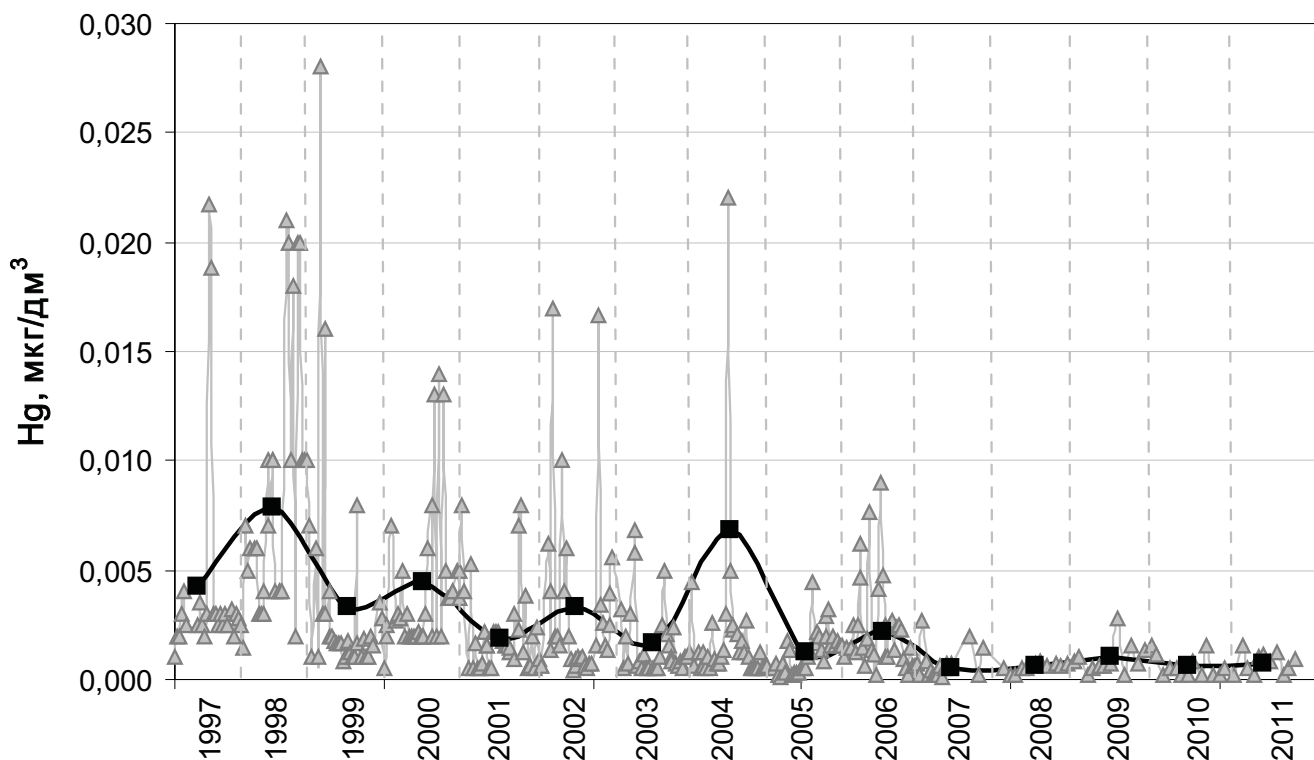
Вариационный ряд отношений максимальных величин концентраций микроэлементов к минимальным

max/min	Элементы
1-5	B, S, Rb, Sr, Br, Ba, Sb
5-10	As, Y, Cs, U
10-20	P, V, Mo, Cd
20-50	Li, Cr, Ni, Zr, Nb, Hg, Re, Tl
50-100	Co, Cu, Ga, Se
> 100	Al, Sc, Ti, Mn, Fe, Zn, Sn, Pb, Th

определить содержание 56 элементов (в том числе редкоземельных) в водах истока реки. За шестилетний период исследований не выявлено содержания элементов, превышающего уровень предельно допустимых концентраций для водоемов питьевого и рыбохозяйственного назначения. Необходимо отметить большие колебания в концентрациях микроэлементов, максимальные значения которых в несколько раз превышали минимальные (max/min), для некоторых элементов это превышение составляет более 100 раз (табл. 1). Для ряда элементов отмечаются очень низкие концентрации, которые лежат ниже предела обнаружения метода ICP-MS,

Рис. 1. Динамика изменения среднегодового содержания ртути в воде истока р. Ангара в период с 1997 по 2011 гг.

Здесь и далее на рис. 2 и 3 треугольниками показаны отдельные замеры элементов, квадратами – среднегодовые значения.



среди них Be, Ge, Nb, Ag, Hf, Ta, Au, Bi. В отдельных случаях это касается Sc, Ti, Cr, W, Tl и большинства лантаноидов.

Анализ годовых временных рядов изменения концентраций микроэлементов в воде истока р. Ангара выявил ряд особенностей (рис. 2, 3). На графиках временных зависимостей содержания Li и V отмечаются иногда отчетливо выраженные минимумы (рис. 2), тогда как для других элементов (Cr, Fe, Co, Sn, Se, Cs) характерно наличие резких повышений концентраций, с таким же резким их снижением (рис. 3). Для ряда микроэлементов (Al, Mn, Ni, Ba, Cu, Zn, Pb, Y, Th) выделяются временные промежутки (от 3 до 9 месяцев) с концентрациями, значительно превышающими их средние значения за шестилетний период наблюдений (рис. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что области относительно повышенного содержания ряда элементов (Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb) приходятся преимущественно на 2010-2011 гг. Стоит еще раз отметить, что при этом каких-либо значимых изменений макрокомпонентного состава воды в этот период не наблюдалось. Для таких элементов как B, Ga, As, Mo, Cd, Br, Rb, Sr, W, U отмечаются хаотические изменения концентраций во времени без выраженных особенностей.

Сопоставление изменения содержания микроэлементов в отдельные месяцы и сезоны года за весь период исследований не выявило каких-либо четких закономерностей. Однако можно отметить минимальное содержание в летний период Sr и повышенное содержание Sc, Mn, V, Co, Ti. В зимний период отмечается более низкое содержание Li и повышенное содержание Sr, Th и Hf. Изменение содержания остальных элементов сезон года не фиксируют. Это дает основание предполагать отсутствие четкой сезонной зависимости микроэлементного состава вод истока р. Ангара.

Полученные нами за шестилетний период средние уровни содержания микроэлементов в воде истока р. Ангара были сопоставлены с литературными данными по байкальской воде [11, 12]. В работе [11] рассчитаны базовые уровни микроэлементов, полученные путем усреднения данных по всем трем котловинам оз. Байкал с учетом объема водной массы в каждой котловине. Для расчетов было использовано содержание микроэлементов в воде, полученное атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным и нейтронно-активационными методами анализа. Авторы придают термину «базовый уровень» значение естественного, природного уровня химических веществ в незагрязненных водах.

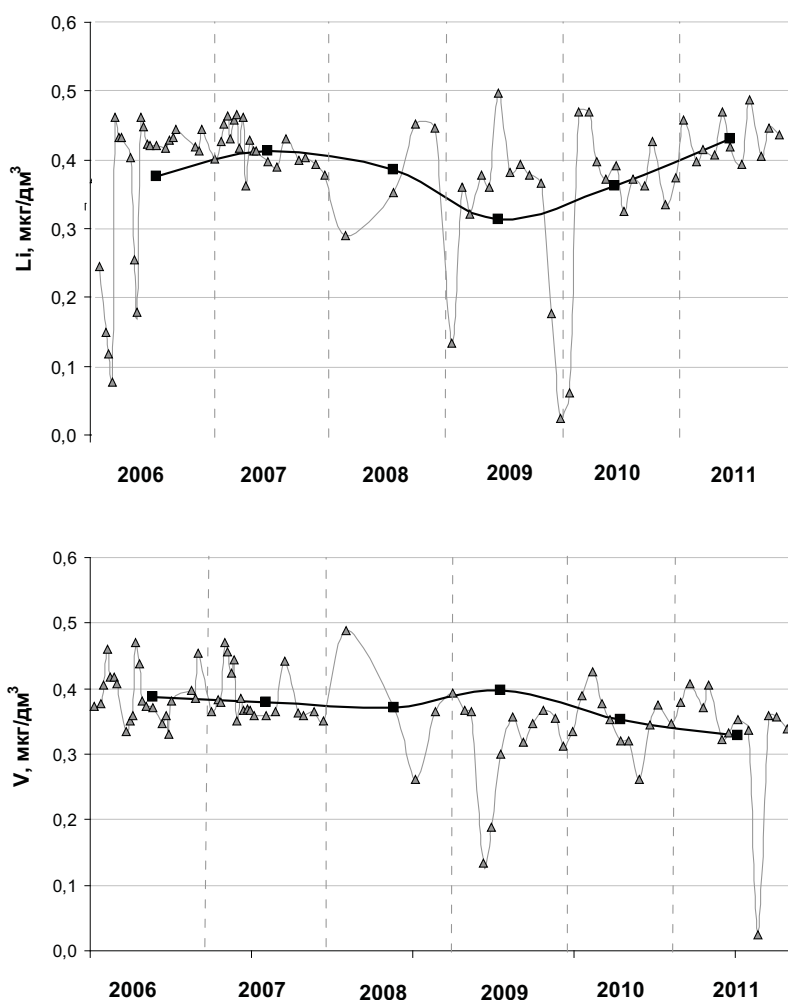


Рис. 2. Распределение концентраций лития и ванадия в воде истока р. Ангара за период 2006-2011 гг.

Данные [12] получены для воды средней котловины озера, при этом содержание микроэлементов определялось таким же методом, как у авторов данной публикации – ICP-MS в ИГХ СО РАН.

Сравнительный анализ показал хорошую сопоставимость средних значений содержания микроэлементов в воде истока р. Ангара с данными по химическому составу воды оз. Байкал (рис. 4). Концентрации большинства рассматриваемых элементов не превышают их базовый уровень для байкальской воды, а для таких элементов, как V, Fe, Cu, As, Se, Hg, U близки к ним. Исключение составляют Sc и Mn, концентрации которых заметно выше приводимых в работах [11, 12]. Содержание ряда элементов (V, As, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, U) практически полностью совпадает с данными по Среднему Байкалу [12]. Концентрации остальных элементов занимают промежуточное положение между значениями, приведенными в рассматриваемых литературных источниках.

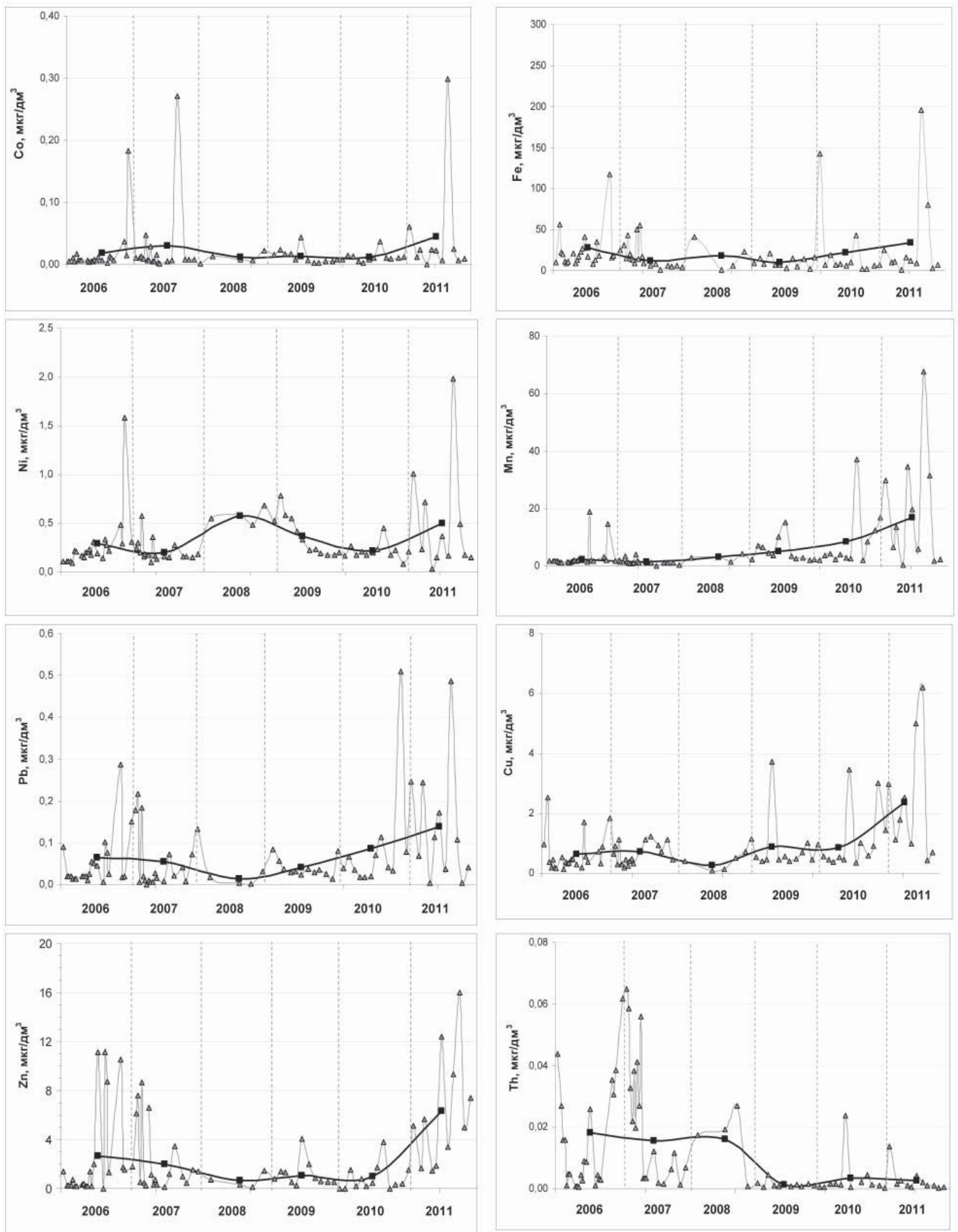


Рис. 3. Распределение концентраций кобальта, железа, никеля, марганца, свинца, меди, цинка и тория в воде истока р. Ангара за период 2006-2011 гг.

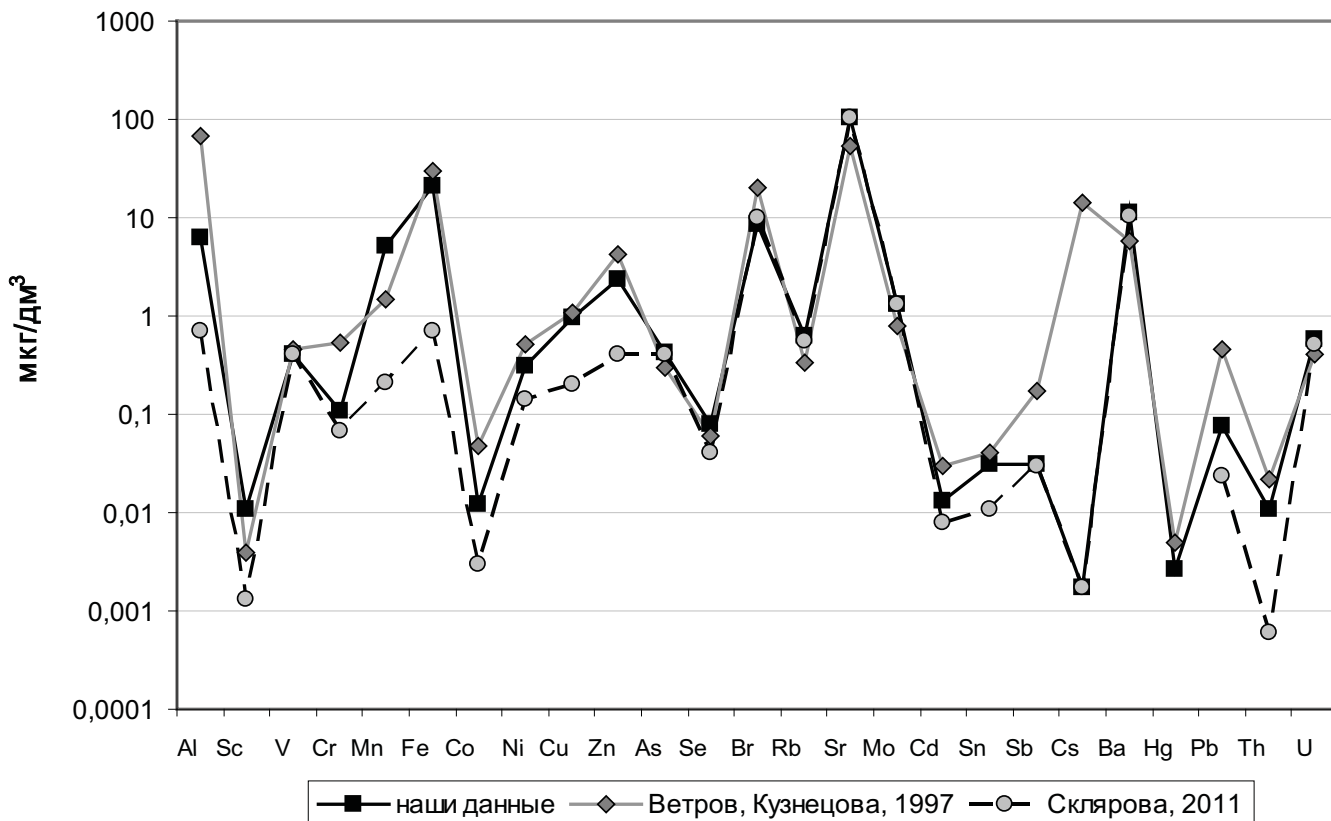


Рис. 4. Средние концентрации микроэлементов в воде истока р. Ангара, Среднего Байкала и оз. Байкал в целом.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований микроэлементного состава воды истока р. Ангара были получены данные по широкому спектру химических элементов, что является немаловажным для мониторинга в условиях современной техногенной нагрузки. Совокупность полученных данных показывает, что вода стока оз. Байкал относится к наиболее чистым водам мира в отношении загрязнения тяжелыми металлами и другими элементами. В течение всего периода исследований в воде истока р. Ангара содержание всех микроэлементов во много раз ниже предельно допустимых концентраций, используемых для водоемов рыбохозяйственного и питьевого водоснабжения. Средние уровни концентраций элементов в воде истока р. Ангара хорошо сопоставимы с литературными данными по химическому составу воды оз. Байкал.

В то же время выявлен сложный, не регулярный характер изменения концентраций микроэлементов во времени. На временных трендах содержания большинства элементов выделяются экстремумы, не приуроченные к сезонам года.

Учитывая, что воды истока р. Ангара отражают суммарный состав вод оз. Байкал, микроэлементный состав озерной воды может быть рассмотрен, как фоновый региональный стандарт, пригодный для нормирования в ходе различных геохимических исследований.

Литература

1. Бочкарев П.Ф. Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1959. 155 с.
2. Вотинцев К.К. Гидрохимический режим озера Байкал в районе пос. Лиственничного / К.К. Вотинцев, И.В. Глазунов // Гидрохимические исследования озера Байкал. Под ред. К.К. Вотинцева. Труды Лимнологического института. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. Т. III (XXIII). С. 3-56.
3. Глазунов И.В. Гидрохимический режим и химический сток реки Ангары // Гидрохимические исследования озера Байкал. Под ред. К.К. Вотинцева. Труды Лимнологического института. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. Т. III (XXIII). С. 57-94.
4. Николаева М.Д. К гидрохимии Иркутского водохранилища // Биология Иркут-

ского водохранилища. Под ред. Г.И. Галазия. Труды Лимнологического института. М.: Изд-во «Наука», 1964. Т. II (31). С. 17-40.

5. Тарасова Е.Н. Современное состояние гидрохимического режима озера Байкал / Е.Н. Тарасова, А.И. Мещерикова. Новосибирск: Наука. 1992. 143 с.

6. Шпейзер Г.М. Водноэкологический мониторинг и качество вод реки Ангары / Г.М. Шпейзер, Л.И. Дедова, В.М. Дюберг, А.Г. Евсютин, Т.В. Жучева, Л.П. Куимова, Л.И. Лобкова, И.С. Ломоносов, А.А. Макаров, А.Л. Малевский, Л.Б. Проховник, Б.И. Писарский // Материалы 1-го научно-методического семинара «Состояние р. Ангары и пути управления использованием ресурсов и их качеством». Второе издание. М.: Московский общественный научный фонд, 2000. С. 49-64.

7. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 156 с.

8. Коваль П.В. Ртуть в воде истока р. Ангары / П.В. Коваль, Ю.Н. Удодов, Л.Д. Андрулай-

Ключевые слова:

мониторинг,
химический состав
воды,
река Ангара,
тренды изменения
составов

тис, В.А. Саньков, А.Е. Гапон // ДАН. 2003. Т. 389. № 2. С. 235-238.

9. Коваль П.В. Гидрохимические характеристики поверхностного стока озера Байкал (1997-2003) / П.В. Коваль, Ю.Н. Удодов, Л.Д. Андрулайтис, А.Е. Гапон, О.А. Складорова, С.Е. Чернигова // ДАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 663-667.

10. Гребенщикова В.И. Мониторинговые исследования ионного состава воды истока р. Ангары (озеро Байкал) / В.И. Гребенщикова, Н.А. Загорулько, М.В. Пастухов // Вода: химия и экология, 2011. № 4. С. 2-8.

11. Ветров В.А. Микроэлементы в природных средах озера Байкал / В.А. Ветров, А.И. Кузнецова. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1997. 236 с.

12. Складорова О.А. Распределение микроэлементов в растворенном веществе водной толщи Среднего Байкала // География и природные ресурсы, 2011. № 1. С. 53-58.



V.I. Grebenshchikova, N.A. Zagorul'ko

MONITORING OF WATER TRACE ELEMENT COMPOSITION OF THE ANGARA RIVER HEADWATERS

The goal of this work was to observe probable variations of water trace element composition of the Angara river (the single Baikal runoff) headwaters under conditions of recently increased anthropogenic load. The long-term results (gross composition – 1997-2011 years and trace element composition – 2006-2011 years) of water composition research and previously published data confirm current opinion on chemical water composition of the river Angara and respectively of the lake Baikal and comparison of the data shows high convergence.

Key words: monitoring, chemical water composition, the river Angara, trends of composition changes



СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ УРОВНЯ ВОДЫ В ВЕРХНЕВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩАХ

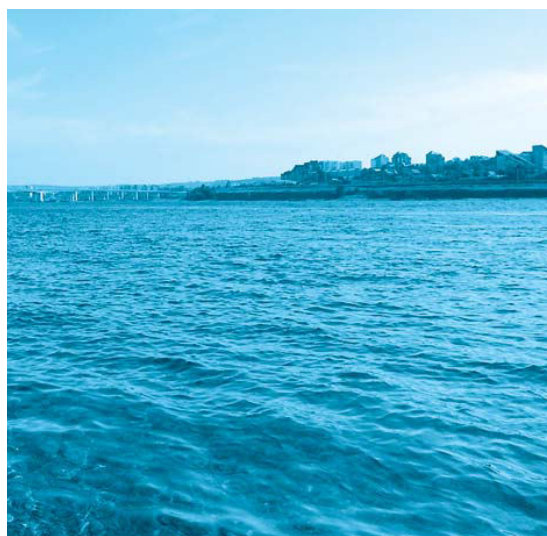
Анализируются межгодовые, сезонные, суточные и внутрисуточные колебания уровня воды в верхневолжских водохранилищах. Сезонные изменения уровня воды сравниваются с диспетчерскими графиками режима работы водохранилищ. Обсуждаются возможности уточнения площадей и оценивается влияние параметров уровня режима на рыбопродуктивность водоемов.

Введение

Межгодовые, сезонные, суточные и внутрисуточные колебания уровня воды в водохранилищах являются важнейшими показателями их гидрологического режима. Основное наполнение водохранилищ Верхней Волги осуществляется водами весеннего половодья. В связи с этим максимальный уровень наблюдается в мае–июне, а минимальный – в период предполоводной сработки (март–апрель). Полезный объем Ивановского, Угличского и Горьковского водохранилищ на порядок меньше суммарного объема притока, что приводит к очень быстрому их наполнению (16–35 сут) и необходимости поддержания уровня воды с мая по декабрь на отметке, близкой к нормальному подпорному уровню (**НПУ**). Полезный объем Рыбинского водохранилища всего в 2,1 раза меньше среднего многолетнего поступления воды. Поэтому в течение двух месяцев (апрель–май) приток воды более чем в 2,5 раза превышает сброс и наполнение водохранилища продолжается в среднем 50–60 сут [1]. Рыбинское водохранилище осуществляет многолетнее регулирование стока р. Волга, Горьковское – сезонное, Угличское и Ивановское – ограниченное сезонное, недельное и суточное регулирование стока.

Водные ресурсы водохранилищ должны использоваться в интересах гидроэнергетики, водного транспорта, сельского хозяйства,

С.А. Поддубный*,
доктор
географических наук,
заместитель
директора
по научной работе,
ФГБУН Институт
биологии
внутренних вод
им. И.Д. Папанина
Российской
академии наук



коммунального и промышленного водоснабжения, рыбного хозяйства, рекреации и санитарных попусков. Однако многолетняя практика показала, что экосистемы многих водохранилищ, в том числе и рассматриваемых, формировались под влиянием инженерных решений, отстаивающих, прежде всего, интересы энергетики, водного транспорта и борьбы с наводнениями. Вот почему абиотические и биотические составляющие на многих водохранилищах в неполной мере соответствуют нормальному функционированию экосистем, не позволяют им производить воду нормативного качества и обладать высоким биопродукционным потенциалом [2]. В частности, к одному из факторов, ограничивающих потенциальную рыбопродуктивность водохранилищ, относится неблагоприятный сезонный режим уровня, закрепленный правилами эксплуатации их водных ресурсов.

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

Другим важным следствием колебаний уровня воды в водохранилищах является изменение морфометрических характеристик водоемов. Поддержание уровня воды ниже или выше НПУ в течение многолетнего периода может привести к необходимости уточнения как значения самого НПУ, так и величин площадей и объемов по интервалам глубин. Изменение морфометрии повлияет на оценку ряда важных абиотических и биотических показателей водных масс водохранилищ и на общую оценку состояния их экосистем.

Цель настоящей работы заключается в анализе многолетних колебаний параметров уровня режима верхневолжских водохранилищ, оценке соответствия сезонных изменений уровня диспетчерским графикам режима работы водохранилищ, оценке возможностей уточнения площадей водохранилищ, определении оптимальных параметров уровня режима для повышения рыбопродуктивности водохранилищ.

Материал и методы исследования

В работе использованы литературные данные по многолетним изменениям уровня режима верхневолжских водохранилищ, дополненные материалами регулярных наблюдений Рыбинской гидро-

Таблица 1

Проектные показатели уровня режима верхневолжских водохранилищ

Водохранилище	Показатель (м БС)			
	ФПУ	НПУ	УНС	УМО
Иваньковское	124,2	124,0	120,5	119,5
Угличское	113,4	113,0	109,0	109,0
Рыбинское	102,4	101,81	98,31*	96,9
Горьковское	84,0	84,0	82,0	81,0

Примечание: ФПУ – форсированный проектный уровень, УНС – уровень нормальной предполоводной сработки, УМО – уровень мертвого объема, * – при прогнозе средних и маловодных половодий сработка водохранилища производится до отметки 99,0–100,0 м БС.

Таблица 2

Повторяемость (П) и обеспеченность (О) проектных показателей уровня режима верхневолжских водохранилищ

Водохранилище	Показатель (%)							
	ФПУ		НПУ		УНС		УМО	
	П	О	П	О	П	О	П	О
Иваньковское	24	95	2	100	8	64	4	83
Угличское	26	64	25	74	8	96	8	96
Рыбинское	–	–	35	68	28	62	12	97
Горьковское	38	70	38	70	7	96	2	100

метеообсерватории [1, 3]. Анализировались среднемесячные и среднесуточные уровни воды, минимальные уровни предполоводной сработки и максимальные уровни весеннего наполнения. Данные по уровням воды Иваньковского водохранилища, а также диспетчерские графики режима работы верхневолжских водохранилищ любезно предоставлены ОАО «Проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт «Гидропроект» им. С.Я. Жука». Исследуемый период для водохранилищ составил с 1947–1956 по 2010 гг. Все уровни воды в водохранилищах даны в Балтийской системе (БС).

Результаты и их обсуждение

Межгодовые колебания уровня

Основными факторами, определяющими в водохранилищах размах колебаний уровня воды и их периодичность служат утвержденные значения уровня воды, ограничивающие полезный и противопаводковый объемы водохранилища, диспетчерские правила регулирования стока гидроузлом; гидрометеорологические и ландшафтные условия формирования стока на водосборе водохранилища; морфологические особенности ложа водоема [4]. Проектные НПУ Иваньковского, Угличского, Рыбинского и Горьковского водохранилищ составляет 124,0, 113,0, 101,81 и 84,0 м, соответственно. Весной при пропуске половодья допускается кратковременная форсировка уровня до 20–40 см над НПУ. Уровень предполоводной сработки водохранилищ регламентируется правилами использования их водных ресурсов (табл. 1, 2).

Анализ межгодовых колебаний уровня воды верхневолжских водохранилищ позволил выявить следующие особенности. В Иваньковском водохранилище средний многолетний НПУ составил 124,25 м с обеспеченностью 95 %. Водохранилище практически весь период эксплуатации находилось в режиме постоянной ФПУ. Амплитуда многолетних колебаний ФПУ не превышала 0,47 м (рис. 1 а). Средний многолетний УНС составил 120,35 м при обеспеченности 68 %. Амплитуда колебаний УНС за многолетний период достигала 5,64 м, а повышение уровня в период наполнения изменялось от 1,54 до 7,28 м со средней величиной 3,9 м. Такой разброс в значениях повышения уровня обуславливался тем, что в начальный период эксплуатации водохранилище срабатывалось до УМО, а в наиболее многоводный 1990 г. – до отметки 122,74 м. Кроме того, в 1966 г. минимальная отметка предполоводной сработки водохранилища была повыше-

на до 119,5 м, в период с 1970 по 1991 г. находилась не ниже отметки 121,0 м в связи с необходимостью обеспечения устойчивой работы системы водоснабжения Конаковской ГРЭС, а начиная с 1992 г. предполоводная отметка сработки 119,5 м была снова восстановлена (рис. 1 а) [3]. В целом средняя многолетняя величина сработки уровня оказалась на 0,5 м меньше проектной.

В Угличском водохранилище среднее многолетнее значение НПУ составило 113 м с обеспеченностью 74 %. Форсировка уровня отмечалась в 49 % случаев. Средний многолетний УНС был на 93 см выше проектного (109,93 м). Амплитуда колебаний НПУ не превышала 0,73 м, а УНС – 4,79 м. Повышение уровня воды от УНС до НПУ изменялось в пределах от 0,41 в 1990 г. до 5,33 м в 1952 г. и в среднем достигало 3,07 м, что на 1 м меньше проектной отметки (рис. 2 б).

Наиболее изменчив характер колебаний уровня в водохранилищах многолетнего регулирования стока. Так, в Рыбинском водохранилище за рассматриваемый период среднесуточный уровень наполнения составил 101,54 м (обеспеченность 80 %), тогда как НПУ 101,81 м имел обеспеченность 68 % (табл. 2). Амплитуда колебаний НПУ характеризовалась величиной 2,63 м (рис. 1 в). Средний многолетний УНС составил 98,44 м. Во время наполнения повышение уровня воды в среднем равнялось 3,1 м, минимальное – 1,31 м (2009 г.), максимальное – 5,27 м (1955 г.). Форсировка уровня наблюдалась в 40 % случаев.

В Горьковском водохранилище средний многолетний уровень наполнения превышал проектный НПУ на 8 см (84,08 м) с обеспеченностью 40 %. Межгодовая амплитуда колебаний НПУ составила 49 см. Незначительные многолетние колебания НПУ обусловлены навигационными требованиями, согласно которым уровень водохранилища к началу навигации не должен быть ниже 83,6 м (рис. 1 г). Среднее многолетнее значение УНС 82,51 м, что на 0,51 м выше проектной отметки. Величина подъема уровня воды изменялась в пределах 0,79–3,17 м со средним значением 1,57 м. Форсировка уровня отмечалась только в 33 % случаев.

Внутригодовые колебания уровня

В годовом цикле изменения уровня выделяются три характерных периода: фаза наполнения, медленной сработки в навигационный период или равновесия при НПУ в течение всей навигации и фаза интенсивной зимней сработки [1, 4]. Кривые внутригодового хода уровня в водохранилищах ограниченного сезонного регулирования стока

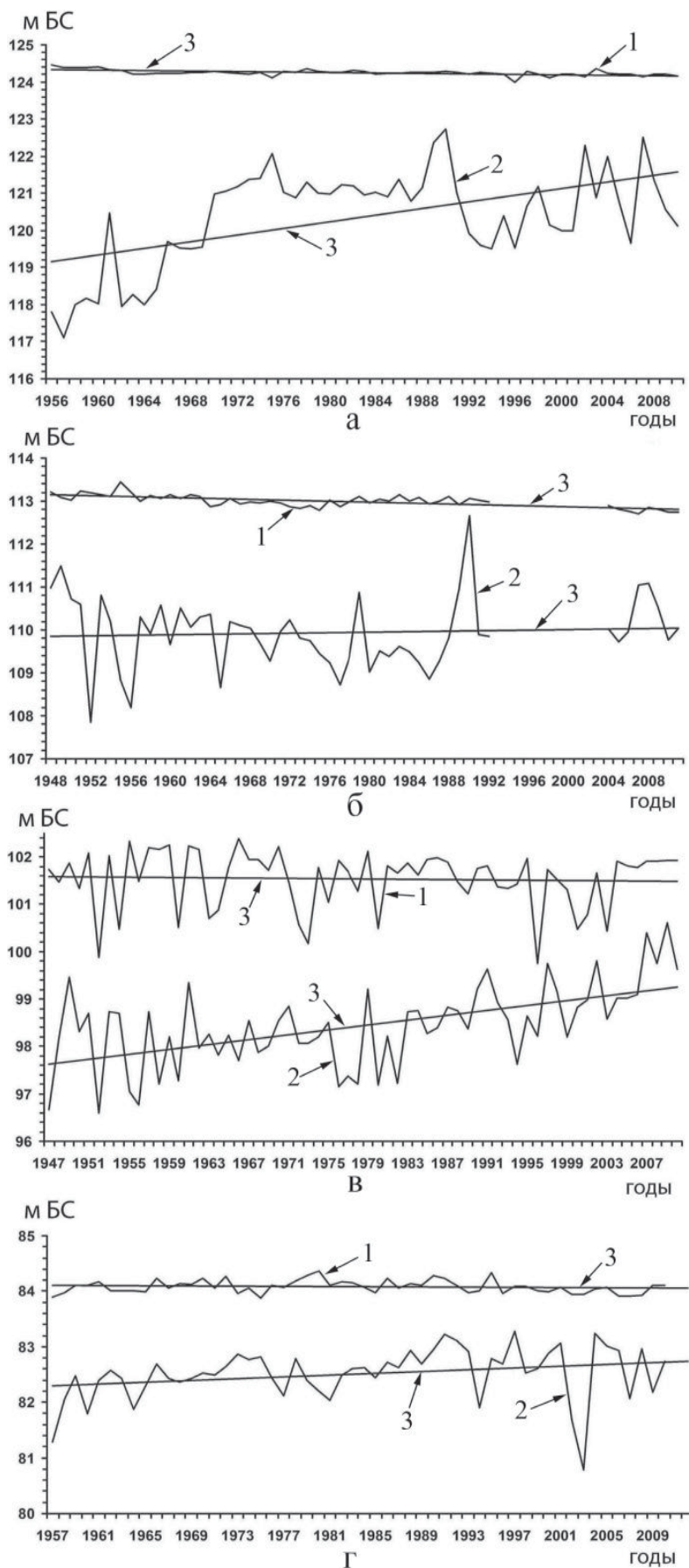
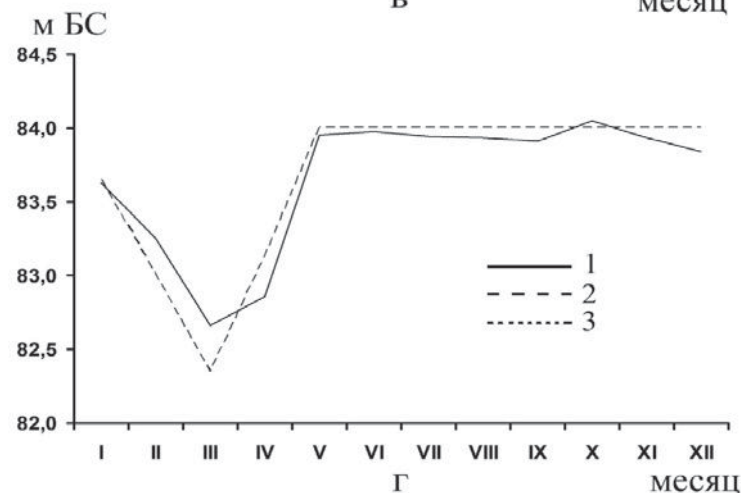
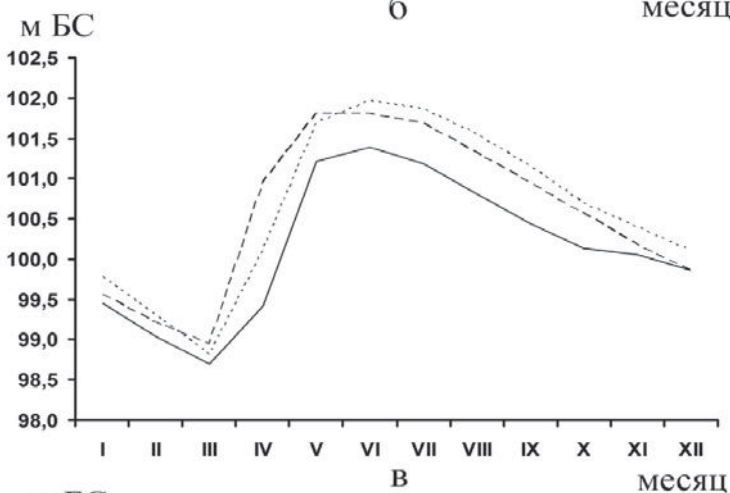
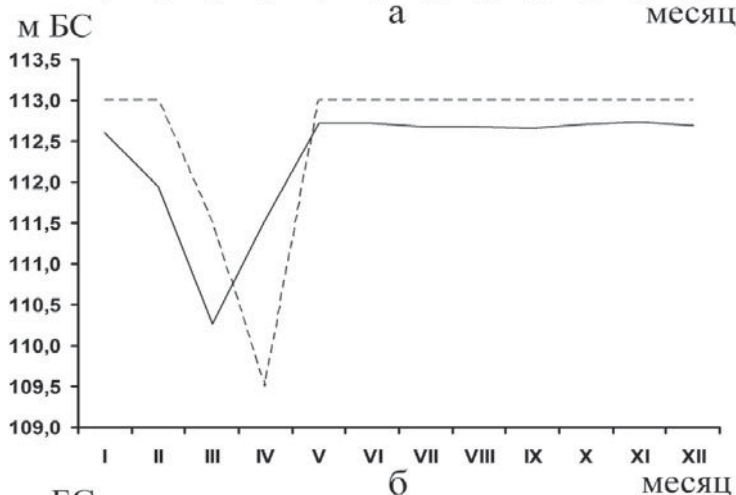
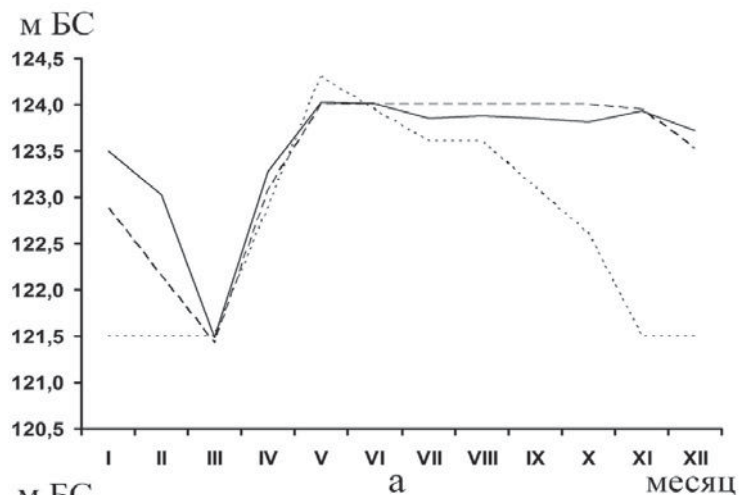


Рис. 1. Многолетние изменения уровня максимального наполнения (1) и уровня нормальной предполоводной сработки (2) в водохранилищах: а – Ивановском, б – Угличском, в – Рыбинском, г – Горьковском. 3 – линия тренда.



(Иваньковском, Угличском и Горьковском) практически идентичны и характеризуются равновесным состоянием уровня воды при НПУ с момента окончания весеннего наполнения вплоть до наступления ледостава (рис. 2 а, б, г). В Угличском водохранилище минимальный уровень предполоводной сработки приходится на март, тогда как согласно диспетчерскому графику сработка должна заканчиваться в апреле. Средний многолетний УНС на 77 см выше проектного (следует отметить, что в результате среднемесячного сглаживания значения уровня воды несколько завышены по сравнению с проектными). В Горьковском водохранилище окончание сработки приходится на март и средний многолетний УНС выше проектного на 31 см.

В Рыбинском водохранилище кривая внутригодового хода уровня качественно повторяет диспетчерский график (рис. 2 в). Наибольшие расхождения в значениях уровня отмечаются в апреле (на 1,16 м) и в период с мая по октябрь (в среднем на 47 см).

Возможности уточнения площадей водохранилищ

Колебания уровня водохранилищ могут приводить к значительным изменениям их площади и объема. Наиболее чувствительна к изменениям уровня воды площадь поверхности Иваньковского водохранилища. Из-за наличия обширных мелководных пространств повышение уровня относительно НПУ на 25 см приводит к увеличению площади поверхности водоема на 35 км². В связи с этим, принимая за основу проектный НПУ, можно недооценить площадь водохранилища на 10,7 % (табл. 3). С другой стороны, заболачивание мелководий и образование сплавин приводит к потере части акватории и переходу ее в берег. Согласно исследованиям [5] потери площади поверхности Перетрусовского залива водохранилища за 30 лет (с 1960 по 1990 гг.) составили ~12 га в год. Вместе с тем, отсутствие данных по скоростям отчуждения к берегу других участков акватории водоема не позволяет на данный момент адекватно оценить реальное уменьшение площади поверхности всего водохранилища за счет сплавинообразования.

← Рис. 2. Сезонный ход уровня в Иваньковском (а), Угличском (б), Рыбинском (в) и Горьковском (г) водохранилищах. 1 – за многолетний период, 2 – диспетчерский график режима работы водохранилищ, 3 – оптимальный для рыбохозяйственных целей.

Таблица 3

Площади поверхности верхневолжских водохранилищ при различных уровнях воды

Параметр	Водохранилище			
	Иваньковское	Угличское	Рыбинское	Горьковское
$S_1, \text{км}^2$	327	249	4550	1591
$S_2, \text{км}^2$	362	249	4320	1609
$\Delta S, \text{км}^2$	35	0	230	18
$S_1, \%$	10,7	0	5	1,1

Примечание: S_1 и S_2 – площади поверхности при проектном НПУ и среднемноголетнем уровне максимального наполнения, соответственно; ΔS – разница площадей поверхности при проектном НПУ и уровне максимального наполнения.

В Угличском водохранилище НПУ и средний многолетний уровень максимального наполнения не отличаются друг от друга. Площадь поверхности водоема остается неизменной. В Горьковском водохранилище расхождение между указанными выше уровнями воды составляет 8 см и, соответственно, различие по площади между ними достигает 18 км². Рыбинское водохранилище отличается большим расхождением между НПУ и средним многолетним максимальным уровнем наполнения (27 см). При этом разница в площади поверхности, соответствующей указанным уровням воды, составляет 230 км² (табл. 3).

Оценку возможности корректировки величин площадей поверхности водохранилищ проведем на основе сравнения расхождений площадей (в %) при различных уровнях воды с относительными погрешностями определения площадей объектов на топогра-

фических картах. Согласно [6] погрешности измерения зависят от способа измерения и размера измеряемой площади и могут изменяться от 0,15 до 5 %. Примем в качестве основного критерия для сравнения предельную относительную погрешность в 5 %. В результате сравнения значения с относительными погрешностями выявлено, что только для Иваньковского водохранилища превышает величину 5 %. (табл. 3).

Таким образом, корректировка площади поверхности может быть предложена применительно к Иваньковскому водохранилищу, где она может превысить площадь поверхности водоема при проектном НПУ на 35 км².

Экологическое значение уровневого режима

Существующий режим использования водных ресурсов верхневолжских водохранилищ и, в первую очередь, уровеньный режим во многих случаях неблагоприятен для воспроизводства и сохранения рыбных запасов этих водоемов [2, 7]. Рыбохозяйственные требования к уровневому режиму водохранилищ достаточно жесткие и для Иваньковского водохранилища заключаются в следующем. К концу апреля–началу мая уровень водохранилища необходимо форсировать до отметки 124,2–124,3 м. В этом случае обеспечиваются лучшие условия нереста и выклева молоди основных видов рыб, обводнение заливных лугов и улучшение условий судоходства.

Во второй половине июня должна осуществляться равномерная сработка водохранилища на 0,5–0,8 м до отметки 123,7–123,5 м. При этом происходит частичное осушение





заболоченных мелководий, практически безгибельный переход молоди рыб на основные нагульные биотопы средней и нижней литорали, осушение и зарастание удобренных пойменных лугов и пастбищ.

Осенью (сентябрь–октябрь), до наступления резкого осеннего снижения температуры воды, необходимо проводить повторное понижение уровня водохранилища на 1,3–1,5 м до отметки $122 \pm 0,5$ м. Этим достигается осушение зоны, в которой закончилась вегетация мягкой водной растительности, а также выход молоди из возможных водоемов-ловушек поймы на озерные и прирусловые места будущей зимовки.

Зимой сохранение уровня с момента ледостава до следующего весеннего паводка на отметках 122–121 м без резких повышений и понижений. Этим достигается относительная стабилизация зимнего гидродинамического режима водоема и окислительно-восстановительных процессов в воде, что способствует сохранению благоприятных условий зимовки гидробионтов (рис. 2 а).

В Рыбинском водохранилище снижение уровня воды приводит к стремительному уменьшению площади нерестилищ, которые практически полностью исчезают уже при уровне на 1,5 м ниже НПУ. Другой важной особенностью воздействия колебаний уровня на воспроизводство рыбных запасов является режим его сработки в летне–осенний период. Замедленное снижение уровня с августа по октябрь приводит к тому, что на значительной площади мелководий молодь остается в остаточных водоемах и погибает в подледный период. Общая гибель молоди и частично взрослой рыбы (плотва, щука, язь) в таких отсеченных от основного водоема углублениях мелководий Рыбинского водохранилища может достигать 6 % общей численности ихтиоценоза. При этом в большей степени страдает молодь щуки (65,3 %),

окуня (19 %), плотвы (9,6 %) и налима (1,4 %) [8].

Таким образом, важность решения проблемы рыбохозяйственного прогноза с привлечением параметров уровня очевидна – оптимальный уровень режим позволит более рационально использовать биопродукционный потенциал водохранилища. Использование уравнений множественной регрессии между параметрами уровня и урожайностью рыб Рыбинского водохранилища позволил выявить оптимальный сезонный ход уровня, обеспечивающий наибольшую выживаемость ее молоди. При сравнении кривых 1 и 3 на рис. 2 в видно, что их различие в вегетационный период (май–октябрь) достигает 60 см, т.е. в среднем многолетнем плане недоиспользуется от 240 до 360 км² мелководий – потенциальных местообитаний для воспроизводства и нагула рыб.

Заключение

Результаты исследований показали, что многолетние и сезонные колебания уровня воды в водохранилищах Верхней Волги в целом соответствуют современным требованиям эксплуатации их водных ресурсов. Более жестко эти требования соблюдаются в Ивановском и Горьковском водохранилищах, где первостепенное значение приобретает сохранение объема воды, необходимого для обеспечения гидроэнергетики, промышленного водоснабжения и судоходства.

Нормальный подпорный уровень Ивановского водохранилища при гидроэкологических исследованиях до уточнения площадей акватории отчуждаемых берегов в результате заболачивания и сплавинообразования может быть принят равным 124,25 м БС. В этом случае площадь водохранилища составит 362 км². Нормальный подпорный уровень и площадь поверхности Угличского, Рыбинского и Горьковского водохранилищ остаются без изменений.

Создание наиболее благоприятных условий жизнедеятельности гидробионтов посредством управления гидрологическим режимом водохранилищ является, на наш взгляд, наиболее важным направлением охраны и увеличения их биологических ресурсов. Наиболее реальное в настоящее время – управление гидрологическим режимом посредством регулирования сезонного хода уровня воды. В этом случае, варьируя параметрами уровня режим, можно добиться такого их соотношения, при котором,

например, величины урожайности отдельных ценных видов рыб могут быть выше по сравнению с их величинами при среднемноголетнем изменении уровня.

Литература

1. Литвинов А.С. Многолетние и сезонные колебания уровня Рыбинского водохранилища и их роль в функционировании его экосистемы / А.С. Литвинов, В.Ф. Рощупко // Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 1. С. 33–40.
2. Авакян А.Б. Пути улучшения состояния экосистем зарегулированных рек / А.Б. Авакян, А.Г. Поддубный // География и природные ресурсы. 1995. № 4. С. 31*38.
3. Авакян А.Б. Опыт экологизации уровня режима водохранилищ (на примере Ивановского) / А.Б. Авакян, А.Е. Асарин // Пространственная структура и динамика распределения рыб во внутренних водоемах. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 1998. С. 71–83.

Ключевые слова:

уровень воды,
диспетчерский
график,
площадь
водохранилища,
экосистема,
рыбопродуктивность

4. Эдельштейн К.К. Водохранилища России: экологические проблемы, пути их решения. М.: ГЕОС, 1998. 277 с.
5. Экологические проблемы Верхней Волги / Под. ред. А.И.Копылова Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2001. 427 с.
6. Руководство по определению гидрографических характеристик картометрическим способом. Л: Гидрометеиздат, 1986. 92 с.
7. Авакян А.Б. Пути улучшения состояния экосистем водохранилищ и повышения их рыбопродуктивности / А.Б. Авакян, А.Г. Поддубный, С.А. Поддубный // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 3. С. 261–273.
8. Герасимов Ю.В. Воздействие уровня режима на урожайность фитофильных рыб Рыбинского водохранилища / Ю.В. Герасимов, С.А. Поддубный // Водные ресурсы. 2000. Т. 27. № 5. С. 554–559.



S.A. Poddubnii

CURRENT STATE AND ENVIRONMENTAL IMPORTANCE OF WATER LEVEL OF VOLGA UPSTREAM RESERVOIRS

The interannual, seasonal, daily and diurnal water level fluctuations of Volga upstream reservoirs are analyzed. The obtained seasonal changes and dispatcher's graphs of reservoir regimes were compared. Opportunities of area adjustment are discussed and water level influence on fish capacity of reservoirs is estimated.

Key words: water level, dispatcher's graph, reservoir area, ecosystem, fish capacity

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ в системе р. Волга – Северный Каспий (по материалам натурных исследований)

При поступлении тяжелых металлов в поверхностные воды суши процессы гидролиза, коагуляции, комплексообразования, сорбции, коллоидообразования приводят к появлению ряда сосуществующих форм элементов, которые различаются по миграционной и реакционной способности и токсичности. Изучение форм существования тяжелых металлов в водах от истоков р. Волга до зоны смешения речных вод с водами Каспийского моря позволило выявить закономерности их трансформации и степень изменения токсичности.

Введение

Из числа наиболее опасных веществ, поступающих в природные воды при их техногенном загрязнении, особое место занимают тяжелые металлы (ТМ). Даже в малых концентрациях эти элементы оказывают токсическое воздействие на водные экосистемы и человека. Металлы не поддаются биodeградации и обладают опасной способностью накапливаться в водных организмах и донных отложениях. Природные воды представляют собой сложную многокомпонентную гетерофазную систему. При поступлении ТМ в эту систему происходят такие процессы их взаимодействия с содержащимися в ней элементами, как гидролиз, коагуляция, образование комплексов с органическими и минеральными лигандами, соосаждение с гидроксидами, сорбция, коллоидообразование. Эти процессы обуславливают присутствие в водах ряда сосуществующих химических форм ТМ, которые различаются по миграционной и реакционной способности и токсичности. Современные исследования и сделанные на их основе

А.Г. Кочарян*,
кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий группой гидрогеохимических и медико-экологических исследований, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

обобщения показали, что процессы миграции ТМ, их аккумуляция в гидробионтах и донных отложениях, реакционная способность и токсичность не могут быть изучены только на основании сведений об их валовых содержаниях в водах. Понимание этих процессов и достоверность интерпретации экспериментальных данных должно базироваться, прежде всего, на информации о формах существования ТМ в природных водах. Особенно важна проблема токсичности ТМ по отношению к гидробионтам. Установлено, что для Cd, Cu, Zn, Ni, Pb токсическими свойствами обладает ионная (гидратированная) форма $M(H_2O)^{2+n}$ и ее хлор- и гидрокомплексы [1-4]. Поверхностные воды суши обладают способностью уменьшать токсические свойства ТМ, поступающих в водную среду, за счет образования комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. Определяющая роль в комплексообразовании принадлежит гумусовым веществам – наиболее распространенным природным органическим соединениям вод, почв, торфов, донных отложений. Благодаря образованию водорастворимых комплексов с гумусовыми кислотами миграционная способность ТМ существенно увеличивается в природных водах, а их токсичность практически не проявляется, т.к. гидробионты не способны накапливать ТМ, находящиеся в подобных комплексах. Биотестирование различных форм меди с использованием *Daphna Magna Straus* показало, что токсичность ионов Cu^{2+} при наличии гумусовых веществ снижается по мере их связывания в комплексы с этими органическими лиганда-

* Адрес для корреспонденции: kochar@aqu.laser.ru

ми. Основную роль при этом играли фульвокислоты (**ФК**) с молекулярной массой ≤ 1 кДа. После полного связывания ионов меди в комплексы вода становилась нетоксичной для подопытных организмов даже при содержании меди, равном 250 мкг/дм^3 [5].

Гумусовые вещества – сложная смесь органических соединений разного состава, свойств и строения, непостоянство которой не позволяет дать точное описание состава и структуры этих соединений. Их наиболее характерной чертой является наличие многочисленных функциональных групп – карбоксильных, карбонильных, аминных, фенолгидроксильных, кетехольных, хенонных. Наличие ароматического каркаса с замещенными функциональными группами определяет способность гумусовых веществ образовывать хелатные комплексные соединения с ТМ [6].

В настоящее время принято, что ТМ в поверхностных водах находятся в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Распределение ТМ между этими основными физико-химическими формами определяется химическим составом воды, концентрацией ТМ, геохимическими, гидробиологическими факторами. Безусловно, такое деление содержит ряд упрощений. К примеру, границы между растворенным и коллоидным веществом определены нечетко, в природных водах возможно существование комбинированных форм, таких, как органические и минеральные взвеси, органо-минеральные коллоиды. Однако уже такое подразделение на формы существования ТМ в природных водах позволяет повысить информативность натурных исследований и получить результаты, необходимые для прогноза поведения и проявления токсических

свойств ТМ в конкретных водных объектах. В поверхностных водах ТМ мигрируют, в основном, в составе взвесей. Формы элементов, переносимых взвешенным веществом в водах, могут быть различными. Выделяются сорбированные, подвижные соединения и элементы, находящиеся в кристаллических решетках минералов [7].

В поверхностных водах коллоидные частицы преимущественно существуют как смешанные коллоиды, например, гидроксиды марганца и железа с адсорбированными на их поверхности гуминовыми кислотами. Коллоиды такого типа устойчивы к изменению рН и концентрации минеральных компонентов. Коллоиды, образованные только гидроксидами марганца и железа, весьма неустойчивы при даже незначительных изменениях внешних условий и легко коагулируют. Доля коллоидных форм для Cu, Zn и Pb может составлять, соответственно, 17-65; 32-44; 20-40 % от общего содержания в растворе [8].

Существование ТМ в природных водах в растворенном состоянии контролируется двумя конкурирующими процессами – гидролизом и комплексобразованием. Гидролиз ведет к образованию малорастворимых в нейтральной среде гидроксидов. Однако за счет способности вступать в реакции комплексобразования миграционная способность ТМ сохраняется. Выше было сказано об образовании комплексных соединений ТМ с гумусовым веществом.

В России при нормировании допустимых уровней содержания ТМ в речных и морских водах рассматриваются только их валовые содержания, хотя совершенно очевидно, что биологическая активность и химическая реакционная активность ТМ, а в результате



и токсичность, определяются всей совокупностью сосуществующих физических и химических форм их существования.

Все выше сказанное делает весьма актуальной проблему изучения форм миграции ТМ в р. Волга. В то же время хорошо известно, что основной причиной роста уровня загрязнения прибрежных вод Каспийского моря является поступление загрязняющих веществ с речными водами. В связи с этим актуальным является и изучение трансформации форм существования ТМ на геохимическом барьере р. Волга – Северный Каспий. Поэтому целью наших исследований является изучение особенностей формирования и трансформации форм существования ТМ в системе р. Волга – Северный Каспий, что приведет к более точной оценке токсикологической нагрузки ТМ на водную экосистему этого обширного региона.

Материалы и методы исследования

Волжских водохранилищах отборы интегральных образцов воды на анализ форм существования ТМ проводился во время летних рейсов, проводимых экспедицией Института водных проблем РАН. Образцы, отобранные в каждом водохранилище (порядка 15-20 образцов), объединялись в одну интегральную пробу. В районе Северного Каспия образцы отбирались на 16 станциях с разным уровнем солености морских вод.

Таблица 1

Соотношение среднегодовых значений ТМ (Сс.г.) к их ПДК и вклад этих элементов в ИЗВ в %

Пункт наблюдения (водохранилище)	Сс.г./ПДК			Вклад в ИЗВ, %		
	медь	железо	цинк	медь	железо	цинк
Угличское, г. Углич	5,0	1,4	1,1	40,0	11,2	8,7
Рыбинское, п. Мышкино	5,3	1,0	1,39	44,4	8,4	11,6
Горьковское, г. Ярославль	5,0	1,3	0,92	41,1	10,7	7,6
Горьковское, г. Чкаловск	4,5	1,6	0,28	41,1	14,6	2,6
Чебоксарское, г. Н. Новгород	5,8	5,8	4,2	0,87	34,1	7,1
Чебоксарское, г. Чебоксары	1,9	1,1	1,04	25,2	14,6	13,8
Куйбышевское, г. Казань	3,7	1,5	1,0	38,5	15,6	–
Куйбышевское, г. Набережные Челны	6,1	3,6	0,5	26,2	15,5	2,4
Куйбышевское, г. Ульяновск	3,4	0,5	1,31	26,0	–	10,0
Куйбышевское, г. Тольятти	1,9	0,5	0,93	32,6	–	16,0
Саратовское, г. Самара	3,8	0,4	1,7	43,3	–	19,4
Саратовское, г. Сызрань	2,5	0,5	1,39	25,7	–	14,3
Саратовское, г. Балаково	4,3	0,6	3,55	32,6	–	26,9
Волгоградское, приплотинный участок	3,8	0,5	1,2	29,6	–	19,2
р. Волга, г. Астрахань	6,1	1,3	1,5	30,2	–	–

Из разработанных в настоящее время методов исследования химических форм элементов в водах была выбрана сорбционная схема разделения растворенных форм ТМ, предложенная в [8-10]. Проба воды фильтруется через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для отделения взвешенных веществ, которые разделяют на органическую и минеральную составляющие. Для разделения растворенных в воде фракций элементов по знаку заряда проводилась последовательная фильтрация через сорбенты анионит ДЕАЕ и катионит КМЦ. При этом ДЕАЕ – целлюлоза извлекает из раствора отрицательно заряженные высокомолекулярные комплексные соединения ионов металлов с гуминовыми кислотами (ГК) и ФК, соединения металлов с ГК в составе органо-минеральных коллоидов, комплексы металлов с низкомолекулярными органическими кислотами. КМЦ – целлюлоза извлекает из раствора положительно заряженные ионные и неорганические соединения металлов, а также комплексы ТМ с органическими коллоидами. После обработки воды сорбентами в растворе остаются нейтральные комплексы соединений металлов с органическими основаниями – белками, полипептидами, аминокислотами, полисахаридами и т.п. Воды Северного Каспия анализировались по той же схеме.

Содержание ТМ в водах определялось методом электрометрической атомной абсорбционной спектроскопии (ЭТ – ААС) на атомно-абсорбционном спектрофотометре 3030 «Zeeman».

Результаты и их обсуждение

Природные процессы и хозяйственная деятельность в бассейне р. Волга привели к загрязнению ее вод ТМ, отчетливо выраженном в ряде створов, расположенных ниже выпусков сточных вод городов. Приоритетными загрязняющими веществами из этой группы элементов являются Cu, Zn и Fe, превышение концентраций которых над принятыми рыбохозяйственными нормативами наблюдается практически во всех створах наблюдения. Существенный вклад в индекс загрязненности вод (ИЗВ) дают содержания Cu и Zn: доля их вклада составила для Cu – от 25,2 % до 47 %, а Zn – от 2,4 % до 27 % (табл. 1). Неравномерность загрязнения вод р. Волга ТМ по ее длине и во времени зависит от степени неравномерности сбросов загрязняющих веществ [11, 12].

Изучение соотношения взвешенных и растворимых форм ТМ на незарегулированном участке Верхней Волги показало, что Cr и Ni мигрируют преимущественно в виде взвеси; для Pb, Cd, Zn, Mn преобладающей формой миграции также является взвесь, а в случае Co и Fe преобладает растворенная форма. При этом в створах ниже городских водовы-

Ключевые слова:

формы
существования
тяжелых металлов,
токсичность,
фульвокислоты,
гуминовые кислоты,
флокуляция

пусков возрастает роль растворенных форм. В Ивановском водохранилище в результате процессов седиментации равновесие резко сдвигается в сторону растворенных форм. Это характерно для таких элементов, как Pb, Cu, Cr, Cd, Ni. Однако Mn и Fe составляющая взвешенных форм, напротив, возрастает по сравнению с незарегулированным участком (табл. 2).

На Ивановском водохранилище в весенний период доля взвешенной фракции для Cu, Pb, Cr, Mn и Fe несколько уменьшается по сравнению с летним периодом, а для Cd и Co роль взвешенных форм, наоборот, несколько увеличивается. В летнюю межень удельные концентрации ТМ во взвесах возрастают практически для всех элементов. При этом удельные концентрации ТМ для взвесей в водохранилищах существенно выше, чем в водах речных участков, что объясняется обогащением детрита органическим веществом.

Во всех остальных водохранилищах Волжского каскада роль растворенных форм ТМ существенно выше по сравнению с Ивановским (табл. 2). Ниже Волгоградского гидроузла, на речном участке Нижней Волги вновь резко усиливается роль взвешенных

Таблица 2

Соотношение взвешенной и растворенных форм ТМ в водах на речных участках Верхней и Нижней Волги, в водохранилищах Волжского каскада и в Северном Каспии (в летний период)

Пункты наблюдения	Соотношение взвешенных и растворенных форм ТМ								
	Mo	Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn
Верхняя Волга	1,60	0,50	2,40	11,0	3,40	1,30	0,26	33,0	1,25
Водохранилища									
Иваньковское*	0,90	0,20	0,53	1,40	2,40	6,10	1,30	1,06	1,02
Иваньковское**	1,00	0,40	1,25	2,30	0,90	8,90	1,60	1,06	1,05
Угличское	0,34	0,06	0,06	0,04	0,20	1,30	0,20	0,02	0,02
Рыбинское	0,10	0,06	0,09	0,07	0,20	1,30	0,36	0,04	0,12
Горьковское	0,49	0,07	0,10	0,05	0,15	0,90	0,30	0,03	0,06
Куйбышевское	0,34	0,06	0,06	0,04	0,24	0,30	0,22	0,02	0,04
Саратовское	0,47	0,07	0,05	0,13	0,30	0,12	0,10	0,02	0,05
Волгоградское	0,31	0,06	0,06	0,12	0,20	0,90	0,25	0,02	0,04
Дельта р. Волга, рукав Бахтемир	1,38	0,68	1,06	0,975	1,24	2,66	1,5	0,85	0,33
Каспийское море									
станция 1	2,0	0,17	0,3	0,22	0,5	2,0	0,8	0,22	0,75
станция 2	4,85	0,62	0,75	0,15	0,15	4,85	1,0	0,6	0,6
станция 3	4,5	0,34	1,35	0,62	0,65	1,5	0,33	0,63	0,39
станция 6	7,4	0,38	0,37	0,54	-	7,4	0,55	0,22	0,30
станция 7	2,1	0,30	0,82	0,31	-	2,1	1,0	0,32	0,25
станция 12	1,56	0,28	0,28	0,30	0,5	1,6	0,62	0,48	1,2
станция 16	2,7	0,23	0,04	0,52	0,9	2,7	0,4	0,21	1,9

Примечание: * – весна, ** – лето.

Таблица 3

Формы нахождения растворенных фракций ТМ в водах водохранилищ Волжского каскада в летний период (%)

Водохранилище. Фракции ТМ	Процентное содержание ТМ во фракциях							
	Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn
Иваньковское 1	10,4	21,2	20,4	10,1	10,1	7,7	17,4	22,8
2	26,6	26,2	41,9	31,7	31,7	26,8	16,2	35,4
3	23,1	31,1	23,1	24,0	9,6	16,4	31,1	12,4
4	24,6	11,4	5,7	15,5	35,0	21,8	17,0	13,2
5	15,9	10,1	8,9	14,0	13,6	27,3	18,3	16,2
Угличское 1	27,5	23,4	19,2	19,3	12,9	10,0	27,4	31,8
2	18,4	27,9	21,3	21,7	7,2	7,0	28,4	38,0
3	21,7	34,0	24,1	25,6	9,2	18,3	34,1	8,8
4	7,1	11,7	27,2	21,2	44,0	29,4	3,2	7,7
5	25,3	3,0	12,3	12,3	26,7	35,3	6,9	13,7
Горьковское 1	24,1	14,5	23,6	15,8	10,8	15,0	17,3	25,6
2	5,0	4,0	6,8	4,9	2,5	2,6	4,3	2,9
3	37,2	52,5	38,0	37,2	12,1	29,9	43,2	13,6
4	29,5	4,8	15,7	12,4	24,7	20,2	2,0	4,5
5	3,9	24,2	15,9	29,7	49,9	32,3	33,2	53,4
Куйбышевское								
1	22,5	14,0	21,4	16,3	12,5	23,4	26,4	17,7
2	9,5	10,4	15,0	10,8	6,3	9,2	12,5	6,6
3	29,8	37,4	38,8	31,3	13,1	35,5	39,8	11,6
4	4,2	5,7	8,0	13,2	6,3	14,9	1,6	19,4
5	34,0	9,8	16,8	28,4	61,8	17,0	19,7	60,9
Саратовское 1	15,7	15,7	16,0	16,0	15,0	15,0	20,1	16,8
2	5,0	4,5	8,5	3,8	5,0	3,8	5,2	1,9
3	42,3	66,3	56,7	51,4	22,7	47,8	62,0	12,6
4	2,8	2,6	6,7	9,0	21,3	13,4	1,1	2,9
5	34,2	10,9	12,1	19,8	36,0	20,0	11,6	65,8
Волгоградское								
1	10,8	3,5	8,3	5,8	9,4	13,6	8,1	10,5
2	4,4	5,1	7,8	5,4	4,3	4,1	5,3	2,1
3	47,0	78,4	64,1	61,5	27,7	49,8	71,0	19,4
4	2,7	2,9	6,1	8,7	19,4	14,4	2,1	3,2
5	35,1	10,1	16,9	18,6	39,2	18,7	13,5	64,8

- Примечание: 1. Отрицательно заряженные комплексные соединения ТМ с ФК.
 2. Отрицательно заряженные комплексные соединения ТМ с ГК.
 3. Соединения ТМ с ГК в составе органоминеральных коллоидов.
 4. Положительно заряженные ионные, неорганические и нейтральные органические комплексные соединения ТМ.
 5. Нейтральные комплексные соединения ТМ с органическими основаниями.

форм. При впадении р. Волга в Каспийское море, в зоне смешения речных и морских вод, доминирующими вновь становятся растворенные формы ТМ.

Как и следовало ожидать, для металлов, находящихся в истинно растворенном состоянии в водохранилищах Волжского каскада, характерна миграция с гумусовыми веществами (табл. 3). Несмотря на падение концентрации гумусовых соединений в водах от Иваньковского до Волгоградского водохра-

нилища основной формой миграции Cu, Pb, Cz, Cd, Mn, Fe, Ni и Zn является комплексная с гумусовыми веществами. При этом в Иваньковском водохранилище, на водосборе которого развиты дерново-подзолистые и болотные почвы, преобладают формы ТМ с ГК, а уже в Угличском водохранилище содержание комплексов Cu, Mn, Fe с ФК начинает преобладать над содержанием комплексов этих элементов с ГК. Во всех остальных волжских водохранилищах комплекс ТМ с ФК является доминирующим. Весьма значительна во всех водохранилищах доля ТМ, мигрирующих с ГК в составе органоминеральных коллоидов.

По мере продвижения вод по каскаду с севера на юг заметно понижается вклад положительно заряженных комплексных соединений и ионных форм ТМ, извлекаемых из воды катионитом КМ-целлюлоза, что свидетельствует об уменьшении токсичности элементов в Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах. Такой вывод можно сделать на основании ряда исследований токсического влияния различных форм существования ТМ на гидробионты.

При этом возрастает роль нейтральных комплексных соединений, что свидетельствует о закономерном уменьшении и практическом исчезновении в южных водохранилищах ионных форм металлов и переходе их в нейтральные комплексы неорганическими и органическими лигандами. Кроме того, данный факт может свидетельствовать о более активной биодegradации в южных водохранилищах комплексов ТМ с аминокислотами, полипептидами и белками, т.е. комплексов с органическими основаниями, в сравнении с деградацией нейтральных комплексов.

Одной из задач наших исследований было изучение изменения форм существования ТМ на геохимическом барьере в системе дельта р. Волга – Северный Каспий, в зоне смешения речных и морских вод. Из р. Волга в Северный Каспий поступает в среднем около 250 км³ пресной воды в год. Из Среднего Каспия в Северный поступает 2000 км³ морских вод. Смешение этих объемов формирует поле солёности, форма которого определяется квазипостоянными и закономерными течениями. По величине солёности выделяются 3 основные зоны: зона с солёностью 0,3–2‰, зона смешения с солёностью 2–12‰ и зона морских вод с солёностью более 12‰. Площади и границы этих зон изменяются и зависят от объемов речного стока и режима ветровых течений. Станции отбора проб на определение миграционных форм находились в зоне с солёностью 0,2–2,5‰. Изогалина 2‰ считается гидрохимической гра-

ницей между речными и морскими водами [7]. Хотя преобразование ионного состава продолжается до границы 5–6‰, самые резкие изменения наблюдаются в области мало-солёных вод до 2–2,5‰. Именно в этой зоне наиболее интенсивно происходят все изменения химического состава вод, солёности, рН, Eh, содержания ГК и миграционных форм ТМ.

Сравнение основных гидрохимических показателей в водах дельты р. Волга, рукава Бахтемир и станции № 7 Северного Каспия показало, что солёность изменялась от 0,26‰ до 2,5‰; Eh от 376 мВ до 188 мВ; рН от 7,7 до 8,7; Са от 29,1 до 88,1 мг/л; Mg от 7,1 до 78,4 мг/л; ГК от 0,17 до 0,03 мг/л; ФК от 1,8 до 0,26 мг/л.

Важная роль в миграции ТМ в дельте р. Волга принадлежит взвешенным формам, которые по данным [13] являются для Mn, Fe, Ni и Co доминирующими. По нашим данным по рукаву Бахтемир для Mo, Mn, Fe, Cd взвешенные формы являются характерными. В зоне смешения речных и морских вод взвешенные формы миграции сохраняются для Mo, Mn, Fe и на двух станциях для Zn (табл. 3).

Материалы, полученные в летнем рейсе по Северному Каспию, приведены в табл. 4, 5. Обращает на себя внимание резкое падение концентраций практически всех изучаемых форм ТМ – взвешенной и растворенной. Была сделана попытка оценить потери этих форм в зоне перемешивания в пределах площади, ограниченной изоголиной 2,5–3,0 ‰

Таблица 4

Содержание ТМ в взвесах в мкг/л в водах дельты р. Волга и Северного Каспия (летняя съёмка)

Станции отбора	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
р. Волга, рукав Бахтемир	620,0	2,1	15,6	4,3	288,0	27,7	2,9	5,3	9,9	5,9
Северный Каспий										
ст. 1	34,38	0,6	1,55	1,26	37,2	7,9	0,0	0,55	1,74	4,56
ст. 2	37,61	0,06	1,7	3,49	54,1	5,82	0,4	1,67	4,73	4,70
ст. 3	33,86	0,13	3,26	0,92	27,6	3,79	0,14	0,83	3,1	3,48
ст. 6	24,73	0,0	2,61	1,22	21,48	5,9	0,11	0,41	1,28	0,69
ст. 7	41,5	0,0	1,70	0,94	28,53	2,5	0,01	0,52	1,97	2,52
ст. 12	15,3	0,13	1,07	0,8	23,5	1,72	0,35	0,62	1,64	5,18
ст. 16	49,7	0,18	4,08	1,18	30,46	3,79	0,7	0,88	2,98	2,9
Среднее содержание по станциям	26,8	0,157	2,29	1,4	31,8	5,9	1,71	2,78	3,0	3,4
Средний Каспий	20,1	0,1	2,0	3,8	12,0	2,5	1,4	2,6	2,3	1,4
Потери, %	82,6	79,5	73,2	65,8	76,3	66,1	34,5	74,0	59,6	32,2

Таблица 5

Содержание растворенных форм ТМ в мкг/л в водах дельты р. Волга и Северного Каспия (летняя съёмка)

Станции отбора	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
р. Волга, рукав Бахтемир	20,8	1,7	16,0	6,3	191,3	10,4	2,1	6,2	9,3	18,1
Северный Каспий										
ст. 1	16,4	1,2	7,0	46,4	46,4	4,0	1,0	2,5	5,7	6,1
ст. 2	16,5	0,4	11,1	55,0	55,0	1,2	1,0	2,8	6,3	7,9
ст. 3	13,6	0,2	5,2	33,9	33,9	2,5	0,3	1,3	2,3	2,5
ст. 6	14,0	0,3	4,8	38,9	38,9	0,8	0,5	1,5	3,4	1,9
ст. 7	15,7	0,1	5,5	28,9	28,9	0,8	0,5	1,6	2,7	10,0
ст. 12	15,1	0,3	3,5	37,4	37,4	1,1	0,5	1,3	5,9	5,1
ст. 16	32,1	0,2	5,1	80,0	80,0	1,4	0,9	4,1	7,3	6,3
Среднее содержание по станциям	17,63	0,386	6,4	4,4	45,8	1,62	0,67	2,16	3,9	5,69
Средний Каспий	4,0	0,2	3,1	3,8	28,9	5,2	0,2	5,2	2,1	3,0
Потери, %	4,6	65,9	49,4	25,4	64,7	44,23	56,2	62,9	47,8	57,5

с помощью модели смешения речной и морской воды. Используя имеющиеся концентрации ионов Cl в речной и морской воде и в воде зоны смешения и учитывая консервативное поведение хлора, не подверженного процессам химической трансформации, можно применить формулу

$$a_m = [Cl]/[Cl]_m,$$

где a_m – доля морской воды в зоне смешения, $[Cl]$ – концентрация хлора в этой зоне и $[Cl]_m$ – концентрация хлора в морской воде, получим долю морской воды 0,132 и долю речной 0,868 в зоне солёности 2,5–3,0 ‰.

Концентрация ТМ в зоне смешения зависит от степени разбавления речной воды морской и процессов трансформаций. Расчеты показывают, что реальные суммарные поте-

ри как взвешенных, так и растворимых форм весьма велики (табл. 4, 5). Например, потери растворенных форм Cu составляют:

$$6,3 \text{ мг/л} \cdot 0,868 + 3,8 \text{ мг/л} \cdot 0,132 = \\ = 6,0 - 4,4 = 1,6,$$

что равняется 25,4 % от концентрации Cu в речной воде.

Подобная оценка потерь, основанная на данных одного экспедиционного летнего рейса, не может служить однозначным доказательством масштаба процессов потерь, но она свидетельствует о том, что такой процесс действительно имеет место. Учитывая изменчивый характер как процессов перемешивания, так и концентрации элементов, активно вступающих во взаимодействие со средой с иными геохимическими чертами, более обоснован-

Таблица 6

Формы нахождения растворенных фракций ТМ в водах зоны перемешивания пресных и морских водных масс в летний период

№ станций наблюдения на Каспии. Фракции	Содержание ТМ во фракциях (%)								
	Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn	Mo
Станция I									
1	0,0	1,8	0,0	0,0	4,8	4,8	0,0	0,0	0,0
2	25,0	51,8	3,0	53,0	54,5	54,5	29,8	0,0	20,0
3	75,0	46,4	97,0	47,0	45,0	45,0	70,2	100,0	80,0
Станция II									
1	0,0	0,0	0,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	19,6	51,0	0,0	49,0	60,5	24,7	21,4	0,0	22,4
3	80,4	49,0	100,0	51,0	31,5	75,3	78,6	100,0	77,6
Станция III									
1	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	26,0	47,5	0,0	50,0	62,0	30,2	19,7	0,0	21,8
3	74,0	52,5	100,0	50,0	31,9	69,8	80,3	100,0	78,2
Станция VI									
1	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1	0,0	4,0
2	18,9	41,2	0,0	47,5	75,0	40,0	16,8	0,0	20,5
3	81,1	56,2	100,0	52,5	25,0	60,0	78,1	100,0	75,5
Станция VII									
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
2	20,0	44,3	0,0	50,2	62,0	39,8	18,9	0,0	22,3
3	80,0	55,7	100,0	49,8	38,0	59,6	81,1	100,0	77,7
Станция X									
1	5,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	19,4	44,9	0,0	54,4	54,3	33,0	20,4	0,0	20,6
3	74,9	55,1	100,0	45,6	45,7	67,0	79,6	100,0	79,4
Станция XVI									
1	4,0	0,0	3,8	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	3,0
2	21,7	51,6	0,0	49,1	64,0	34,1	19,5	0,0	22,4
3	74,3	48,4	96,2	50,9	36,6	64,4	80,5	100,0	74,6

Примечание: 1 – отрицательно заряженные комплексные соединения ТМ с ГК и ФК в растворе и в виде коллоидов; 2 – положительно заряженные ионные и комплексные соединения ТМ; 3 – нейтральные комплексные соединения ТМ с органическими основаниями.



Таблица 7

Содержание растворенных токсических форм ТМ в устье р. Волга и в водах зоны перемешивания пресных и морских вод (мкг/л)

Места отбора проб	Элементы	Содержание ТМ							
		Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn
Устье Волги		0,17	0,27	1,0	0,15	2,0	27,5	0,13	0,58
Зона перемешивания		1,14	2,0	0,0	0,21	0,97	18,32	0,6	0,0

ные ответы на потери элементов в зоне перемешивания должны базироваться на систематических наблюдениях по специально разработанным программам.

Рассмотрим теперь те процессы трансформации соединений ТМ, которые привели к потерям и основательному изменению форм их существования в зоне перемешивания (табл. 6).

Благодаря падению скорости речного потока в зоне смешения происходит седиментация более крупных глинистых частиц размерами 0,5-0,05 мм, а более мелкие (менее 0,05 мм) образуют достаточно устойчивую дисперсную систему. Под влиянием повышающейся солености мелкие глинистые частицы меняют отрицательный знак своего заряда на положительный. Это приводит к адсорбции на глинистых частицах растворенных высокомолекулярных гумусовых веществ, имеющих отрицательный заряд и образующих комплексы с ТМ. Наши материалы показывают, что взвешенные вещества в зоне перемешивания обогащены органическим веществом гумусовой природы. Процент органического вещества составил: для Мо 38,8-82 %, Al 3,4-11,2 %, Zn 0,4-3,8 %, Cu 1,7-2,9 %, Pb 1,6-3,8 %, Ni 1,13-2,2 %, Cr 0,75-2,8 %, Fe 0,3-0,38 %; Mn, Cd мигрируют во взвесах только в минеральных формах. Седиментация мелких фракций взвеси происходит значительно медленней. Этот процесс ускоряется коагуляцией мелких частиц, которая также происходит в результате перезарядки глинистых частиц в зоне с соленостью 2-2,5 ‰. По мнению авторов работы [14] коагуляция глинистых минералов происходит совместно с органическим веществом в виде агрегатов.

Соединения ТМ с ГК в составе органических коллоидов в зоне перемешивания в процессе флокуляции переходят во взвеси и подвергаются седиментации. Результатом такой же флокуляции является перевод растворенных комплексов ТМ с гумусовыми веществами во взвеси, т.е. процесс идет по схеме растворенные соединения гумусовых веществ – коллоиды – взвешенные вещества. По мнению исследователей [15], проводивших модель-

ные эксперименты перемешивания растворов с повышенными концентрациями ТМ с ГК с морскими водами, наличие Са и Mg в последних приводит к образованию малопрочных комплексов ГК с этими элементами. Выступая как конкуренты с прочными комплексами гумусовых веществ с ТМ, они вызывают смещение равновесия комплексообразования ГК с ТМ в сторону образования свободных форм ТМ. Действительно, с ростом содержания хлоридов линейно растет и содержание в водах Са [16].

Нам представляется, что Са и Mg могут выступить конкурентами ТМ как комплексообразователи с неорганическими лигандами при отсутствии органических веществ гумусовой природы. Этими процессами можно объяснить появление положительно заряженных форм ТМ.

Самые консервативные миграционные формы ТМ – это нейтральные комплексы с органическими основаниями, доминирующие как в речных, так и в водах зоны перемешивания речных и морских вод. Для некоторых элементов, таких, к примеру, как Zn и Cr, это единственная миграционная форма в этой зоне. Необходимо подчеркнуть, что геохимические процессы в зоне смешения изучены явно недостаточно и более углубленное их изучение требует организации



комплексных исследований с привлечением к натурным исследованиям методов лабораторного анализа и математического моделирования.

Наиболее опасной формой существования ТМ в зоне перемешивания являются появившиеся в этой зоне ионных и комплексных соединений ТМ положительно заряженные фракции, обладающие выраженным токсическим эффектом. Содержание только этих токсичных фракций приводится в *табл. 7*.

Более высокие концентрации валовых ТМ и низкий процент токсичных форм их миграции в устье р. Волга и низкие концентрации валовых соединений ТМ в зоне смешения, но значительный процент токсических соединений может привести к неоднозначным результатам: токсические формы Cu, Pb, Cd и Ni в зоне смешения выше, чем в речных водах, а токсические формы Fe, Mn – ниже, чем в речных; Zn и Cr вообще не образуют положительно заряженных форм в зоне смешения. Всё зависит от соотношения форм и валовых концентраций в сравниваемых средах, и оценка должна определяться в каждом конкретном случае. При аварийных ситуациях, сопровождающихся массированным поступлением ТМ в морскую воду, возможен существенный рост токсических соединений ТМ с негативными последствиями для морской экосистемы.

Заключение

Приоритетными показателями качества воды р. Волга являются такие ТМ, как медь, цинк и железо. Концентрации меди и цинка существенно превышают ПДК практически на всем протяжении реки. Доля вклада меди и цинка в ИЗВ достигает, соответственно, 40 % и 27 %. Повышенное содержание этих элементов объясняется как природными, так и антропогенными факторами. На незарегулированных участках р. Волга основной формой миграции ТМ является взвешенная, а в водохранилищах – растворенная. Доминируют комплексные соединения ТМ с ГК, органо-минеральные коллоиды и соединения ТМ с органическими основаниями.

От верховьев к устью реки токсические свойства соединений ТМ снижаются, т.к. уменьшается количество токсичных положительно заряженных комплексов с минеральными и органическими веществами.

В зоне смешения волжских и морских вод доля растворенных соединений ТМ существенно выше взвешенных форм. Исключение составили только Mo и Mn. Органическая

составляющая взвеси, представленная комплексными соединениями ТМ с гумусовыми веществами составляла 0,1-2,0 % от вала для речных взвесей. В зоне смешения доля органических составляющих существенно повышается.

В зоне смешения наблюдается резкое падение концентрации растворенных и взвешенных форм ТМ. Подсчитаны потери этих форм. В результате комплекса одновременно протекающих процессов сорбции, седиментации, флокуляции, коагуляции, диссоциации происходит существенное изменение растворенных соединений ТМ. Исчезновение соединений ТМ с ГК и появление положительно заряженных ионных и комплексных соединений ТМ дает основание считать процесс трансформации форм существования ТМ, повышающим уровень токсичности водной среды. Потери растворенных и взвешенных элементов в зоне смешения волжских вод с морскими снижают поставку элементов в море и значительно уменьшают уровень токсичности водной среды. Любые аварии, ведущие к повышению содержания ТМ в морской среде, могут негативно отразиться на водной экосистеме Северного Каспия.

Литература

1. Gachter R. Regulation copper availability to phytoplankton by macromolecules in lake waters / R. Gachter, J. Davis, A. Mares // Environ. Sci. Technol. 1978. V. 12. P. 1415-421.
2. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
3. Мур Д. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. / Д. Мур, С. Рамамурти. М.: Мир, 1987. 288 с.
4. Doig M.T. The effect of naturally accruing organic substances on the growth of a red tide organism / M.T. Doig, D.F. Martin // Water Res., 1974. V. 8. P. 601-606.
5. Щербань Э.П. Биотестирование токсичности водной среды, содержащей ионы Cu²⁺ и гуминовые кислоты / Э.П. Щербань, П.Н. Линник, Т.А. Васильчук // Гидробиологический журн., 2002. Т. 38. № 4. С. 70- 86.
6. Vogl J. Determination of heavy metals complexes with humic substances by HPLC/ ICP – MS coupling using on-line isotope dilution technique / J. Vogl, K.G. Neumann // Fresenius J..Anal..Chem., 1997. V. 359. P. 438–441.
7. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.

8. Варшал С.М., Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / С.М. Варшал, И.А. Кошечева, И.С. Сироткина // Геохимия, 1979. № 4. С. 598-607.
9. Варшал С.М., Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // Аналитическая химия, 1983. Т. 38. № 12. С. 1590-1600.
10. Варшал С.М. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения / С.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кошечева // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии, 1992. Вып. 3. С. 157-178.
11. Кочарян А.Г. Тяжелые металлы в водах р. Волга / А.Г. Кочарян, В.Ф. Бреховских, Э.В. Волкова, Е.В. Островская // Инженерная экология, 2009. № 1. С. 4-13.
12. Болгов М.В. Качество природных вод в каскаде волжских водохранилищ / М.В. Болгов, А.Г. Кочарян, И.П. Лебедева, С.Н. Шашков // Аридные экосистемы, 2008. Т. 14. № 35-36. С. 68-81.
13. Островская Е.В. Закономерности переноса и накопления тяжелых металлов в устьевой области р. Волги. Автореф. дис ... канд. геогр. наук. М., 2000. 32 с.
14. Хрусталеv Ю.А. Закономерности современного осадконакопления в Северном Каспии. Ростов-на-Дону: РГУ, 1978. 208 с.
15. Лапин И.А. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуарных водах / И.А. Лапин, И. Красюков // Океанология, 1986. Т. XXVI, Вып. 4. С. 621-627.
16. Савенко А.В. Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: Геос, 2003. 169 с.



A.G. Kocharyan

PECULIARITIES OF TRANSFORMATION OF HEAVY-METAL EXISTENCE FORMS IN THE RIVER SYSTEM VOLGA – NORTH CASPIAN (FIELD OBSERVATION DATA)

After anthropogenic heavy metal inputs to land surface water processes of hydrolysis, coagulation, adsorption, complex and colloid formation cause occurring coexistent element forms which are differs in migration and reaction capacity and toxicity. Heavy-metal transformation principles and rate of toxicity changes were detected as part of the study of transformation of heavy-metal existence forms in the river Volga (from headwater to influx of the river into the Caspian Sea).

Key words: existence forms of heavy metals, toxicity, fulvic acid, humic acid, flocculation

СЕЗОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ

содержания ^{90}Sr в ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ РАЙОНА РАЗМЕЩЕНИЯ ХРАНИЛИЩА РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Анализ сезонной динамики ^{90}Sr в поверхностных и грунтовых водах в районе размещения хранилища радиоактивных отходов позволил установить наиболее динамичные периоды изменения объемной активности радионуклида, которым должно уделяться повышенное внимание. По результатам многолетнего мониторинга установлены наиболее информативные пункты контроля, в воде которых динамика изменения ^{90}Sr адекватна гидрологическим сезонам, а его концентрация превышает уровень вмешательства в 6,8-7,6 раз.

Введение

Водные объекты, подверженные радиационному воздействию со стороны объектов атомной энергетики и промышленных предприятий, характеризуются сложным поведением радиоактивных веществ в элементах экосистемы на протяжении длительного времени. Существуют различные каналы утечки радионуклидов с радиационно-опасных объектов, при этом одним из возможных путей их миграции является гидрологический перенос. Необходимо принимать во внимание, что водные среды, подверженные радиационному воздействию, потенциально могут быть объектами хозяйственно-питьевого, культурно-бытового, рыбохозяйственного водопользования. В связи с этим проблема анализа и прогнозирования поведения радионуклидов в пресных поверхностных и подземных водах приобретает все большее значение в связи с нарастанием техногенной нагрузки на территории водосбора.

Настоящая работа посвящена изучению динамики сезонного поведения ^{90}Sr в поверхностных и подземных водах, находящихся в

Г.В. Лаврентьева*,
кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии, Обнинский институт атомной энергетики (филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»)

И.И. Силин,
доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, ФГУП Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

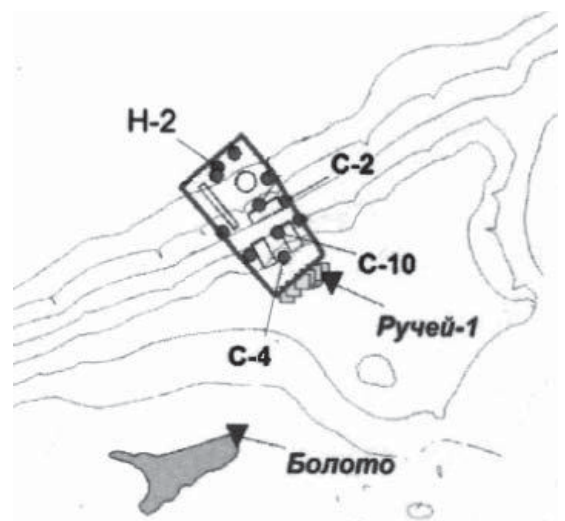


Рис. 1. Схема пунктов отбора проб подземных и поверхностных вод на территории хранилища РАО.

зоне влияния объекта ядерной энергетики – ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского (г. Обнинск, ФЭИ), на территории промплощадки которого располагается хранилище радиоактивных отходов (РАО). В период с 1961 по 1999 гг. отделом радиационной безопасности и охраны окружающей среды ФЭИ проводился контроль активности воды в наблюдательных скважинах, расположенных на территории объекта, а также в близлежащих водных объектах – ручье и болоте (рис. 1). В период с 1998 по 1999 гг. было обнаружено увеличение удельной активности ^{90}Sr от десятых долей до 109 Бк/л в наблюдательных скважинах, что в дальнейшем было объяснено утечкой радионуклидов из емкости хранилища № 4 за счет потери герметичности и в результате ее пере-

* Адрес для корреспонденции: lavrentyeva_g@list.ru

полнения поверхностными и грунтовыми водами [1]. В результате утечки был сформирован в геологических средах объемный радиоактивный источник, который может рассматриваться практически нерегулируемым, что, в свою очередь, обязывает усилить контроль за радиационной обстановкой на территории сопредельной экосистемы и за содержанием техногенных радионуклидов в подземных и поверхностных водах [2, 3].

В 2010 г. были проведены измерения объемной активности ^{90}Sr в пробах воды, отобранных посезонно из наблюдательных скважин и контролируемых водных объектов, в которых ранее была отмечена наибольшая активность радионуклида: в наблюдательной скважине № 4, в ручье, протекающем ниже территории хранилища, и в болоте.

Материалы и методы исследования

Отбор проб из скважин и водоемов производился в соответствии с ГОСТ [4]. Для определения содержания стронция в отобранных пробах был использован метод радиохимического выделения с последующим измерением активности радионуклида на сцинтилляционном спектрометре β -излучения [5, 6].

Радиохимическое определение ^{90}Sr основано на переводе данного нуклида в растворенное состояние путем кислотной обработки и очистки от мешающих радионуклидов, вводе носителя (соли стронция). Подготовка проб воды к анализу заключается в следующем. Пробу воды подкисляют азотной кислотой до pH 1–2 по универсальной индикаторной бумаге, либо по метилоранжу. Затем в воду добавляют носители в виде азотнокислых растворов – 10–20 мг стронция (в пересчете на металл) и кальция из расчета 20 мг/л. Носитель – щелочноземельный элемент (ЩЗЭ) осаждают в виде карбонатов для концентрирования радионуклидов стронция. Другие операции концентрирования ЩЗЭ – упаривание раствора, либо сорбция на катионе $\text{Cu}-2-84$ – требуют больших затрат времени (2–3 сут). Окончательное измерение активности ^{90}Sr проводят по дочернему продукту ^{90}Y после его накопления в анализируемой пробе.

Результаты и их обсуждение

Техногенные радионуклиды могут поступать в грунтовые и поверхностные воды из воздушных выбросов предприятий, водных сбросов, твердых и жидких РАО, складированных на пунктах захоронения. В

Г.В. Козьмин,
кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной радиологии и агроэкологии

А.Н. Васильева,
кандидат технических наук, ведущий специалист, НОУ ДПО Центральный институт повышения квалификации

Б.И. Сынзыныс,
доктор биологических наук, профессор кафедры экологии, Обнинский институт атомной энергетики (филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»)

Ю.М. Глушков,
кандидат химических наук, доцент кафедры экологии, Обнинский институт атомной энергетики (филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»)

О.А. Момот,
кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии, Обнинский институт атомной энергетики (филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»)

каждой отдельной точке водного пространства миграция радионуклидов определяется пространственно-детерминированным сочетанием факторов и процессов, включая химический состав воды, антропогенные факторы, атмосферные воды, смешивание вод, залегающие горные породы, климат местности, химическое и биологическое выщелачивание [7]. Большинство этих факторов могут непосредственно оказывать влияние на сезонное изменение содержания химических веществ в природных водах.

Характеристика стока атмосферных осадков в 2010 г. в г. Обнинск. В гидрологическом отношении 2010 г. не имеет значимых отличий от средних многолетних характеристик. Постоянная отрицательная температура зимы 2009–2010 гг. началась с 6 декабря 2009 г. и продолжалась до 20 марта 2010 г. Снег лег на талую землю и больше в зимние месяцы не таял. За это время выпало 120,8 мм снега. Таким образом, снеготаяние 2010 г. происходило в условиях активной разгрузки снеговых вод через талую почву в подземные горизонты. В таких условиях весеннее половодье характеризуется невысоким паводком и слабым инверсионным перетоком поверхностных вод в подземные водоносные горизонты. Схема суточного распределения осадков и температуры приземного атмосферного воздуха приведена на рис. 2, где отмечены границы гидрологических сезонов.

Переход к устойчивой положительной температуре произошел 20 марта. Эта дата является концом зимней межени и началом весеннего снеготаяния и ливневых дождей. С 20 марта по 18 июня установился период весенних ливневых дождей и активного снеготаяния. В этот период в подземные горизонты и в речную долину поступил основной объем склонового стока (288,1 мм), состоящий из талых вод (120,8 мм) и весенних ливней (167 мм). С 18 июня наступила летняя межень – сухое жаркое лето с редкими непродолжительными дождями. Питание грунтовых вод и поверхностный сток практически прекратились. Объем осадков за 2 летних месяца составил всего 19,7 мм. Летняя межень закончилась 20 августа. Начались ливневые дожди, продолжавшиеся практически непрерывно до 4 сентября, затем с перерывами до самых заморозков. Количество осадков по сравнению с летними месяцами удвоилось и до последнего в этом году замера активности (20 октября) составило 38,5 мм.

Хронология метеорологического мониторинга и временной активности ^{90}Sr в поверхност-

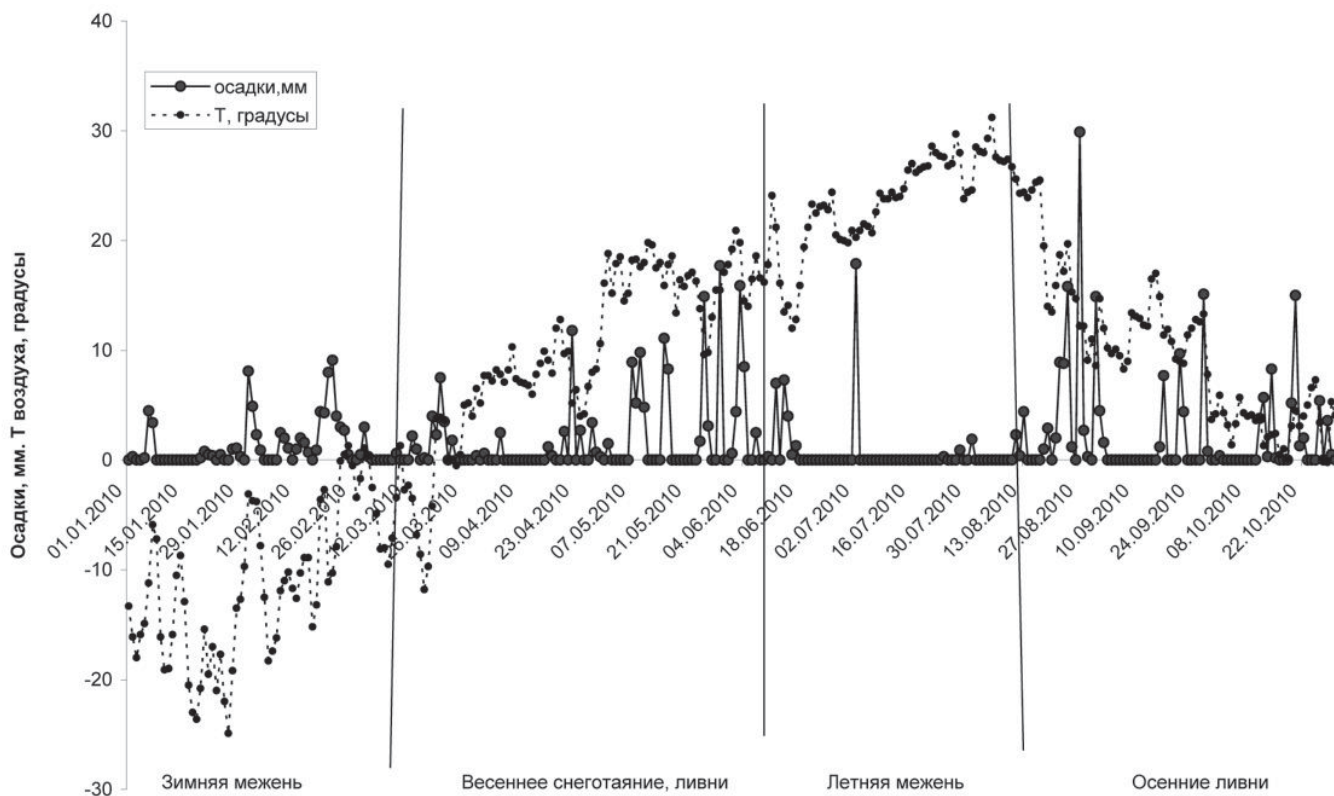


Рис. 2. Гидрологические сезоны 2010 г, по данным метеостанции г. Малоярославец.

ных и подземных водах. Загрязнение грунтовых вод в районе старого хранилища РАО по результатам мониторинга 2010 г. иллюстрируется календарными данными *табл. 1*.

Объемная активность воды в пробе, отобранной из скважины № 4, с изменением гидрологических сезонов варьирует в малом диапазоне. Значение активности ^{90}Sr в грунтовой воде, равное 34 Бк/л, отмечается в период окончания зимней межени и начала снеготаяния и весенних дождей. Проба воды, отобранная 15 июня, характеризует период завершения весеннего снеготаяния. Анализ воды в этот период показал положительную тенденцию уменьшения объемной активности радионуклида, очевидно, за счет остаточного разбавления грунтовых вод дождевыми осадками. Величина активности ^{90}Sr в грунтовой воде в период сухой погоды летней

межени одинакова по содержанию ^{90}Sr в пробе, отобранной в зимнюю межень. Незначительное повышение изучаемого показателя до 38 Бк/л в скважине наблюдается в начале периода осенних ливней, вероятно, из-за того, что в скважине фиксируется фронт осеннего стока.

Сравнение содержания радионуклидов в подземной воде с объемной активностью техногенных радионуклидов в подземных водах средней полосы европейской части России, которые приведены в методических рекомендациях, показывает, что концентрация ^{90}Sr в контролируемой скважине превышает допустимый уровень в 5,8–7,6 раз в разные гидрологические сезоны [8, 9].

Загрязнение поверхностных вод вблизи хранилища РАО по результатам мониторинга 2010 г. иллюстрируется данными *табл. 2*.

Таблица 1

Объемная активность ^{90}Sr в грунтовых водах в районе хранилища РАО

Объект мониторинга	Дата	Объемная активность, Бк/л	Осадки в день замеров, мм	Среднесуточная температура воздуха, °С	Гидрологический сезон
Скважина 4	15.03.10	34±0,5	1	-6,8	Зимняя межень
	15.06.10	29±0,3	7,3	13,5	После половодья
	22.07.10	34±0,8	0	28,6	Летняя межень
	20.10.10	38±0,5	0,2	3,1	Осенние ливни

Таблица 2

Результаты мониторинга поверхностных вод в районе старого хранилища РАО ФЭИ в 2010 г.

Объект мониторинга	Дата	Объемная активность, Бк/л	Осадки в день замеров, мм	Среднесуточная температура воздуха, °С	Гидрологический сезон
Ручей	15.06.10	5±0,8	7,3±0,4	13,4	После половодья
	22.07.10	34±0,9	0	28,2	Летняя межень
	20.10.10	38±1,2	5,2±0,2	1,5	Осенние ливни
Болото	15.06.10	1,5±0,3	7,3±0,4	14,1	После половодья
	22.07.10	0,75±0,08	0	28	Летняя межень
	20.10.10	0,5±0,02	5,2±0,15	15	Осенние ливни

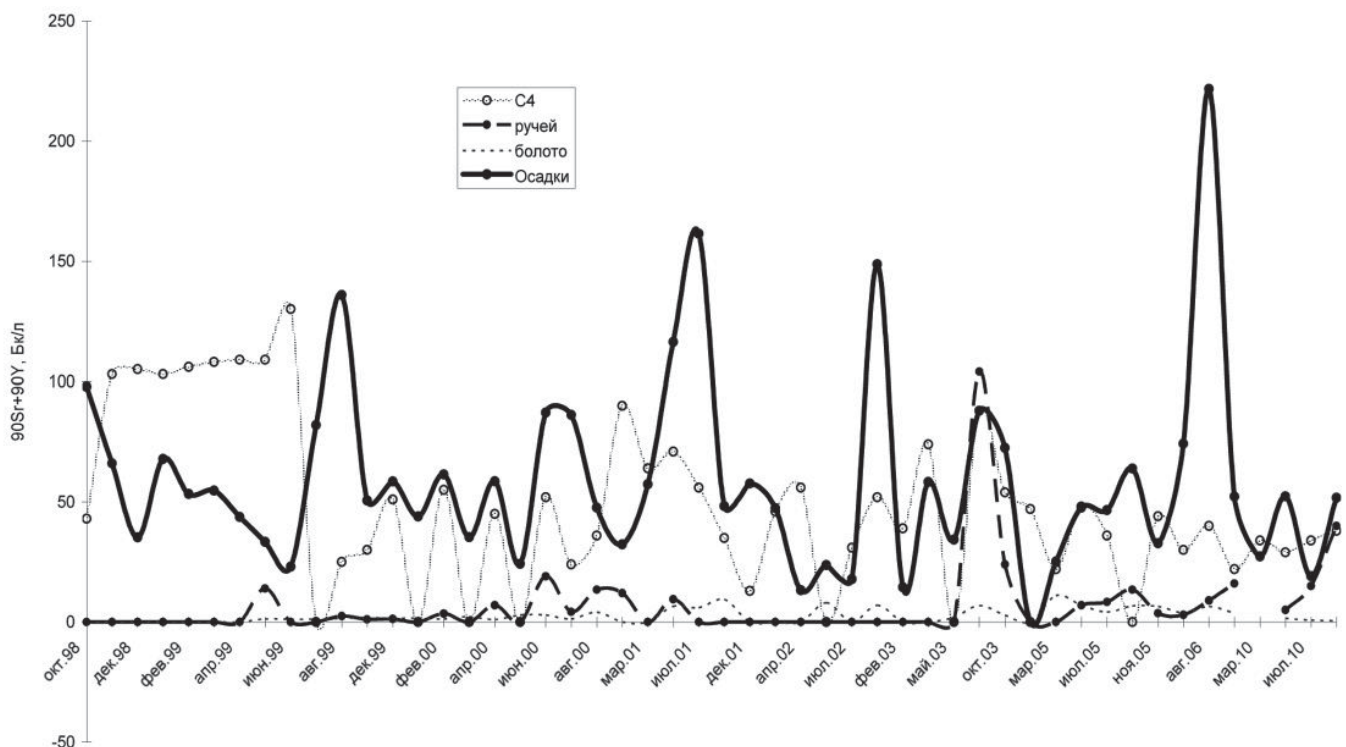
В воде ручья, протекающего ниже по склону, после половодья объемная активность ⁹⁰Sr составила 5 Бк/л. В этот же день в болоте, расположенном в долине того же ручья, активность была 1,5 Бк/л. В сезон летней межени после сухого периода активность ⁹⁰Sr в пробе из ручья возросла до 34 Бк/л, а в пробе из болота снизилась до 0,75 Бк/л. Очевидно, что дождевые осадки разбавили исходную концентрацию ⁹⁰Sr в июне. 19 октября 2010 г. начались осенние дожди, которые обогатили поверхностный сток ⁹⁰Sr, скопившемся в период сухого лета в застойных водах траншей. Концентрация ⁹⁰Sr в воде ручья в 6,8–7,6 раз превысила уровень вмешательства для открытых водоемов (5 Бк/л) в период летней межени и осенних ливней, соответственно [8].

Анализ результатов многолетнего мониторинга ⁹⁰Sr в поверхностных и подземных водах позволяет построить временной тренд, представленный на *рис. 3*.

На графике видно, что за двенадцать лет мониторинга хранилища РАО концентрация ⁹⁰Sr в водных объектах изменялась неоднократно. Наиболее контрастные изменения активности радиоактивного стронция наблюдались в пробах воды из наблюдательной скважины 4. На интервале декабрь 1998 г. – август 1999 г. отмечалось устойчиво высокое содержание радионуклида, практически независимое от количества осадков.

Резкое понижение активности ⁹⁰Sr в грунтовых водах скважины произошло в лето 1999 г. Начиная с этого периода и до августа 2010 г. графики активности стронция и количества выпавших осадков синхронны. На интервале декабрь 1999 г. – июль 2002 г. наблюдался относительный сдвиг максимумов графиков. Затем до ноября 2005 г. вновь отмечалась синхронность графиков, а в 2006

Рис. 3. Результаты мониторинга ⁹⁰Sr в поверхностных и подземных водах в районе хранилища РАО.



и 2010 гг. – их полное несовпадение. В этом же периоде наблюдалось небольшое понижение радиоактивности вод.

Анализ многолетней динамики выхода ^{90}Sr из хранилища позволяет утверждать, что первый из перечисленных периодов характеризуется транзитным выносом радионуклида в условиях нарушенной изоляции траншей с радиоактивными отходами. Радиоактивные грунтовые воды, заполнявшие траншею, равномерно разгружались в водоносный горизонт, что и зафиксировано опробованием воды из скважины С 4. Смена трендов активности водоносного горизонта произошла в лето 1999 г., когда был произведен ремонт гидроизоляции траншей [1]. Предполагается, что после ремонта выход стронция из траншей временно прекратился и основным источником ^{90}Sr стал грунт обваловки траншей, в котором скопилось изрядное количество радионуклида.

Повторный всплеск активности грунтовых вод зафиксирован на границе тысячелетий. При этом рост радиоактивности воды в наблюдательной скважине запаздывает от даты выпадения осадков на период, необходимый для миграции радионуклида от траншей до скважины. Уровень активности воды в этот период несколько понижался независимо от количества выпавших осадков, что может быть объяснено частичной сорбцией ^{90}Sr экраном трепела. При насыщении барьера из трепела уровень активности грунтовых вод начал постепенно нарастать и активность стала вновь синхронной дождевым осадкам. Последний интервал диаграммы, охватывающий 2005–2010 гг. показывает,

что радиоактивность грунтовых вод понизилась, а ее связь с метеоусловиями стала неопределенной.

Заключение

Запасы подземных и поверхностных вод, в том числе и загрязненных, продолжают использоваться водозаборами промышленного типа для хозяйственного и питьевого водоснабжения, что приводит к снижению качества питьевой воды, в которой обнаруживается содержание химических элементов, в значительной степени превышающее допустимые показатели. Для обеспечения экологически безопасного, бесперебойного гарантированного водоснабжения необходимо проведение комплекса специальных полевых, лабораторных и теоретических исследований, что обеспечивается описанным выше мониторингом хранилища РАО. На основе обобщения данных систематических наблюдений возможно осуществление оценки, прогноза, управления загрязнением и экологически безопасной эксплуатацией поверхностных и подземных вод с разработкой системы вложенных гидрогеологических моделей разного масштаба.

Результаты мониторинга природных вод в районе размещения хранилища РАО позволили установить наиболее динамичные периоды изменения объемной активности ^{90}Sr , которым должно уделяться повышенное внимание. По результатам многолетнего мониторинга установлены наиболее инфор-



мативные пункты контроля, в воде которых динамика поведения ^{90}Sr адекватна гидрологическим сезонам – скважина С4, ручей, болото.

Литература

1. Васильева А.Н. Оценка влияния регионального хранилища радиоактивных отходов на окружающую природную среду и население // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2007. № 3. Вып. 1. С. 65-73.
2. Козьмин Г.В. Радиоэкологическое исследование на биотопе регионального хранилища радиоактивных отходов / Г.В. Козьмин, С.В. Пяткова, А.Н. Васильева, Б.И. Сынзыныс, Н.Е. Латынова, С.В. Круглов, О.А. Момот // Сборник материалов международной конференции «Радиоэкология: итоги, современное состояние и перспективы». Обнинск: ВНИИСХРАЭ, 2008. С. 217–229.
3. Ершов А.В. Проблемы качества подземных питьевых вод Калужской области на урбанизированных территориях и меры по их целенаправленному применению и улучшению / Ершов А.В., Силин И.И. // Вестник новых медицинских технологий. 2005. Т. XII. № 3 – 4. С. 124.
4. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб.

Ключевые слова:

объемная
активность ^{90}Sr ,
хранилище
радиоактивных
отходов,
природные воды,
гидрологические
сезоны,
уровень
вмешательства

5. Лукьянов В.Б. Измерение и идентификация бета-радиоактивных препаратов. М.: Госатомиздат, 1963. 167 с.
6. Методические рекомендации по санитарному надзору за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / Под ред. А.Н. Мареев и А.С. Зыковой. М.: Минздрав СССР, 1980. 336 с.
7. Силин И.И. Пресные воды севера Калужской области. Калуга: ВИЭМС, 2005. 306 с.
8. Подготовка проб природных вод для измерения суммарной α - и β -активности. Методические рекомендации. М.: НПП «Доза», 1997. 24 с.
9. Клочкова Н.В. Радиоэкологическая оценка состояния территории при эксплуатации радиационно-опасного объекта / Н.В. Клочкова, И.П. Коренков, Т.Н. Лащенова // Гигиена и санитария. 2010. № 4. с.13-17.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Гос.контракт № 14.740.11.0193)



G.V. Lavrent'eva, I.I. Silin, G.V. Koz'min, A.N. Vasil'eva, B.I. Synzynys, Yu.M. Glushkov, O.A. Momot

DYNAMICS OF ^{90}Sr SEASONAL BEHAVIOUR IN SURFACE AND UNDERGROUND WATER NEAR RADIOACTIVE WASTE STORAGE SITE

Analysis of ^{90}Sr seasonal dynamics in surface and underground water near radioactive waste storage site revealed the most dynamic periods of volumetric activity of the radionuclide which deserves high attention. The monitoring of many years identified most informative water control places and dynamics of ^{90}Sr behaviour is adequate for hydrological seasons and exceeds (6,8-7,6 times) intervention level.

Key words: volume activity of ^{90}Sr , storage of radioactive waste, natural water, hydrological seasons, intervention level

МНОГОСЛОЙНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ ФИЛЬТРЫ

НА ЗАЩИТЕ ВОДООХРАННЫХ ЗОН АВТОТРАСС ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Разработан самотечный метод очистки дорожных ливневых и талых стоков с использованием дешевых и доступных сорбентов на многослойных фильтрах с тонкими слоями (пенополиуретан, торфоплит, «Новосорб»). Исследованы параметры сорбции растворенных в воде нефтепродуктов. Установлен и обоснован порядок сорбентов по емкости: пенополиуретан, торфоплиты «ЭФТ», «Новосорб». Порядок по кинетике сорбции обратный. На основе математической модели многослойного фильтра показано, что многослойный фильтр в условиях малых толщин в несколько раз эффективнее однослойного. Разработан и реализован проект локальных очистных сооружений для одного из участков автодороги М-18 «Кола» с использованием многослойного самотечного фильтра небольшой толщины.

Введение

В соответствии с действующим природоохранным законодательством дождевые и талые воды с территории автодорог и мостовых переходов должны быть очищены перед сбросом в охраняемые реки, озера, болотные участки.

Известные в мире конструкции локальных очистных сооружений (ЛОС) для очистки ливневых стоков требуют подземного размещения с глубиной котлована от 1,5 до 3,5 м. Конструкция фильтров включает распределительный колодец, песколовку, масло-бензоуловитель, сорбционный фильтр, колодец для отбора проб, устройство выпуска очищенного стока на рельеф [1].

При подземном размещении ЛОС требуется перепад уровней между водосборной поверхностью и точкой сброса очищенного стока до 2,5 м, поэтому, как правило, требуется насосная перекачка очищенного стока.

Для многих равнинных регионов России автодорожные трассы имеют следующие характерные особенности:

- ◆ отсутствие электроснабжения;
- ◆ заболоченность территории до 40 %;
- ◆ чрезвычайно малое превышением полотна дороги над рельефом – от 0,3 м;
- ◆ высокий уровень стояния грунтовых вод – от 0,1 м.

Такие особенности трассы требуют применения ряда оригинальных решений в конструктивном оформлении ЛОС:

- ◆ включение в схему предпочистку дождевого стока, включающую песколовку и/или намывной фильтр, чтобы поверхность сорбентов была «чистой» от взвешенных примесей;
 - ◆ ЛОС должны иметь наземное расположение, движение стоков самотёчное;
 - ◆ ЛОС в режиме ожидания дождевых или талых стоков должны находиться в «сухом» состоянии;
 - ◆ ЛОС в рабочем режиме (очистка стоков) должны находиться в «водозаполненном» состоянии;
 - ◆ сброс очищенных стоков должен осуществляться на рельеф;
 - ◆ глубокая очистка дождевых и талых стоков должна осуществляться использованием многослойного сорбционного фильтра, чтобы обеспечить извлечение разных типов загрязняющих веществ.
- Ключевым устройством самотечной конструкции является сорбционный фильтр, основной особенностью которого является небольшая толщина активного фильтрующего слоя. Одним из важных требований к сорбенту является его небольшая стоимость, чтобы после исчерпания его емкости можно было направить фильтр на утилизацию.

Е.В. Веницианов*,

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

Е.О. Графова,

кандидат технических наук, ФГБОУ ВПО Петрозаводский государственный университет

* Адрес для корреспонденции: eugeny.venitsianov@gmail.com

Это требование можно удовлетворить при использовании дешевых и доступных материалов. С учетом показателя «цена – качество» в конструкции фильтра нами использованы три разновидности сорбентов: пенополиуретан, широко используемый материал, модифицированные торфоплиты «ЭФТ», изготавливаемые из дешевого природного материала – торфа, и сорбент марки «Новосорб» на минеральной основе, используемый при очистке загрязненных нефтепродуктами стоков.

Результаты и их обсуждение

Первым этапом работы являлось исследование сорбционных свойств выбранных материалов. Ниже приведена краткая характеристика этих материалов.

1. **Полимерный материал пенополиуретан (ППРТ).** Это сорбент, наличие системы пор которого обеспечивает доступ сорбируемого вещества внутрь сорбента. Почти всё вещество, из которого состоит сорбент, принимает участие в сорбции. Материал характеризуется высокой пористостью, механической прочностью, значительной поглощающей способностью по нефтепродуктам, гидрофобными свойствами и химической стойкостью. Технические характеристики сорбента представлены в *табл. 1*. Может использоваться многократно при регенерации путём его отжима. При утилизации сжиганием образуется малый зольный остаток.

2. **Торфоплиты «ЭФТ».** Элементы фильтрующие торфяные изготавливаются из торфа. Переработка сырья в фильтрующий материал основана на улучшении природных сорбционных свойств торфа и исключает применение иных компонентов. Материал служит основой для изготовления лёгких бонов сорбционного типа для борьбы с разливами нефтепродуктов и биофильтров для очистки газовых выбросов в атмосферу. Технические характеристики «ЭФТ» приведены в *табл. 1*. Утилизация производится путём сжигания в котельных, работающих на твёрдом топливе.

3. **Сорбент марки «Новосорб».** Сорбент производится на минеральной основе. Он способен сохранять гидрофобные свойства при длительном (более 2 лет) контакте с водой, очищать водную фазу от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов, незначительно увеличивает гидравлическое сопротивление в процессе работы, не вызывает вторичного загрязнения очищаемой воды. Технические характеристики сорбента приведены в *табл. 1*. Сорбент «Новосорб» пожа-

Р.И. Аюкаев,

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Петрозаводский государственный университет

Т.А. Чуднова,

кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВПО Московской области Международный университет природы, общества и человека «Дубна»

ро- и взрывобезопасен, не поддерживает горения. При попадании на кожу не вызывает раздражения. Нетоксичен на всех этапах применения, экологически безопасен. Предварительные исследования сорбентов проводились в производственных условиях с использованием длинных слоев, что позволило дать оценку кинетических свойств, сорбционной емкости и фильтрационной емкости.

Исследование сорбционных свойств материалов

Лимитирующим загрязняющим веществом являются нефтепродукты, так как очистное устройство включает стадию предочистки, что обеспечивает достаточную глубину осветления дождевого стока. Поэтому модельный раствор нефтепродуктов готовили из трансформаторного масла на дистиллированной воде с концентрацией 6,2–133,2 мг/л. Ниже приведены данные по исследованию кинетики и статистики сорбции

Кинетика сорбции нефтепродуктов

В соответствии с методикой исследования кинетики сорбции проведены эксперименты для перечисленных выше сорбентов: пенополиуретана, торфоплит и сорбента марки «Новосорб». Анализ проб проводить на приборе «Флюорат – 02-3М» [2].

На *рис. 1* представлены кривые зависимости от времени концентрации нефтепродуктов на пенополиуретане. Масса сорбента составляла 0,8 г, сорбент был предварительно разрезан на куски размером примерно 3×2×1 см, объем раствора 400 мл, температура раствора 20 °С. На основе кинетических кривых сорбции нефтепродуктов на пенополиуретане определено время установления равновесия

Таблица 1

Технические характеристики сорбентов

Характеристика фильтрующего слоя	Значение		
	ППРТ	«ЭФТ»	«Новосорб»
Крупность загрузки, мм	15-20		0,6-5,0
Плотность загрузки, кг/м ³	40	80	50-120
Высота слоя, м	2	0,8	0,7
Эффект очистки от нефтепродуктов, %	93	Н.и.*	
Эффект очистки от взвешенных веществ, %	93	Н.и.	
Скорость фильтрации, м/ч	До 25	1,0-1,5	4,0
Валовая ёмкость**, кг/м ³	130-170	4,0	4,0

Примечание: * – нет данных измерений;

** – оценивалась суммарная емкость по взвешенным веществам и нефтепродуктам.

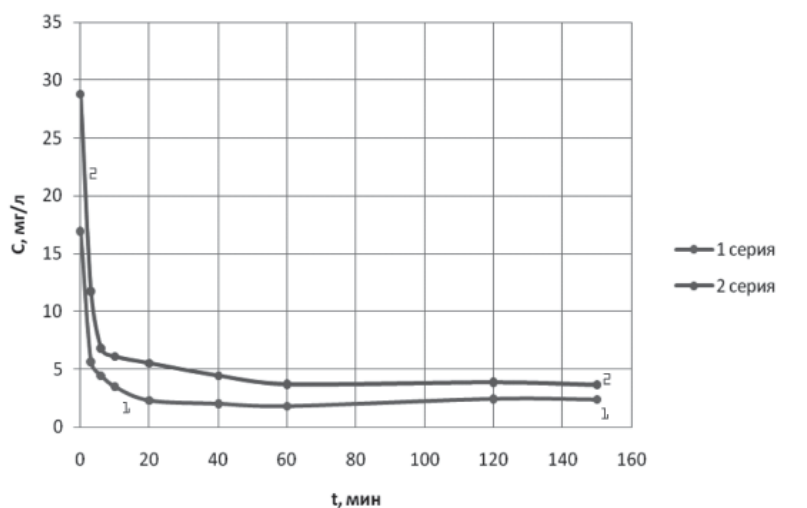


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов на пенополиуретане.

в системе раствор-сорбент, которое составило около 40 минут.

Аналогично проводились кинетические опыты на сорбентах «ЭФТ» и «Новосорб».

Лабораторное исследование кинетики сорбции на сорбенте «ЭФТ» было проведено в двух сериях. В первой серии было взято 2 фрагмента прессованного торфа общей массой 2,1 г, во второй серии был взят один фрагмент прессованного торфа размером 5,5×2,5×1,5 см и массой 2,1 г, объем раствора 400 мл, температура раствора 20 °С. Время установления состояния равновесия в обеих сериях составило приблизительно 20 мин.

Опыты на сорбенте «Новосорб» проводилась в объеме модельного раствора 400 мл, масса сорбента 3 г, фракция ≥ 1 мм, температура раствора 20 °С. Время установления равновесия в системе раствор – сорбент составило приблизительно 20 мин.

Изотермы сорбции

Методика. В 6 колб помещали навески сорбента массой m и заливали в каждую по 100 мл раствора с определенной концентрацией нефтепродуктов $C_{исх}$. Выдерживали при перемешивании в течение времени, за которое устанавливается равновесие (исходя из результатов исследования кинетики сорбции). Отбирали пробы на анализ нефтепродуктов. Анализ проб проводить на приборе «Флюорат – 02-3М». Равновесная концентрация в сорбенте определялась по формуле:

$$a = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m},$$

где: $C_{исх}$ – исходная концентрация нефтепродуктов в растворе, мг/л;

C_p – концентрация нефтепродуктов по истечении равновесного времени, мг/л;

V – объем раствора, заливаемого в сорбент, л;
 m – масса навески сорбента, г.

Изотерма сорбции на полиуретане представлена на *рис. 2*, на «ЭФТ» – на *рис. 3*, на «Новосорбе» – на *рис. 4*.

Из полученных данных по кинетике и равновесию на 3 выбранных сорбентах можно сделать следующие выводы.

Пенополиуретан. 1. Изотерма сорбции на пенополиуретане в исследованном диапазоне концентраций имеет вогнутый характер, причем максимальный коэффициент распределения достигается при максимальной концентрации $C_p = 21,2$ мг/л. Равновесная величина при этой концентрации $a = 70$ мг/г. Вогнутый характер изотермы означает, что в начале процесса сорбции происходит так называемая «зарядка» фильтра, когда необходимо накопление монослоя нефтепродукта на поверхности сорбента. После накопления первоначального слоя происходит аутогезия, или «самослипание», то есть способность поглощать загрязняющие вещества за счет прочной адгезии на поверхности одного и того же вещества. В области аутогезии коэффициент распределения становится равным 3300, то есть весьма значительным.

2. Область «зарядки» наблюдается при $C_p < 14$ мг/л нефтепродукта. При больших концентрациях происходит резкое увеличение коэффициента распределения. В области аутогезии коэффициент распределения достигает величины 3300, то есть становится весьма значительным.

Особенность динамики сорбции при вогнутой изотерме заключается в наличии стадии «зарядки», когда коэффициент распределения Γ мал и отмечаются значительные проскоки на этой стадии. По данным экспериментов по измерению изотермы на стадии

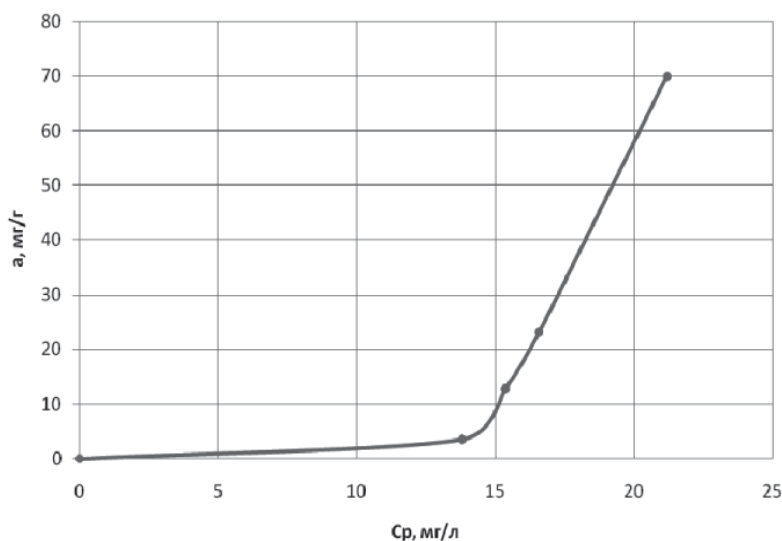


Рис. 2. Изотерма сорбции нефтепродуктов на пенополиуретане.

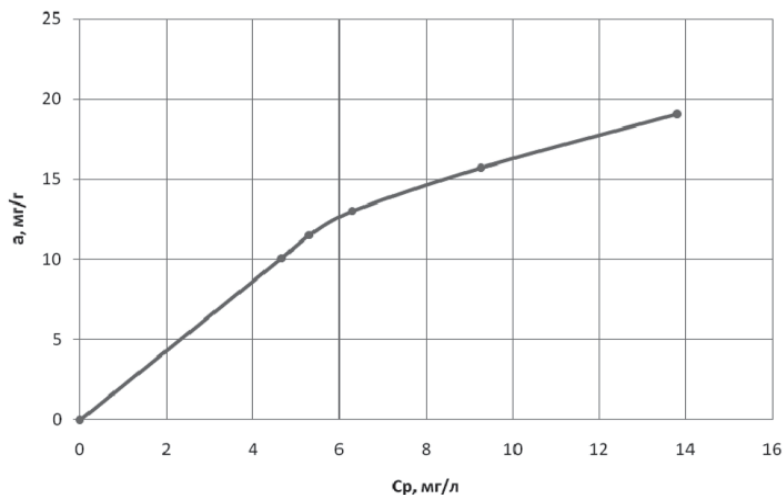


Рис. 3. Изотерма сорбции нефтепродуктов на сорбенте «ЭФТ».

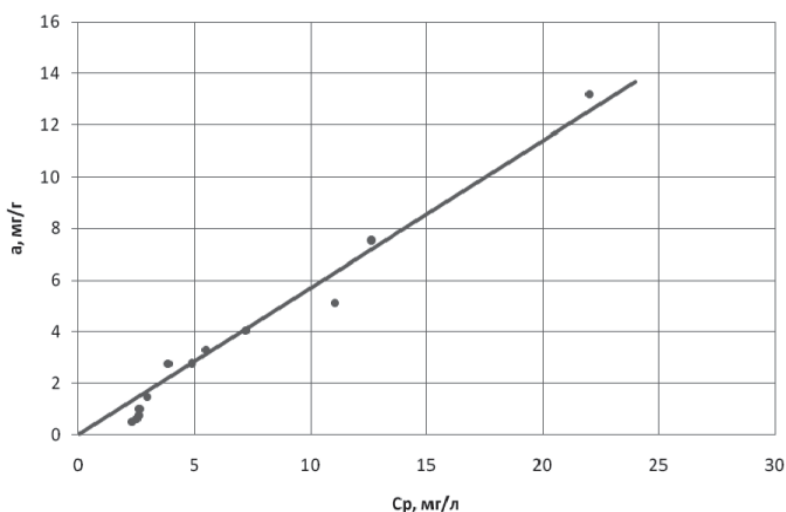


Рис. 4. Изотерма сорбции нефтепродуктов на «Новосорб».

«зарядки» величина $\Gamma = 260$. Однако затем, при переходе к стадии аутогезии, происходит значительное увеличение коэффициента распределения до 3300 и выходная концентрация резко снижается.

3. Из кривых кинетики следует отметить, что снижение концентрации нефтепродуктов в объеме раствора происходит до времени $t_p = 40$ мин, что больше, чем для двух других сорбентов (торфа и «Новосорб»), для которых $t_p = 20$ мин.

Таким образом, сорбент пенополиуретан характеризуется наличием стадии «зарядки», которая проходит, пока концентрация в фазе сорбента не достигнет величины порядка 7 мг/г. При этом возможны значительные проскоки нефтепродукта. На следующей стадии аутогезии происходит резкое увеличение коэффициента распределения Γ с 260 до 3300, что приводит к снижению проскоковой концентрации. Кинетика сорбции на пенополиуретане хуже, чем на остальных двух исследованных сорбентах.

Торфоплит 1. Изотерма сорбции на торфоплите в исследованном диапазоне концентраций имеет выпуклый характер, причем она весьма близка к линейной. Если аппроксимировать изотерму линейной, то коэффициент распределения Γ равен 1380. Это в 2,5 раза меньше, чем Γ для пенополиуретана на стадии аутогезии.

2. Кинетика сорбции для «ЭФТ» значительно лучше, чем для пенополиуретана.

Сделаем сравнительную оценку величин кинетического коэффициента для двух сорбентов – пенополиуретана и ЭФТ, исходя из внешнедиффузионной модели сорбции. Для объема раствора V и массы сорбента m условие материального баланса сорбируемого вещества имеет вид:

$$VC + ma = VC_0, \quad (1)$$

где C – концентрация в растворе в момент времени t , a – концентрация в фазе сорбента в момент времени t , C_0 – концентрация в растворе в начальный момент времени $t = 0$. Уравнение кинетики сорбции запишем для случая больших коэффициентов распределения Γ , когда можно пренебречь влиянием сорбционного торможения в сорбенте (это эквивалентно случаю прямоугольной изотермы):

$$\frac{da}{dt} = \beta C, \text{ если } a < a_0 \quad (2)$$

где a_0 – емкость сорбента.

Вместе с уравнением баланса (1) получим систему, из которой, исключая a , получим обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$-\frac{V}{m} \frac{dC}{dt} = \beta C, \text{ если } a < a_0, \quad (3)$$

решение которого при условии $C(0) = C_0$ имеет вид:

$$C = C_0 \exp(-\beta mt/V), \quad (4)$$

которое представим в виде:

$$\ln(C/C_0) = -\beta mt/V. \quad (5)$$

Используя это уравнение, из кинетических кривых (рис. 1) можно рассчитать коэффициент внешней диффузии β . Учитывая соотношение времен установления равновесия (40 мин для пенополиуретана и 20 мин для «ЭФТ»), получим:

$$\beta_{пп}/\beta_t = 40/20 = 2,$$

т.е. величина кинетического коэффициента для пенополиуретана $\beta_{пп}$ в два раза меньше β_t для «ЭФТ».

Воспользуемся данными кинетических опытов для расчета $\beta_{пп}$ и β_t . Для времени сорбции 20 мин $C = 2,6$ мг/л при $C_0 = 36,6$. Из формулы (5) при $V = 400$ мл и $m = 2,1$ г получим:

$$\beta_t = 0,41 \text{ с}^{-1}.$$

Эта величина определялась для $m = 2,1$ г, поэтому для перерасчета на 0,8 г сорбента пенополиуретана мы примем величину $0,41 \times 0,8 / 2,1 = 0,16$.

Поскольку $\beta_{пп} / \beta_t = 2$, то $\beta_{пп} = 0,08 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, сорбент «ЭФТ» обладает емкостью в 2,5 раза меньше, чем пенополиуретан, но в два раза лучшей кинетикой сорбции.

Сорбент «Новосорб». 1. Изотерма сорбции близка к линейной, причем коэффициент распределения, равный отношению равновесных концентраций в сорбенте (измеренный в мг/г) к равновесной концентрации в растворе (измеренный в г/мл, что эквивалентно отношению г/г), равен 560.

2. Кинетика сорбции, как следует из кинетических кривых, аналогична кинетике на «ЭФТ», т.е. примерно в два раза лучше, чем на пенополиуретане.

Таким образом, сорбент «Новосорб» обладает самой малой емкостью из трех изученных сорбентов, однако обладает хорошей кинетикой сорбции, поэтому может быть использован как «финишный» сорбент в многослойном фильтре.

Математическая модель процесса двухслойного фильтра

Для выбранной системы – поверхностный сток с дорожных покрытий – лимитирующими загрязняющими веществами являются взвешенные вещества и нефтепродукты. Взвеси, в основном, снимаются предпочисткой перед поступлением на сорбционный



фильтр. Поэтому лимитирующим компонентом являются нефтепродукты.

Проведенные лабораторные исследования показали, что наиболее технологически целесообразным расположением слоев является следующий порядок: в качестве I слоя – полимерный материал пенополиуретана, обладающий самой высокой емкостью из исследованных сорбентов, в качестве II слоя – «ЭФТ», не обладающие высокой емкостью, но имеющие более высокие кинетические свойства. В качестве страховочного («финишного») сорбента следует использовать сорбент марки «Новосорб».

Рассмотрим для выявления особенностей двухслойных фильтров предельный случай – динамику при прямоугольной изотерме и лимитирующей стадии кинетики – внешней диффузии. Модель динамики сорбции при прямоугольной изотерме имеет вид:

$$v \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \begin{cases} \beta C, & \text{если } a < a_0 \\ 0, & \text{если } a = a_0 \end{cases} \quad (7)$$

Здесь (6) – уравнение баланса в слое сорбента, (7) – уравнение внешнедиффузионной кинетики.

Введены следующие переменные: $C(x, t)$ – концентрация сорбируемого компонента в растворе, $a(x, t)$ – концентрация сорбируемого компонента в сорбенте (неподвижной фазе), x – координата вдоль слоя сорбента, $x = 0$ – входное сечение, t – время ($t = 0$ – начало процесса сорбции), β – внешнедиффузионный кинетический коэффициент, C_0 – концентрация сорбируемого компонента в исходном растворе, a_0 – емкость сорбента (в расчете на единицу объема слоя сорбента). Концентрации C и a зависят от координаты вдоль слоя сорбента x ($x = 0$ – входное сечение) и времени t ($t = 0$ – начало сорбции).

Прямоугольный характер изотермы проявляется в том, что поглощение вещества сорбентом происходит с постоянной скоростью до тех пор, пока не будет исчерпана емкость a_0 .

Решение этой системы выполняем при следующих условиях:

$$C(0, t) = C_0 \quad (8)$$

$$C(x, 0) = a(x, 0) = 0. \quad (9)$$

Первое условие означает, что во входное сечение слоя сорбента поступает раствор, содержащий загрязняющий компонент

с постоянной концентрацией C_0 , а второе условие – сорбент свободен от загрязняющего компонента в начальный момент времени. Решение сформулированной краевой задачи известно и имеет вид [3]:

$$\text{при } t < a_0/(\beta C_0) \quad C = C_0 \exp(-\beta x/v), \\ a = \beta t C_0 \exp(-\beta x/v) \quad (10)$$

$$\text{при } a_0/(\beta C_0) < t < a_0/(\beta C_0) + x a_0/(v C_0) \\ C = a C_0/a_0 = C_0 \exp(-\beta x/v + \beta t C_0/a_0 - 1) \quad (11)$$

$$\text{при } t \geq a_0/(\beta C_0) + x a_0/(v C_0) \\ C = C_0, \quad a = a_0 \quad (12)$$

Можно записать это решение в более простой форме, перейдя к безразмерным переменным:

$$u = \frac{C}{C_0}, \quad q = \frac{a}{a_0}, \quad X = \frac{\beta x}{v}, \quad T = \frac{a C_0}{a_0} t \quad (13)$$

Здесь u и q – безразмерные концентрации в растворе и сорбенте, X и T – безразмерные координата вдоль слоя и время. Тогда решение (5)-(7) примет вид:

$$u(X, T) = \exp(-X), \quad q(X, T) = T \exp(-X)$$

$$\text{при } 0 \leq T \leq 1$$

$$u(X, T) = q(X, T) = \exp(-X + T - 1)$$

$$\text{при } 1 \leq T < 1 + X$$

$$u(X, T) = q(X, T) = 1 \quad \text{при } T \geq 1 + X \quad (14)$$

Рассмотрим двухслойный фильтр. Первый слой состоит из сорбента с емкостью a_{01} , кинетическим коэффициентом β_1 и толщиной слоя l_1 . Второй слой состоит из сорбента емкостью a_{02} , кинетическим коэффициентом β_2 и толщиной слоя l_2 , причем $l_1 + l_2 = l$ – фиксированная толщина двух слоев.

При рассмотрении экспериментальных данных выше отмечалось, что первый сорбент (пенополиуретан) обладает на стадии аутосорбции самой высокой емкостью, однако его кинетика примерно в два раза хуже, чем у второго сорбента (торфоплиты «ЭФТ»).

Найдем ответ на вопрос: является ли двухслойный сорбент более эффективным, чем однослойный? Рассмотрим случай заполнения слоя толщиной l первым сорбентом. Поскольку по технологическим условиям слои малые, то возможна ситуация, когда уровень проскока может не отвечать требованиям глубины очистки – вследствие плохой кинетики (малости коэффициента β_1) выходная концентрация, в соответствии с (10) равная

$$C = C_0 \exp(-\beta_1 l/v),$$

Ключевые слова:

многослойный
фильтр,
сорбция,
очистка
поверхностного
стока,
нефтепродукты

может оказаться больше нормативно требуемой, которую обозначим через $C_{\text{пр}}$. Для упрощения записи требуемый уровень проскока $C_{\text{пр}}/C_0$ обозначим

$$\varepsilon = C_{\text{пр}}/C_0$$

Следовательно, в случае однослойного фильтра из пенополиуретана возможно возникновение ситуации

$$\exp(-\beta_1 l/v) > \varepsilon.$$

Если фильтр целиком заполнен II сорбентом, то поскольку $\beta_2 > \beta_1$, то условие проскока может быть выполнено, так как $\exp(-\beta_1 l/v) > \exp(-\beta_2 l/v)$.

Используем приведенные выше данные для коэффициентов: $\beta_1 = 0,08 \text{ с}^{-1}$, $\beta_2 = 0,16 \text{ с}^{-1}$.

Если слой толщиной $l = 6 \text{ см}$, ($l_1 = l_2 = 3 \text{ см}$) будет состоять только из пенополиуретана, а скорость равна $0,1 \text{ см/с}$, то уровень проскока будет равен

$$\exp(-4,8) = 0,0074$$

Если слой толщиной 6 см будет состоять только из торфоплита, а скорость равна $0,1 \text{ см/с}$, уровень проскока будет равен

$$\exp(-9,6) = 0,000054,$$

т.е. уровень проскока уменьшится в 137 раз. Однако следует учесть, что емкость «ЭФТ» значительно меньше емкости пенополиуретана. Поэтому, используя решение (14), сравним времена защитного действия для двух вариантов:

1. когда фильтр состоит только из одного второго сорбента (торфоплита) толщиной

$$l = l_1 + l_2,$$

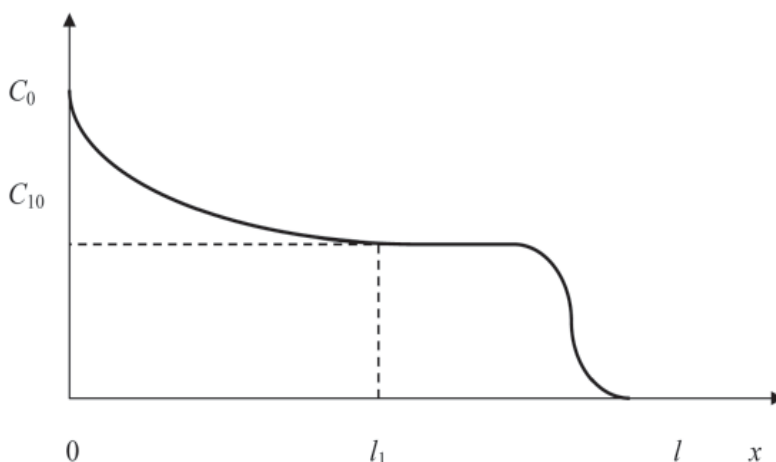


Рис. 5. Распределение концентрации $C(x, t)$ по слою для двухступенчатого фильтра.

2. когда фильтр состоит из слоя l_1 сорбента из пенополиуретана и слоя l_2 из «ЭФТ».

Для уровня проскока ε время защитного действия t_3^I для первого варианта в соответствии с решением (11) будет равно

$$t_3^I = \frac{a_{02}}{\beta_2 C_0} (1 + \ln \varepsilon) + \frac{a_{02} l}{C_0 v} \quad (16)$$

Для второго варианта на входе во второй слой поддерживается постоянная концентрация C_{10} , даваемая формулой

$$C_{10} = C_0 \exp(-\beta_1 l_1 / v) \quad (17)$$

На рис. 5 представлено распределение по слою сорбента концентраций по двум слоям фильтра.

Время защитного действия во втором случае будет даваться формулой

$$t_3^{II} = \frac{a_{02}}{\beta_2 C_{10}} (1 + \ln \frac{C_{np}}{C_{10}}) + \frac{a_{02} (l - l_1)}{C_{10} v} \quad (18)$$

Входная концентрация во второй слой определяется формулой (17).

При каком соотношении совокупности сорбционных параметров кратность изменения времен защитного действия $\tau = t_3^{II} / t_3^I$, будет больше единицы

Используя выражение (17) для C_{10} , а также полученные формулы (16) и (18), после несложных преобразований получим выражение

$$\tau = \exp X_1 \frac{1 + \ln \varepsilon + \frac{\beta_1 l_1}{v} + \frac{\beta_2 l_2}{v}}{1 + \ln \varepsilon + \frac{\beta_2 l}{v}} \quad (19)$$

Поскольку длины слоев l_1 и l_2 выбираются из условия обеспечения проскока ε , то должно выполняться условие

$$\varepsilon = \exp(-\frac{\beta_1 l_1}{v} - \frac{\beta_2 l_2}{v}) \quad (20)$$

Заменяя в формуле (19) ε по этой формуле, получим

$$\tau = \exp X_1 \frac{1}{1 + X_1 (\frac{\beta_2}{\beta_1} - 1)} \quad (21)$$

При наших условиях, т.е. при общей толщине слоя 6 см и, соответственно, при длине первого слоя (3 см), получим $X_1 = 2,4$. Поскольку $\beta_2 / \beta_1 = 2$, то по формуле (21) величина $\tau = 3,41$. Если общая толщина слоя 12 см, а толщин $l_1 = l_2 = 3$ см, то $X_1 = 4,8$ и

кратность увеличения времени защитного действия $\tau = 20,1$.

Итак, если выберем сорбенты, у которых параметры будут следующими:

$$\beta_2 = 2\beta_1, l_2 = l_1 = 3 \text{ см}, v = 0,1 \text{ см/с}$$

то выходная концентрация будет равна

$$\varepsilon = \exp(-\frac{\beta_1 l_1}{v} - \frac{\beta_2 l_2}{v}) = \exp(-7,2) = 0,00063$$

по сравнению с вариантом, когда весь слой l_1 заполнен первым сорбентом, и величина проскока $\varepsilon = \exp(-4,8) = 0,0074$. Кратность увеличения времени защитного действия по сравнению с однослойным вариантом, когда весь слой заполнен вторым сорбентом

$$\tau = 3,41.$$

Экспериментальные исследования и анализ построенных моделей позволили сделать следующие практические выводы.

- ◆ Для участков дорог с малым превышением полотна над рельефом целесообразно применять самотечные методы очистки дорожных ливневых и талых стоков с использованием дешевых и доступных сорбентов с целью предотвращения загрязнения окружающей среды нефтепродуктами и взвешьями.

- ◆ Равновесие в системе раствор – сорбент устанавливается для «Новосорба» в течение 20 мин, пенополиуретана – 40 мин и торфоплит «ЭФТ» – 20 мин. Это свидетельствует о том, что сорбент из «ЭФТ» обладает более высокими кинетическими свойствами, чем два других сорбента.

- ◆ Наибольшей сорбционной ёмкостью в изученном диапазоне концентраций обладает пенополиуретан, однако он имеет худшую кинетику, чем «ЭФТ».

- ◆ Использование двухслойного фильтра с первым слоем из пенополиуретана и вторым слоем из «ЭФТ» является более эффективным, чем использование одного сорбента. Двухслойный фильтр обеспечивает более высокое время защитного действия при заданных требованиях к глубине очистки.

- ◆ При очистке реальных талых стоков на трехслойном сорбционном фильтре обеспечивается снижение концентрации нефтепродуктов в 44 раза, а также удаление взвешенных веществ и понижение рН.

Реализация технологии многослойного фильтрации в реальных условиях

Основываясь на полученных рекомендациях, был разработан и реализован проект локальных очистных сооружений для одного из участков автодороги М-18 общего пользования федерального значения «Кола» Санкт-

Таблица 2

Расчетные параметры дождевого и талого стока с дорожного полотна

Площадь водосбора, га	Расчетное годовое количество дождевых вод, м ³	Расчетное годовое количество талых вод, м ³	Расчетный расход дождевых вод, л/с	Расчетный расход талых вод, л/с
1,2	3254,4	907,2	3,9	7,2

Таблица 3

Ожидаемый уровень загрязнения дождевого и талого стока и требуемые параметры очищенного стока

Загрязняющее вещество	Расчетный дождевой сток, мг/л	Расчетный талый сок, мг/л	Требуемый уровень очищенного дождевого стока, мг/л	Требуемый уровень очищенного талого стока, мг/л
Взвешенные вещества	780,0	1620,0	3,0	3,0
Нефтепродукты	14,4	15,6	0,05	0,05

Петербург – Петрозаводск – Мурманск – Печенга – Борисоглебский (граница с Норвегией). С водосборной поверхности дорожного полотна длиной 1200 м и шириной 10 м, общей площадью 1,2 га предусмотрен отвод дождевых и талых стоков и их очистка.

В табл. 2 представлены расчетные параметры стока с дорожного полотна:

В табл. 3 представлен ожидаемый уровень загрязнения дождевого и талого стока и требуемые параметры очищенного стока, соответствующие ПДК_{хоз-быт}:

Расчет количества задержанных за сезон загрязнений. С учетом данных табл. 2 и 3 рассчитано годовое количество задержанных взвешенных веществ:

- ◆ дождевой сток – $3254,4 \text{ м}^3 \times (780,0 - 3,0) \text{ мг/л} = 2513,6 \text{ кг}$;
- ◆ талый сток – $907,2 \text{ м}^3 \times (1620,0 - 3,0) \text{ мг/л} = 185,63 \text{ кг}$;
- ◆ всего – 2699,23 кг.

С учетом данных табл. 2 и 3 рассчитано годовое количество задержанных нефтепродуктов:

- ◆ дождевой сток – $3254,4 \text{ м}^3 \times (14,40 - 0,05) \text{ мг/л} = 46,47 \text{ кг}$;
- ◆ талый сток – $907,2 \text{ м}^3 \times (15,6 - 0,05) \text{ мг/л} = 14,05 \text{ кг}$;
- ◆ всего – 60,52 кг.

Для обеспечения нормальных условий работы сорбционного фильтра предусмотрены сооружения предочистки – решетка-песколовка и намывной фильтр.

Из опыта эксплуатации локальных очистных сооружений дождевых и талых вод в условиях Карелии (на загородных и городских АЗС) оценена эффективность песколовки горизонтального типа – 45-60 %, в среднем 50 %.

Аналогично оценен эффект задержания нефтепродуктов в песколовке – 25 %.

После песколовки стоки поступают на намывной и далее на сорбционный фильтр. Габариты намывного фильтра в плане соответствуют габаритам сорбционного фильтра и составляют $1,1 \times 2,1 = 2,31 \text{ м}^2$. Работа фильтра в режиме намывного обеспечивается за счет укладки по поверхности сорбента пленки из нетканого пористого материала.

На пленке задерживаются взвешенные вещества, прошедшие песколовку. Пленка «работает» как экран и обеспечивает съем до 50 % взвешенных веществ и до 30 % нефтепродуктов.

Остаточные концентрации нефтепродуктов после песколовки ($\Xi = 25 \%$) и пленки из нетканого пористого материала ($\Xi = 30 \%$) составят:

- ◆ от дождевого стока – 7,56 мг/л ($14,40 \text{ мг/л} \times 0,75 \times 0,7$);
- ◆ от талого стока – 8,19 мг/л ($15,6 \text{ мг/л} \times 0,75 \times 0,7$).



Таблица 4

Технологические характеристики сорбционных материалов

Показатели	«ППРТН»	«ЭФТ»	«Новосорб»
Скорость фильтрации, м/ч	до 25,0	до 5,0	до 4,0
Объемный вес, г/см ³	0,05	0,25	0,12
Потери напора за ф/цикл, см	0,003 м на 1 см фильтр. слоя	0,002 м на 1 см фильтр. слоя	0,002 м на 1 см фильтр. слоя
Грязеемкость по нефтепродуктам, кг/кг	33,0	13,8	5,6
Концентрация в очищенной воде:			
нефтепродукты	до 10,0	0,3	0,05
взвешенные вещества	до 10,0	10,0	3,0

Таблица 5

Сорбционная емкость материалов многослойного сорбционного фильтра по нефтепродуктам

№№	Показатели	«ППРТ»	«ЭФТ»	«Новосорб»	Итого
1	Удельная сорбционная емкость, кг/кг	33,0	13,8	5,6	
2	Объем сорбента, м ³	0,185	0,462	0,347	0,994
3	Объемный вес, кг/м ³	0,050	0,250	0,120	
4	Вес сорбента, кг	0,010	0,116	0,042	
5	Сорбционная емкость в объеме фильтра, кг	0,33	1,60	0,235	2,165

Годовое количество нефтепродуктов, поступающих на сорбционные фильтры, составит (с учетом работы песколовки и намывных фильтров):

- ◆ дождевой сток – $3254,4 \text{ м}^3 \times (7,56 - 0,05) \text{ мг/л} = 24,44 \text{ кг}$;
- ◆ талый сток – $907,2 \text{ м}^3 \times (8,19 - 0,05) \text{ мг/л} = 7,38 \text{ кг}$;
- ◆ всего – 31,82 кг.

Сорбционный многослойный фильтр. В качестве загрузки многослойного сорбционного фильтра были использованы исследованные выше материалы:

- ◆ полимерный материал пенополиуретан «ППРТ»;
- ◆ органический материал торфофлиты «ЭФТ»;
- ◆ минеральный сорбент «Новосорб».

Между слоем сорбента из торфофлит и слоем сорбента «Новосорб» укладывается дополнительный слой пенополиуретана толщиной 10 мм в целях предотвращения загрязнения последнего мелкими частичками торфа. Такой же толщины пенополиуретановый ковер служит в качестве дренажа. Технологические параметры сорбентов представлены в *табл. 4*.

Требуется задержать за год 31,82 кг нефтепродуктов (с учетом эффекта задержания на песколовке и намывном фильтре). Макси-

мально допустимая высота придорожных ЛОС – 0,5 м (по топографическим ограничениям), рассчитанная скорость фильтрации равна 3,8 м/ч.

Для удобства изготовления, транспортировки, монтажа и сервисного обслуживания принимаются следующие размеры сорбционного фильтра:

$$1,1 \text{ м} \times 2,1 \text{ м} = 2,31 \text{ м}^2.$$

По конструктивным соображениям и условиям поставки сорбционных материалов толщина слоев принимается равной:

- ◆ пенополиуретан «ППРТ» – 8 (6+2) см;
- ◆ торфофлиты «ЭФТ» – 20 см;
- ◆ «Новосорб» – 15 см.

В этом случае объем каждого из слоев сорбентов будет равен:

- ◆ пенополиуретан «ППРТ» – $2,31 \text{ м}^2 \times 0,08 \text{ м} = 0,185 \text{ м}^3$;
- ◆ торфофлиты «ЭФТ» – $2,31 \text{ м}^2 \times 0,2 \text{ м} = 0,462 \text{ м}^3$;
- ◆ «Новосорб» – $2,31 \text{ м}^2 \times 0,15 \text{ м} = 0,360 \text{ м}^3$.

Сорбционные емкости материалов такого объема представлены в *табл. 5*.

Исходя из представленных расчетов, для очистки за год 31,82 кг нефтепродуктов потребуется 15 перезагрузок сорбента, т.е. примерно один раз в полмесяца безснежного периода.



Увеличение межрегенерационного периода процесса сорбционной очистки до 1 месяца на придорожных ЛОС может быть достигнуто за счет увеличения в 2 раза числа секций сорбционных фильтров.

Заключение

Разработан самотечный метод очистки дорожных ливневых и талых стоков с использованием дешевых и доступных сорбентов на многослойных фильтрах с тонкими слоями.

Исследованы равновесие и кинетика сорбции растворенных в воде нефтепродуктов для выбранных сорбентов пенополиуретан, торфоплиты «ЭФТ» и «Новосорб». Рассчитаны кинетические коэффициенты и емкости сорбентов. Наибольшей сорбционной ёмкостью в изученном диапазоне концентраций обладает пенополиуретан, однако он имеет меньшую емкость, чем торфоплит. Сорбент «Новосорб» обладает меньшей из всех сорбентов емкостью (на единицу массы) и самым высоким значением кинетического коэффициента.

Разработан и обоснован порядок расположения сорбентов в следующем порядке по потоку: пенополиуретан, торфоплиты «ЭФТ» и «Новосорб».

Разработана математическая модель многослойного фильтра, апробированная в лабораторных условиях. Теоретически обосновано, что многослойный фильтр в условиях малых толщин в несколько раз эффективнее однослойного.

Разработан и реализован проект локальных очистных сооружений для одного из участков автодороги М-18 «Кола» с использованием многослойного самотечного фильтра небольшой толщины. Разработан регламент обслуживания.

Авторы выражают благодарность И.В. Хафизовой – студентке ГБОУ ВПО Московской области Международного университета природы, общества и человека «Дубна» за помощь в экспериментальной работе

Литература

1. СНиП 2.05.02-85 Автомобильные дороги.
2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. М.: Высшая школа, 2002. Кн. 1, 351 с.
3. Веницианов Е.В. Динамика сорбции из жидких сред / Е.В. Веницианов, Р.Н. Рубинштейн. М.: Наука. 1983. 240 с.

E.V. Venitsianov, E.O. Grafova, R.I. Ayukaev, T.A. Chudnova

USING MULTI-LAYER SORPTION FILTERS FOR CONTAMINATION PREVENTION OF HIGHWAY WATER CONSERVATION ZONES

Developed gravity-flowing method for cleaning of highway storm and snowmelt runoffs is based on inexpensive and available sorbents applied on multi-layer filters containing roamed polyurethane, peat slab and «Novosorb» slices. Characteristics of water-dissolved oil-products sorption were studied. Materials are in increasing capacity: roamed polyurethane, peat slab, «Novosorb». The sorption kinetics order of materials is reverse. Used sorbent sequence (roamed polyurethane, peat slab and «Novosorb») was proved. Modeling analysis showed that multi-layer filter is more effective (several times) than one-layer. Water treatment scheme using multi-layer sorption filter of shallow thickness was developed and realized for highway fragment M-18 «Kola».

Key words: multi-layer filter, sorption, cleaning of surface runoff, oil-products

БИОИНДИКАЦИЯ

процесса очистки металлсодержащих СТОЧНЫХ ВОД С АНАЛИЗОМ РАЗВИТИЯ микробных сообществ биофильтра

Рассмотрено влияние компонентов промышленных сточных вод завода грузовых автомобилей Daimler AG на микробиоценоз биофильтров очистных сооружений данного предприятия по результатам физико-химического анализа состава сточных вод, а также по данным исследования образцов биопленки с использованием методов светопольной микроскопии и флуоресцентной *in situ* гибридизации (FISH).

Введение

Оценка качества среды и антропогенных изменений в водных экосистемах может производиться как по их физико-химическим характеристикам, так и с применением методов биологического контроля. Оба подхода имеют свои преимущества и недостатки.

Анализ физико-химических характеристик среды предоставляет непосредственные сведения о составе среды; при этом в ней регистрируются конкретные количественные изменения. Однако охарактеризовать токсичность среды в этом случае оказывается недостаточным, т.к. главный критерий – реакция на нее биоты остается неучтенным.

Преимущество использования методов биологического контроля среды – биотестирования и биоиндикации заключается в их большей надежности и объективности. Состояние биоты определяется токсичностью и составом среды и отчетливо иллюстрирует негативное воздействие любого происхождения, независимо от учета и степени изученности параметров среды. Но, адекватно отражая степень негативного воздействия среды в целом, биоиндикация не объясняет, какими именно факторами оно создается. Поэтому наиболее эффективным оказывается сочетание обоих подходов [1].

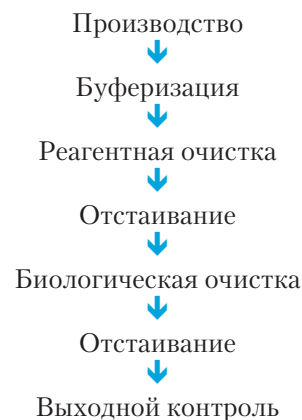
А.А. Халилова*, инженер, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

А.С. Сироткин, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной биотехнологии, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Цель исследования – изучение влияния компонентов промышленных сточных вод (СВ) завода грузовых автомобилей Daimler AG на микробиоценоз биофильтров очистных сооружений данного предприятия по результатам физико-химического анализа состава СВ и образцов биопленки с использованием методов светопольной микроскопии и флуоресцентной *in situ* гибридизации (FISH).

Материалы и методы исследования

На очистных сооружениях завода Daimler AG – Woerth (Германия) применяется следующая схема очистки сточных вод:



Для биологической очистки применяются два последовательно функционирующих капельных биофильтра высотой 8 м каждый и высотой загрузочного материала 6 м. Производительность биофильтра составляет 165 м³/сут. В качестве носителя для биопленки используются вулканические камни (рис. 1).

* Адрес для корреспонденции: albina.khalilova@gmail.com

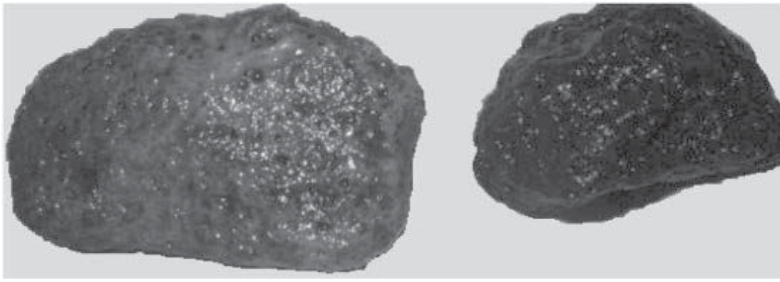


Рис. 1. Загрузочный материал биофильтров – вулканические камни.

Для определения состояния микробиоценоза биопленки при повышении концентрации органических веществ, а также влияния ионов Ni^{2+} , характерных для состава исследованных СВ, был проведен модельный эксперимент с использованием лабораторного биофильтра, который имел следующие эксплуатационные характеристики: высота реактора 87 см, внутренний диаметр 5 см, общий объем 5 дм³, производительность насоса 0,3 м³/ч (рис. 2). В качестве носителя для биопленки и инокулята использовались вулканические камни, отобранные из промышленных биофильтров.

Для инокуляции лабораторного биофильтра в течение 7 сут подавалась СВ, отобранная из промышленных очистных сооружений.

Для исследования процессов биоиндикации в лабораторном биофильтре использовалась промышленная СВ с искусственным внесением хлорида никеля $NiCl_2$.

Результаты и их обсуждение

Изучение индикаторных организмов, характерных для биоценоза биофильтров очистных сооружений, проводилось при помощи светопольной микроскопии. Выявлено присутствие таких организмов как коловратки, черви, прикрепленные инфузории, свободноплавающие инфузории и жгутиковые, циклопы, водные клещи, нитчатые бактерии.

Присутствие организмов-индикаторов в биопленке определялось как качественно, так и количественно. Для количественного учета индикаторных организмов в образцах биопленки применялась пятибалльная система [2]:

- 1 – единичное нахождение (1-2);
- 2 – мало (3-9);
- 3 – (10-15);
- 4 – много (16-25);
- 5 – в массе (>25).

В процессе экспериментального наблюдения промышленного процесса очистки СВ была выявлена зависимость числа индикаторных

организмов в образцах биопленки из двух биофильтров от изменения концентрации органических веществ в поступающей СВ (рис. 3, 4).

Из-за протекания процесса сукцессии в системе биофильтров не представлялось возможным выделить какую-либо одну группу организмов, приоритетную для биоиндикации. Тем не менее, основным биоиндикатором биопленки являлись черви как постоянные представители биоценоза.

Организмы, идентифицированные в составе биопленки, взятой из биофильтра 1, представлены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что количество организмов зависит от концентрации органических веществ в поступающей СВ. Увеличение ХПК приводит к росту общего числа индикаторов в биопленки.

В ходе исследования биоценоза биофильтра 2 были обнаружены индикаторные организмы, представленные в табл. 2.

При этом следует отметить, что биофильтр 2 характеризуется меньшим представительством групп организмов из-за истощения биопленки вследствие недостатка питательных веществ в СВ, очищенной в биофильтре 1.

Из данных рис. 5 видно, что существует диспропорция в концентрации органических веществ в СВ, поступающих на очистку в биофильтры 1 и 2. Значения ХПК СВ, поступающей в биофильтр 2 после биофильтра 1, не превышали 50 мгО₂/дм³. Также следует отметить, что эффективность очистки СВ по ХПК в биофильтре 2 составляла не более 30%. Таким образом, биоценоз второго био-

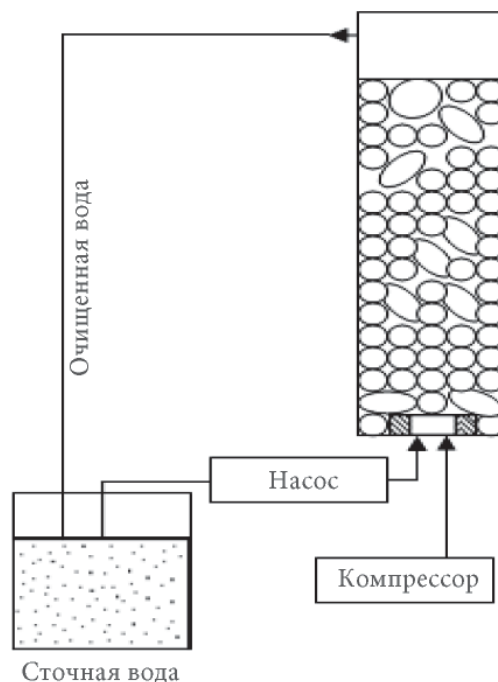
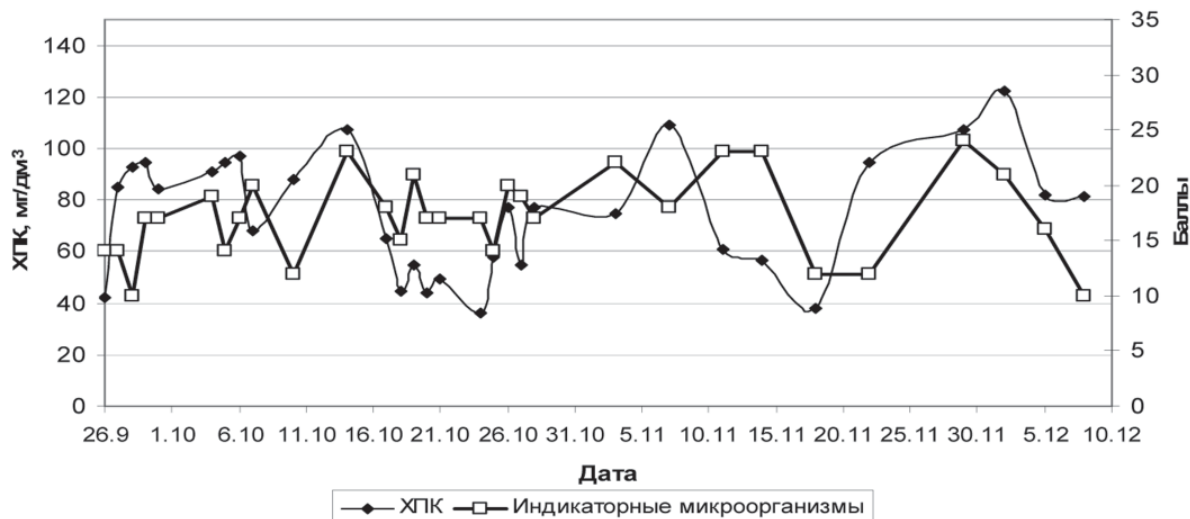


Рис. 2. Схема модельной биофильтрационной системы.



↑ **Рис. 3.** Зависимость суммарного количества индикаторных организмов от концентрации органических веществ в СВ, поступающей на биофильтр 1.

↓ **Рис. 4.** Зависимость суммарного количества индикаторных организмов от концентрации органических веществ в СВ, поступающей на биофильтр 2.



↓ **Рис. 5.** Кинетика концентрации органических веществ в процессе биофильтрации СВ.

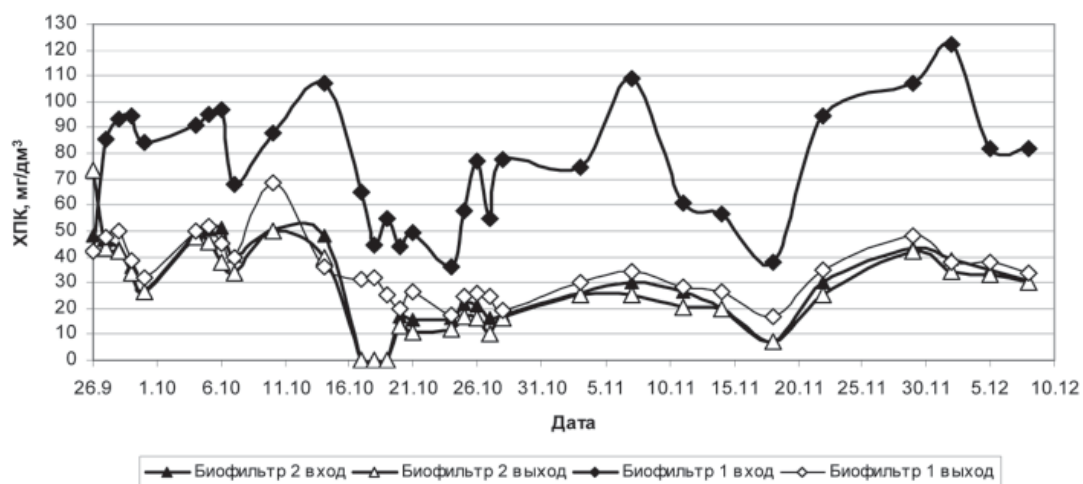


Таблица 1

Количественный и качественный состав индикаторных организмов биопленки в биофильтре 1

Дата	Индикаторные организмы, баллы							Сумма
	Свободно-плавающие	Прикрепленные	Коловратки	Черви	Амебы	Водные клещи	Циклопы	
26.9	5	2	1	5	–	1	–	14
27.9	5	5	–*	3	1	–	–	14
28.9	3	3	–	4	–	–	–	10
29.9	4	5	4	4	–	–	–	17
30.9	3	2	5	4	–	3	–	17
4.10	5	5	4	5	–	–	–	19
5.10	2	5	4	3	–	–	–	14
6.10	3	4	5	5	–	–	–	17
7.10	5	5	5	3	–	2	–	20
10.10	5	3	1	3	–	–	–	12
14.10	4	4	5	4	2	4	–	23
17.10	5	3	2	3	4	1	–	18
18.10	3	2	3	4	2	1	–	15
19.10	4	4	4	5	3	1	–	21
20.10	3	5	3	4	1	1	–	17
21.10	4	3	3	5	1	1	–	17
24.10	3	2	4	4	3	–	1	17
25.10	3	3	2	4	1	1	–	14
26.10	4	1	5	5	1	3	1	20
27.10	5	5	2	5	1	1	–	19
28.10	4	2	2	4	3	1	1	17
3.11	3	5	5	5	2	2	–	22
7.11	5	4	4	3	2	–	–	18
11.11	5	5	3	4	2	3	1	23
14.11	5	4	2	5	2	4	1	23
18.11	3	2	1	4	2	–	–	12
22.11	2	4	1	2	–	–	3	12
29.11	5	5	4	5	1	3	1	24
2.12	5	5	2	5	1	3	–	21
5.12	3	3	1	5	–	3	1	16
8.12	3	2	–	3	2	–	–	10

* – данный организм не обнаружен

фильтра в каскаде находится в условиях лимитирования по субстрату.

Флуоресцентная *in situ* гибридизация

Экспериментальные наблюдения промышленного процесса биофильтрации СВ проводились в течение более двух месяцев (рис. 3-5, табл. 1, 2). В этот период содержание аммонийного азота в поступающей воде не превышало 3 мг/дм³. Однако по данным многолетнего контроля очистных сооружений в процессе эксплуатации биофильтров возникали проблемы с повышенным содержанием неорганических соединений азота в СВ. Поэтому в ходе дальнейшего анализа в

составе биопленки с использованием метода флуоресцентной *in situ* гибридизации (FISH) идентифицировались микроорганизмы, участвующие в процессах аэробного превращения соединений азота – нитрификации (*β-proteobacterial ammonia-oxidizing bacteria*, *p. Nitrospira*, *p. Nitrobacter*), а также анаэробного превращения азота – денитрификации (*Azoarcus/Thauera cluster*). Кроме того, идентификации подвергались микроорганизмы-гетеротрофы *Zoogloea ramigera*. Метод флуоресцентной *in situ* гибридизации основан на гибридизации (связывании) специфических флуоресцентно окрашенных олигонуклеотидных зондов с комплементар-

Таблица 2

Количественный и качественный состав индикаторных организмов биопленки в биофилт্রে 2

Дата	Индикаторные организмы, баллы					
	Коло- вратки	Черви	Свободно- плавающие	Прикреп- ленные	Амебы	Сумма
26.9	—*	—	—	—	—	—
27.9	—	—	—	—	—	—
28.9	—	—	—	—	—	—
29.9	1	1	—	—	—	2
30.9	—	—	—	—	—	—
4.10	1	—	—	—	—	1
5.10	1	—	—	—	—	1
6.10	1	1	—	—	—	2
7.10	—	—	—	—	—	—
10.10	—	1	—	—	—	1
14.10	—	3	1	—	2	6
17.10	—	3	—	—	1	4
18.10	1	3	1	—	2	7
19.10	1	2	1	—	1	5
20.10	—	2	1	—	2	5
21.10	—	2	1	—	1	4
24.10	1	3	1	—	1	6
25.10	1	1	—	—	—	2
26.10	1	3	1	—	2	7
27.10	1	2	1	—	1	5
28.10	—	3	1	1	2	7
3.11	1	2	1	—	2	6
7.11	2	3	—	1	3	9
11.11	1	3	—	1	2	7
14.11	2	4	—	1	2	9
18.11	1	3	1	1	2	8
22.11	—	1	1	—	1	3
29.11	2	2	—	1	1	6
2.12	1	4	1	3	2	11
5.12	—	3	1	1	1	6
8.12	3	3	1	—	—	7

* – данный организм не обнаружен

ными участками 16S или 23S рРНК объектов идентификации. Для идентификации нитрифицирующих и денитрифицирующих бактерий использовались генные зонды, указанные в табл. 3 [3].

Микроскопирование образцов биопленок с отдельными гибридизированными и окрашенными культурами осуществлялось с помощью микроскопа Axioskop Carl Zeiss, Jena (Germany) с применением прикладного программного обеспечения AxioVision 3.1 (Carl Zeiss Vision GmbH, Bildanalyse Systeme) для обработки полученных изображений (рис. 6, 7).

Аммонийокисляющие бактерии, идентифицированные в составе биопленки, встречаются одиночными клетками или небольшими скоплениями (рис. 6 в). Их развитие лимитировано невысоким содержанием аммонийного азота в поступающей СВ. В виде отдельных клеток обнаруживались микроорганизмы–гетеротрофы, в том числе денитрификаторы (рис. 6 а, б).

Полученные данные свидетельствуют о преимущественном развитии в составе микробного консорциума гетеротрофов – денитрификаторов *Zoogloea ramigera*, а также нитритокисляющих микроорганизмов р. *Nitrobacter* (рис. 7). Развитие последних позволяет охарактеризовать протекание процесса нитрификации с высокой степенью глубины окисления азота.

Биоиндикация микробных сообществ в модельном биофилт্রে

Биоиндикация процесса биофилтрации СВ в модельном биофилт্রে осуществлялась систематически в течение 24 ч по показателям СВ и состоянию биопленки в ответ на содержание в поступающей СВ органических веществ, а также ионов никеля.

На первом этапе изучалось влияние концентрации органических веществ на состояние

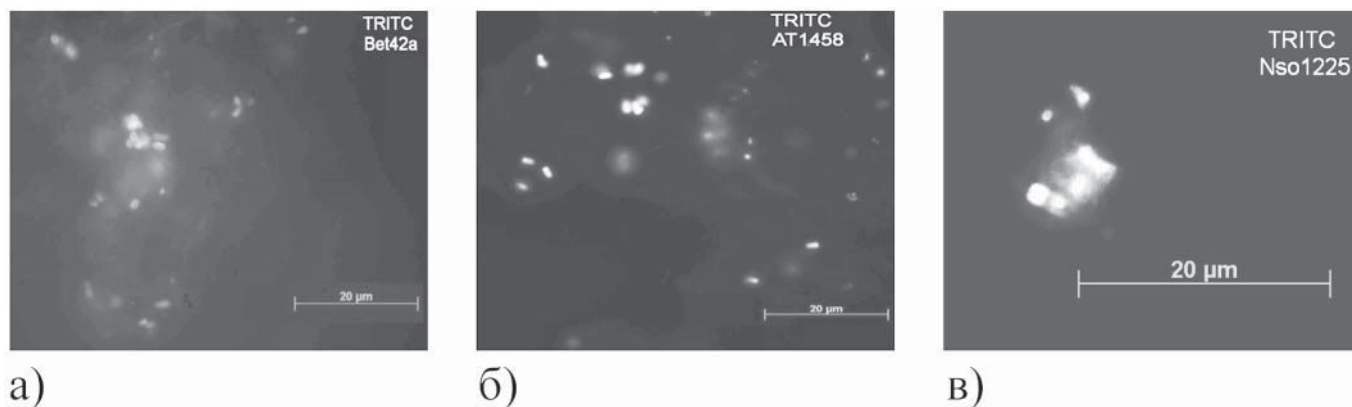


Рис. 6. Бактериальные клетки: а) β-proteobacteria; б) *Azoarcus/Thauera*; в) β-proteobacterial ammonia-oxidizing bacteria.

Таблица 3

Характеристика использованных генных зондов

Наименование зонда	Последовательность нуклеотидов (5'-3')	Определяемые микроорганизмы	Литературные источники
Bet42a	GCC TTC CCA CTT CGT TT	<i>β-proteobacteria</i>	Manz et al., 1992
Nso1225	CGC CAT TGT ATT AGC TGC TGT GA	<i>β-proteobacterial ammonia-oxidizing bacteria</i>	Mobarry et al., 1996
Ntspa685	CAC CGG GAA TTC CGC GCT CCT C	<i>Nitrospira moscoviensis, Nitrospira marina and 710-9 clone</i>	Hovanec et al., 1998
NIT3	CCT GTG CTC CAT GCT CCG	<i>Genus Nitrobacter</i>	Wagner t al., 1996
AT 1458	GAA TCT CAC CDT GGT AAG CGC	<i>Azoarcus/Thauera</i>	Rabus et al., 1999
ZRA23a	CTG CCG TAC TCT AGT TAT	<i>Zoogloea ramigera</i>	Rosello-Mora et al., 1995

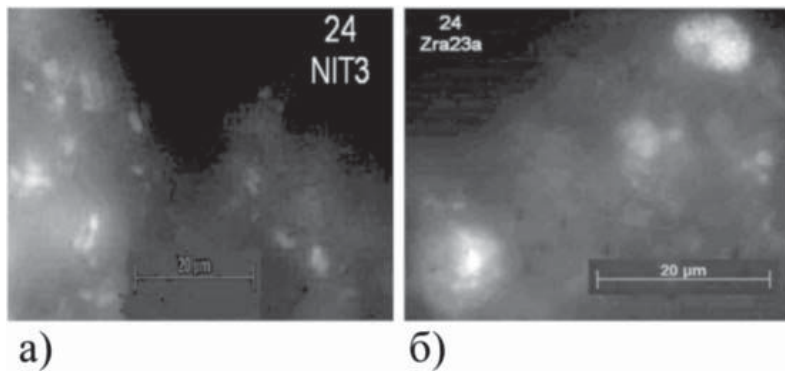
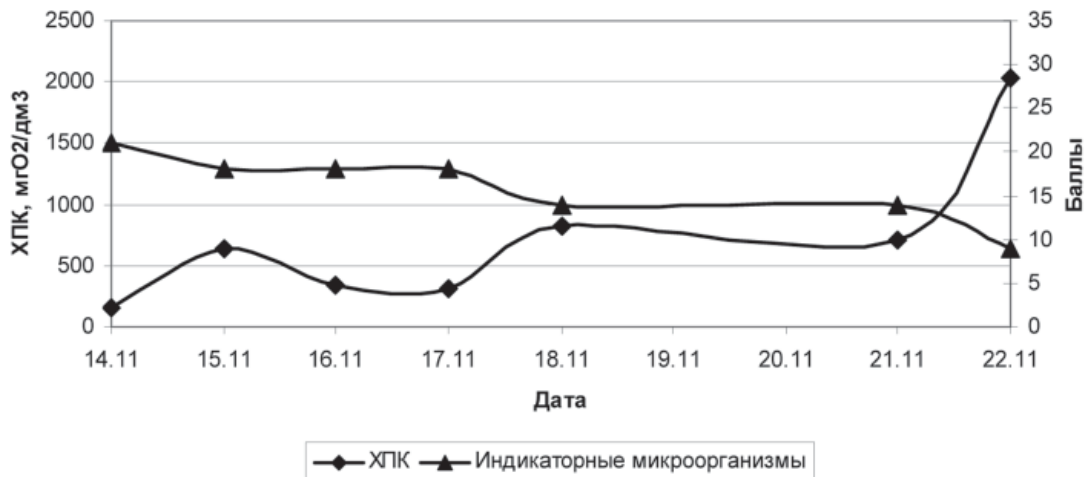


Рис. 7. Бактериальные клетки: а) Genus Nitrobacter; б) Zoogloea ramigera.

индикаторных организмов. Результаты представлены на *рис. 8* и в *табл. 4*.

Из полученных результатов следует, что наилучшее развитие микрофлоры биопленки отмечено при ХПК поступающей СВ, не превышающем 350 мгО₂/дм³. При дальнейшем повышении концентрации органических веществ наблюдалось подавление развития организмов биопленки. Однако даже

Рис. 8. Изменение суммарного количества индикаторных организмов в зависимости от концентрации органических веществ в СВ.



при концентрации ХПК свыше 2000 мгО₂/дм³ не происходило полного угнетения биоценоза.

На втором этапе лабораторных исследований изучалось состояние биоценоза биопленки при увеличении концентрации ионов Ni²⁺ в СВ, поступающей на очистку. Полученные результаты приведены на *рис. 9* и в *табл. 5*. Следует отметить, что концентрация ХПК не превышала 150 мгО₂/дм³.

Концентрация ионов Ni²⁺ в производственной СВ, поступающей на биологическую очистку, не превышала 0,5 мг/дм³. При этом из производственного опыта известно, что в течение года в ней регистрируется повышение концентрации ионов никеля.

Таким образом, биопленка, отобранная для исследований из промышленных биофильтров, получена в условиях постоянного присутствия ионов Ni²⁺ в концентрациях, не превышающих значения ПДК. Поэтому увеличение концентрации ионов металла до 1 мг/дм³ не вызывает у микробиоценоза значительного отрицательного ответа. Дальнейшее повышение концентрации токсиканта приводит к уменьшению числа и разнообразия индикаторных организмов.

Таблица 4

Количественный и качественный состав индикаторных организмов биопленки в модельном биофилт্রে при увеличении концентрации ХПК

Дата	Индикаторные организмы, баллы							Сумма
	Свободно-плавающие	Прикрепленные	Коловратки	Черви	Амебы	Водные клещи	Циклопы	
14.11	4	5	3	4	1	3	1	21
15.12	5	5	2	5	1	.*	-	18
16.12	4	5	1	5	1	2	-	18
17.12	5	3	1	4	1	3	1	18
18.12	5	2	1	4	1	1	-	14
21.12	3	3	1	4	2	-	1	14
22.12	2	1	1	3	1	1	-	9

* – данный организм не обнаружен

Таблица 5

Количественный и качественный состав индикаторных организмов биопленки, сформировавшейся в модельном биофилт্রে с добавлением ионов Ni²⁺

Дата	Индикаторные организмы, баллы						Сумма
	Свободно-плавающие	Прикрепленные	Коловратки	Черви	Амебы	Водные клещи	
1.11	5	5	3	5	1	4	23
2.12	5	5	1	5	3	2	21
5.12	3	1	1	4	2	1	12
7.12	3	1	1	4	2	2	13
8.12	3	1	1	4	.*	2	11
9.12	2	-	2	3	2	2	11

* – данный организм не обнаружен

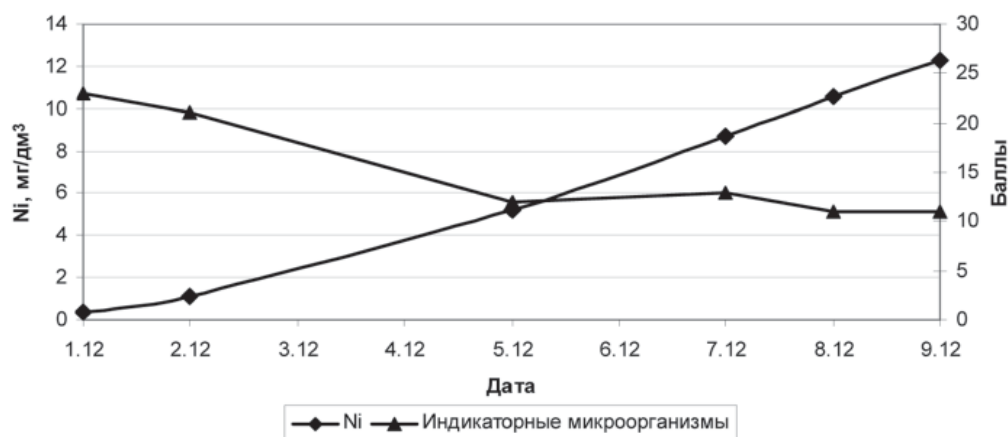
Заключение

В биопленке промышленных биофилтров были обнаружены следующие группы индикаторных организмов: коловратки, черви, прикрепленные инфузории, свободноплавающие простейшие

(инфузории и жгутиконосцы), циклопы, водные клещи, нитчатые бактерии. В дальнейшем идентифицированные организмы были использованы для оценки процесса очистки производственных СВ.

По результатам биоиндикации процесса биологической очистки производственных СВ количественно охарактеризовано лимитирование по органическим веществам организмов биопленки во втором биофилт্রে в каскаде из двух биофилтров.

Рис. 9. Изменение суммарного количества индикаторных организмов в зависимости от концентрации ионов никеля в СВ.



С использованием метода флуоресцентной *in situ* гибридизации в составе образцов биопленки из промышленных биофильтров обнаружены группы микроорганизмов, принимающие участие в процессах трансформации соединений азота: *β-proteobacteria*, *β-proteobacteria ammonia-oxidizer* (аммонийо-кисляющие нитрификаторы), *Genus Nitrobacter* (нитритокисляющие нитрификаторы), *Zoogloea ramigera*, *Azoarcus-Thauera cluster* (денитрификаторы). Тем самым подтверждено, что в плотном слое загрузки промышленных биофильтров формируются аэробные и анаэробные зоны, где развиваются соответствующие группы микроорганизмов, участвующие в разнообразных процессах конверсии загрязняющих веществ с их полным удалением из СВ.

По результатам модельного эксперимента рекомендовано проведение процесса биофильтрации с оптимальной концентрацией органических веществ в СВ по ХПК от 150 до 300 мг O₂/дм³ для условий эксперимента. Для рассмотренного предприятия выявлено, что увеличение концентрации ионов Ni²⁺ до 8 мг/дм³ не оказывает значительного негативного воздействия на адаптированную микрофлору биопленки. При этом концентрация органических веществ должна быть не менее 150 мг ХПК/дм³.

Литература

1. Шуйский В.Ф. Биоиндикация качества водной среды, состояния пресноводных экосистем и их антропогенных изменений / В.Ф. Шуйский, Т.В. Максимова, Д.С. Петров //

Ключевые слова:

микробиоценоз
биопленки,
биоиндикация,
флуоресцентная
in situ гибридизация

Сб. научн. докл. VII междунар. конф. «Экология и развитие Северо-Запада России». С-Пб.: Изд-во МАНЭБ, 2002. С. 441-451.

2. Фауна аэротенков (Атлас) / Под ред. Кутиковой Л.А. Л.: Наука, 1984. 264 с.

3. Кирилина, Т.В. Биоконверсия соединений азота и фосфора в процессе биофильтрации сточных вод и их доочистки погруженными макрофитами. Дис..... канд. техн. наук. Казань, 2011.126 с.

*Авторы выражают искреннюю благодарность профессору Йозефу Винтеру, доктору Клаудии Галлерт, а также аспиранту Монике Фельхнер-Цвирелло за организацию аналитических исследований в условиях модельного эксперимента и за консультации в осуществлении флуоресцентной *in situ* гибридизации образцов биопленки в Институте инженерной биологии и биотехнологии сточных вод Института технологий г. Карлсруэ, Германия.*

Авторы признательны доктору Бирте Бауэрндистель и инженеру Ольге Эмих за приглашение для проведения исследований, организацию рабочего места по проведению промышленных экспериментов, а также за содействие при выполнении экспериментальной работы на очистных сооружениях завода грузовых автомобилей Daimler AG – Woerth, Германия.

A.A. Khalilova, A.S. Sirotkin

BIOINDICATION OF PURIFICATION PROCESS OF METAL-CONTAINING WASTE WATER AND ANALYSIS OF MICROBIAL COMMUNITY DEVELOPMENT ON BIOFILTER

Physical-chemical analysis results of waste water composition, lightfield microscopy and fluorescent *in situ* hybridization (FISH) data on biofilm samples characterize element influence of waste water from lorry works Daimler AG on biofilter microbiocenosis of purifying constructions of the factory.

Key words: microbiocenosis of biofilm, bioindication, fluorescent *in situ* hybridization

НОВЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ **РАЗЛИВОВ НЕФТИ**

Обосновывается необходимость оценки токсичности индивидуальных углеводородов. Для этих целей предлагаются информационные технологии, включая расчеты биологической активности по химической структуре вещества, и дается оценка их применения к реальным ситуациям на некоторых примерах.

Введение

С химической точки зрения нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, основную часть которых составляют углеводороды (**УВ**) различных химических классов. По современным данным в нефти может присутствовать более 2000 индивидуальных УВ. В ее состав также входят гетероатомные соединения, некоторые металлы, среди которых доминирующими чаще всего являются ванадий и никель, естественные радионуклиды (уран, торий и члены их радиоактивных семейств, в том числе радий), а также другие химические элементы [1].

Функционирование нефтяной индустрии (добыча, транспортировка, хранение, переработка) часто сопровождается попаданием нефти в окружающую среду. Нефтяные разливы, связанные с авариями танкеров, магистральных трубопроводов, морских платформ и т.д., достаточно хорошо известны [2], поэтому ограничимся только одним примером, который демонстрирует изменение числа порывов (протечек) нефтепроводов в России в зависимости от добычи нефти (рис. 1).

После попадания в воду нефть перестает существовать как смесь компонентов – с ней происходят разнообразные химические, физико-химические, а также метаболические превращения, осуществляемые (в последнем случае) гидробиотой [4]. В числе таких превращений:

- ◆ фракционирование нефти в воде по плотности и гидрофобности;
- ◆ образование поверхностных пятен (сликов);
- ◆ испарение;

- ◆ осаждение;
- ◆ растворение;
- ◆ эмульсификация («нефть в воде», «вода в нефти»);
- ◆ адсорбция взвешенными частицами и донными отложениями;
- ◆ образование комплексов с металлами;
- ◆ каталитическая деструкция;
- ◆ фотохимические превращения;
- ◆ полимеризация;
- ◆ окисление;
- ◆ микробиологическая трансформация;
- ◆ макробиологическая трансформация.

Г.М. Баренбойм*

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

А.Ю. Савека,

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

В.Д. Рябов,

доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

В результате таких превращений разлитая в воде нефть представлена различными сочетаниями индивидуальных УВ – как исходными (первичными), так и продуктами их превращений (вторичными) на разных вертикальных уровнях водного объекта и в донных отложениях (**ДО**).

В пробах воды или ДО через некоторое время после разлива нефти обычно содержится не более 20-30 исходных УВ (иногда не более 5) [5].

При распространении УВ разлитой нефти по водному объекту (например, по течению реки) состав этих сочетаний изменяется качественно и количественно [5].

Загрязнение вод нефтью или нефтепродуктами делает их токсичными. Поведение нефти в воде свидетельствует о том, что токсичность вод на различных участках водных объектов по горизонтали и вертикали различная и определяется конкретными УВ на каждом таком участке. Тем не менее, во многих странах, включая Россию, безопасный уровень официально определяется нормативной величиной предельно допустимой концентрации (**ПДК**) для фиксированной совокупности УВ в нефти.

В России величина ПДК представлена так называемой «ПДК для нефтепродуктов», под которыми понимаются гидрофобные УВ, способные растворяться в определенных

* Адрес для корреспонденции: gbarenboim@gmail.com

органических растворителях, в данном случае в гексане. Очевидно, что это норматив, относящийся к определенной группе УВ в целом. В нем не учитывается специфическая для всех индивидуальных УВ токсичность и тот факт, что состав исходной нефти варьируется по составу УВ, а также то, что нефть как смесь УВ и входящие в ее состав УВ подвержены превращениям в водной среде, которые рассмотрены выше.

Аналогичные по смысловому содержанию значения ПДК существуют для промышленных видов нефтепродуктов, например, бензина, керосина технического, тракторного и т.д. Тем не менее, все нормативы, касающиеся пределов содержания смеси УВ, не учитывают опасность индивидуальных соединений, которые из исходной смеси определенным образом распределяются и трансформируются в окружающей среде в зависимости от ее особенностей.

Исходя из сказанного выше, при разливах нефти и нефтепродуктов представляется целесообразным производить оценку опасности индивидуальных как первичных, так и вторичных УВ.

ПДК для отдельных УВ нормируется, но количество таких нормированных соединений невелико (в России не более 50), если учесть, что нефть содержит более 2000 УВ, а их трансформация в воде увеличивает это количество.

В США Агентством по охране окружающей среды (US EPA) в питьевой воде нормируется содержание для 5 УВ. По данным Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) сведения о токсичности даны для 95 УВ (в нефти и нефтепродуктах). Для раз-

работки критерия токсичности был определен перечень из 25 УВ; для 12 из них рассчитаны MRL (minimal risk level) [6].

Следует отметить, что часто ПДК для индивидуальных соединений принимают более низкие значения, чем ПДК для смеси УВ. Например, предельно допустимое содержание (MCL или maximum contaminant level) бенз[а]пирена в питьевой воде по данным US EPA составляет 0,0002 мг/л, в то время как его концентрация в нефти может значительно превышать ПДК [7].

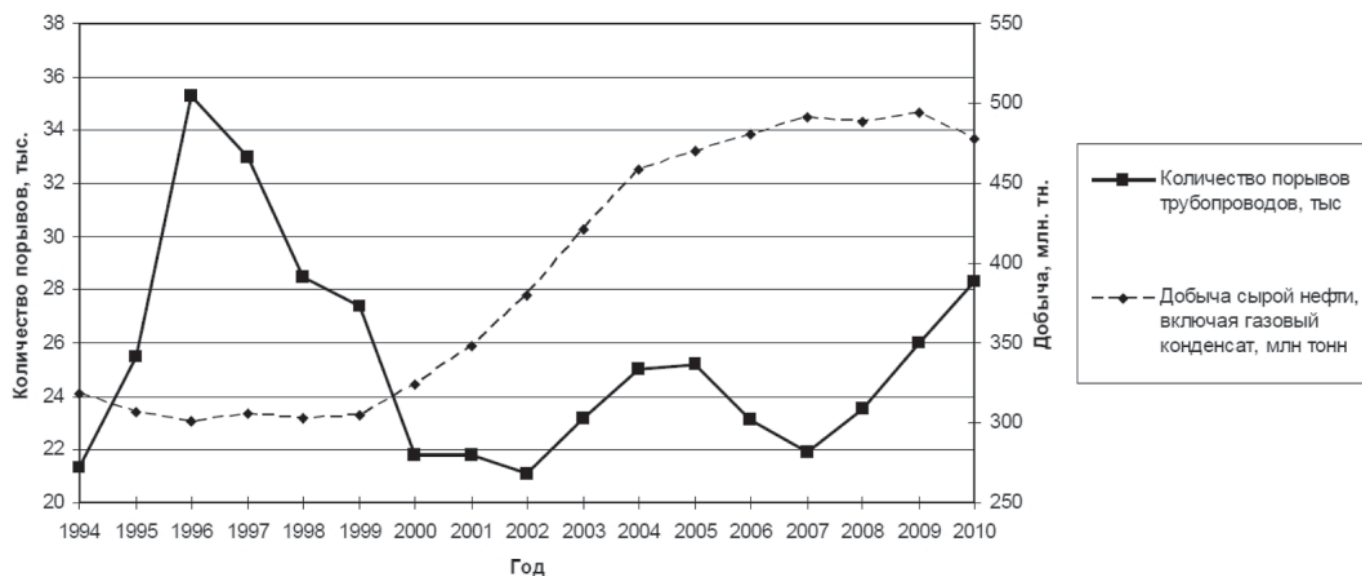
Очевидно, что концентрационные и дозовые характеристики, которые соответствуют безопасному уровню воздействия индивидуальных УВ на живые организмы, представлены только для ограниченного количества УВ. Для вторичных продуктов физико-химических, химических и метаболических превращений УВ они практически полностью отсутствуют.

Определение ПДК для всех УВ нефти и даже только для ее доминантных компонентов – задача трудоемкая и затратная, а с учетом их производных – практически неразрешимая. В связи с этим оказалось целесообразным рассмотреть возможность расчетного прогнозирования на основе знания структуры УВ всей совокупности (спектра) видов биологической активности (БА), которой обладает каждый индивидуальный УВ.

Такой подход позволяет классифицировать УВ нефти и нефтепродуктов, а также продукты их деструкции по видам БА, выделяя, например, мутагены, канцерогены, гепатотоксины и т.д. Это позволяет более реально оценивать биологическую опасность разлива и экологические риски даже в условиях отсутствия сведений о ПДК.

Таким образом, цель данной работы связана с прогнозированием спектра БА индивиду-

Рис. 1. Количество порывов трубопроводов и объемы добычи нефти [3].



альных УВ. Расчетные методы определения порога опасных концентраций, а также интегральные риски, обусловленные наличием в конкретной водной зоне определенного сочетания первичных и вторичных УВ, пока не рассматриваются.

Материалы и методы исследования

В настоящее время для оценки БА химических соединений существуют различные расчетные методы, которым посвящена весьма обширная литература и среди которых своей эффективностью по отношению к прогнозу видов биологической активности выделяется группа методов, основанных на:

- а) квантово-химических расчетах;
- б) использовании эмпирических моделей;
- в) делении структуры молекулы на дескрипторы, записываемые определенным кодом;

формировании обучающей выборки из молекул с известными видами БА, структуры которых также записаны в дескрипторном виде;

применении математической статистики для определения БА анализируемой молекулы по обучающей выборке.

Последняя из названных групп методов оказалась наиболее эффективной при определении БА разнообразных классов веществ [8-11], но никогда не применялась для анализа нефтегенных УВ применительно к их токсичности.

Названный выше подход на основе обучающей выборки принципиально возможен благодаря тому, что современные аналитические методы, в первую очередь хромато-масс-спектрометрические, дают возможность установить химическую структуру нефтегенных УВ и определить их содержание.

В данной работе был применен метод анализа взаимосвязей «структура-активность» с использованием обучающей выборки, реализованный в компьютерной программе PASS, которая разработана в Институте биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича РАН для фармакологических целей [8].

Версия программы PASS 10.1 прогнозирует более 4000 видов БА со средней точностью свыше 95 % (инвариантная точность прогноза при скользящем контроле с исключением по одному). Ее обучающая выборка содержит информацию о более чем 250000 биологически активных соединений, включая данные о некоторых химических токсикантах [12].

Входным параметром для компьютерной программы является структурная формула соединения, представленная в соответствующем

Ключевые слова:

разливы нефти, углеводороды нефти, биологическая активность, охрана водных объектов, загрязнение донных отложений, индивидуальная токсичность углеводородов, расчеты «структура-активность»

формате (формат файла .mol*, .sd*). Результаты прогноза для каждого вида БА включают в себя его название и оценки вероятностей ее наличия (P_a) и отсутствия (P_i). Чем больше для конкретной активности величина P_a и чем меньше величина P_i , тем больше шанс обнаружить данную активность в эксперименте.

В работе [12] содержится подробное описание основных принципов работы и характеристик программы PASS.

Программа PASS была разработана для фармакологических целей, однако показала свою эффективность при оценке БА различных ксенобиотиков, загрязняющих воду, в работах, проводимых в ИВП РАН совместно с МГУП «Мосводоканал» [13].

Помимо оценки БА по химической структуре расчетными методами в некоторых случаях дополнительную информацию о БА соответствующих УВ можно получить из международных баз данных, таких, например, как «Краткие международные документы по оценке химических веществ» (Concise International Chemical Assessment Documents – CICADs) и др.

Информационные технологии, включая поиск информации о токсичности индивидуальных УВ по базам данных и расчетные методы анализа взаимосвязей «структура-активность» (PASS), были объединены в единую систему, получившую название «Поисковая и расчетная информационная система», которая описана в работе [13].

Схема функционального алгоритма такой системы представлена в работах [13, 14].

Результаты и их обсуждение

Дополнительное тестирование надежности расчетного блока этой системы применительно к нефтегенным УВ было проведено путем расчетов токсической активности ряда УВ и сравнением этих данных с результатами информационного поиска экспериментальных данных.

В *табл. 1* представлены результаты сравнения экспериментальных и расчетных БА на примере *n*-гексана [15].

Высокая степень совпадения экспериментальных и расчетных видов БА демонстрирует достоверность расчетов, которые применяются при оценке токсичности индивидуальных УВ. Аналогичные результаты были получены при сравнении расчетных и экспериментальных данных применительно к токсичности толуола [15].

Такой подход позволяет производить прогнозную оценку опасности соединений, для

Таблица 1

Сравнительные результаты приложения экспериментальных и расчетных методов к определению токсической биоактивности н-гексана (при $P_a > 0,5$)

Экспериментальная биоактивность и информационные источники данных	Виды расчетной биоактивности и вероятность их появления
Нейротоксикант (эксперимент на крысах) [16]	0,752 Нейротоксикант
Конвульсант (эксперимент на крысах) [17]	0,629 Конвульсант
Депрессант (при оральном пути поступления) [18]	0,701 Депрессант
Гепатотоксикант (эксперимент на самках крыс) [17]	0,552 Гепатотоксикант
Нейротоксикант (сенсомоторная полинейропатия при длительном воздействии) [18, 19]	0,752 Нейротоксикант
Раздражение глаз (среднее; эксперимент на кроликах) [18]	0,605 Раздражение глаз (среднее)
Раздражение кожи (сильное; дерматит) [18]	0,588 Раздражение кожи (сильное)

Таблица 2

Результаты расчета биологической активности некоторых нефтяных углеводородов, для которых нет данных об их токсических свойствах (при $P_a > 0,4$)

Вещество	Канцероген	Тератоген	Нейротоксикант	Нефро-токсикант	Гепатотоксикант	Депрессия ЦНС
Бицикло [3,3,1]нонан	–*	–	+	+	+	+
транс-Бицикло[4,4,0]декан	+	+	+	+	+	+
3,3,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен	–	–	+	–	–	+
3,8-диметил-5-изопропилнафталин	–	–	+	+	+	+

* Знак «–» означает отсутствие данной активности при $P_a > 0,4$.

которых в литературе имеется недостаточно экспериментальных данных или такие данные полностью отсутствуют. В качестве иллюстративного примера в *табл. 2* приводится перечень УВ, мало изученных в плане токсичности (названы только некоторые виды БА из общего спектра выявленных активностей).

Информационные технологии можно применять для прогноза БА продуктов химического превращения первичных УВ: например, расчеты показали изменение БА при деструкции бензола в воде.

Известно, что бензол в воде может трансформироваться в фенол, катехол и гидрохинон [20]. Применение расчетной технологии показало, что у всех этих веществ присутствует ряд видов БА, характерных для бензола, но по сравнению с бензолом у трансформантов появляется группа новых видов БА (*рис. 2*).

Продукты метаболизма некоторых нефтяных УВ в живом организме также описаны в литературе. В частности, описаны продукты превращений бензола [21], которые поддаются расчету «структура-активность»,

демонстрирующему изменение их БА. На *рис. 3* приводятся результаты расчетов БА метаболитов гидрохинона.

Таким образом, в некоторых случаях можно проследить всю последовательность изменения токсичности первичных, вторичных и последующих продуктов превращения некоторых УВ – от ее изменений в воде до изменений в организме включительно.

Для иллюстрации возможности оценки опасных видов БА УВ при их обнаружении в водных объектах приведем несколько примеров.

В *табл. 3* представлены результаты расчета БА некоторых УВ, обнаруженных в Ивановском, Истринском Чебоксарском водохранилищах Волжского бассейна и в зоне забора воды, направляемой на подготовку питьевой воды, для которых в отечественных нормативных документах отсутствуют значения ПДК [22].

Для перечисленных выше водных объектов не отмечалось случаев заметных разливов нефти – УВ попадают в такие водные объек-

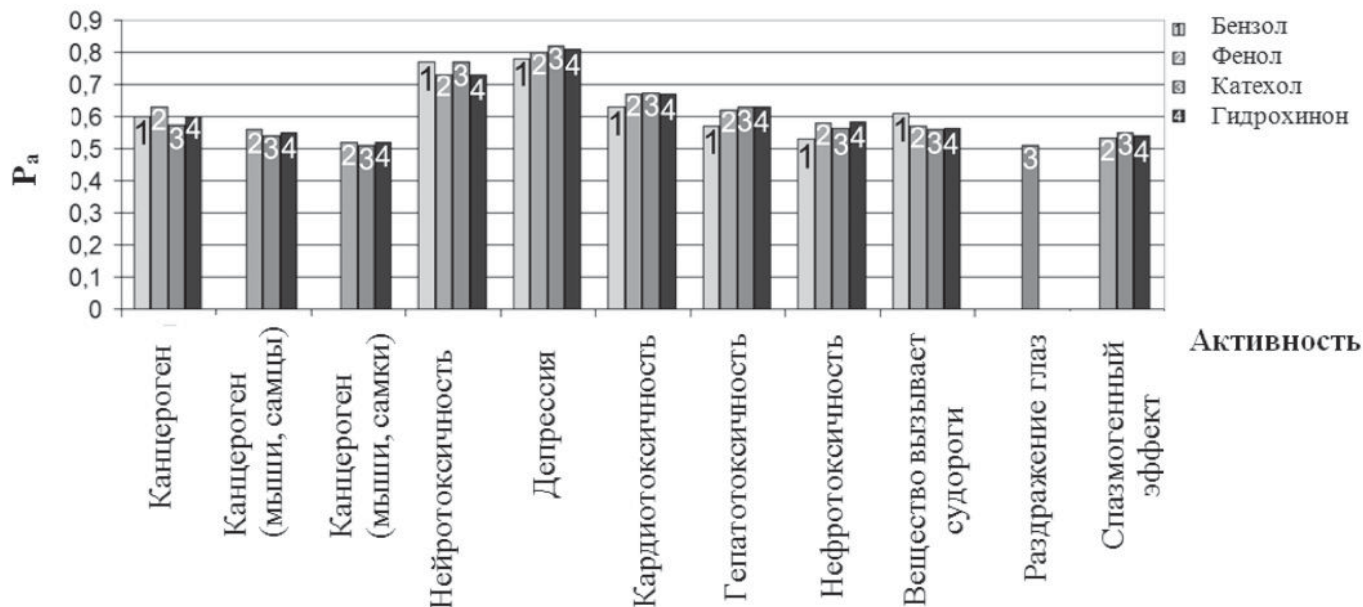


Рис. 2. Прогнозируемые спектры биологической активности бензола и веществ, образующихся в результате его деградации в воде.

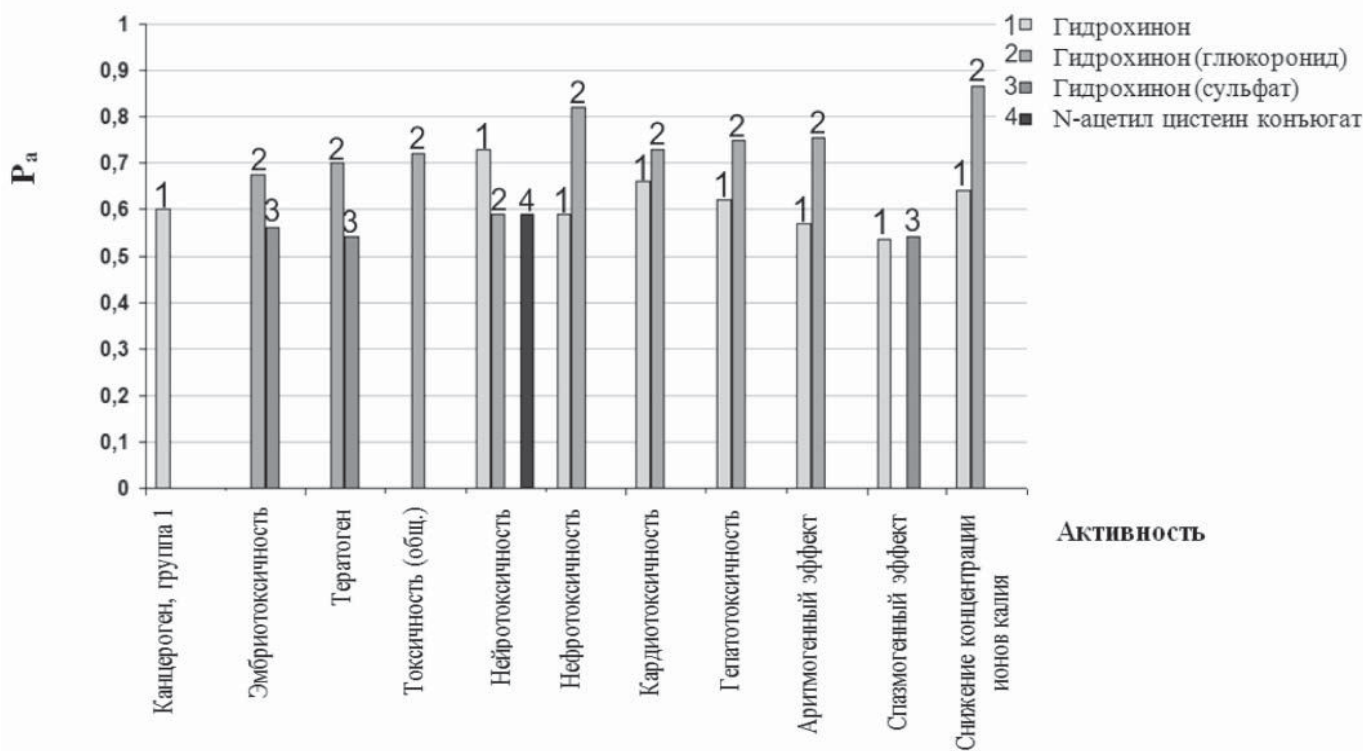


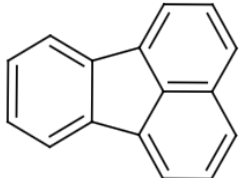
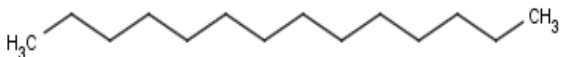
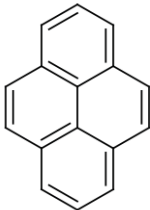

Рис. 3. Прогнозируемые спектры биологической активности гидрохинона и веществ, образующихся в результате его метаболизма в организме человека

ты чаще всего как загрязнение от промышленных нефтепродуктов, хотя не исключены и природные выходы отдельных УВ в воду. В качестве крупного источника загрязнения УВ нефтегенного типа для изучения опасности по отношению к биоте и человеку были проанализированы соединения, которые могут входить в состав нефтяных или так

называемых битуминозных песков, из которых в ряде стран, в частности в Канаде, уже ведется добыча углеводородного топлива. Известно, что битумы представляют собой твердые, вязкопластичные или жидкие продукты переработки нефти, в состав которых могут также входить полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), некоторые нафтены и алканы [23]. Ежедневно в процессах добычи нефти из канадских битуминозных песков образуется порядка 480 млн. галлонов (около 2 млн.

Таблица 3

Результаты расчета биологической токсической активности некоторых углеводородов, для которых отсутствуют российские нормативы ПДК (при $P_a > 0,5$)

№	Название соединения*	Виды расчетной токсичности и вероятность их проявления (P_a)
1	2	3
1.	<p>Флуорантен</p> 	<p>0,771 Канцероген, группа 1 0,770 Канцероген, группа 2A 0,723 Нейротоксичность 0,674 Депрессия 0,596 Канцероген, группа 3 0,554 Кардиотоксичность 0,552 Вещество вызывает рвоту 0,548 Канцероген, группа 2B 0,532 Вещество вызывает судороги 0,520 Канцероген (мышы, самцы) 0,520 Канцероген (мышы)</p>
2.	<p>Тетрадекан</p> 	<p>0,767 Вещество вызывает рвоту 0,752 Нейротоксичность 0,701 Депрессия 0,629 Вещество вызывает судороги 0,605 Раздражение глаз (среднее) 0,591 Кардиотоксичность 0,552 Гепатотоксичность 0,525 Нефротоксичность</p>
3.	<p>Пирен</p> 	<p>0,751 Нейротоксичность 0,716 Канцероген, группа 1 0,715 Канцероген, группа 2A 0,688 Депрессия 0,567 Вещество вызывает рвоту 0,554 Кардиотоксичность 0,546 Вещество вызывает судороги 0,526 Канцероген, группа 3</p>
4.	<p>н-Генейкозан</p> 	<p>0,767 Вещество вызывает рвоту 0,752 Нейротоксичность 0,701 Депрессия 0,629 Вещество вызывает судороги 0,605 Раздражение глаз (среднее) 0,595 Раздражение глаз (слабое) 0,591 Кардиотоксичность 0,588 Раздражение глаз (сильное) 0,563 Вещество вызывает галлюцинации 0,552 Гепатотоксичность</p>

* Обнаружены вещества: флуорантен и пирен в Ивановском вдхр. (ДО); тетрадекан в Истринском вдхр. (снег), Ивановском вдхр. (снег), Чебоксарском вдхр. (ДО); генейкозан в Чебоксарском вдхр. (вода).

тонн) токсичных вод и отходов, сбрасываемых в специальные хранилища [24]. Сбрасываемые воды содержат большое количество ПАУ, нафтеновых кислот, металлов, их солей, комплексов и т.д. [25]. Было показано [26], что в водных объектах, расположенных в зоне добычи нефти из битуминозных песков, у рыб встречались рак печени, катаракты, опухоли на чешуе и в печени, ослабление иммунной системы;

кроме того, в этой работе приведен перечень ПАУ, обнаруженных в ДО исследованных водных объектов. Учитывая эти обстоятельства, нами были проведены расчеты БА по химической структуре некоторых соединений, обнаруженных в составе битуминозных песков, а также в ДО р. Атабаска (ниже разработки месторождений) [23]. Согласно этим расчетам (табл. 4.), некоторые из соединений могут обладать мутагенным, канцерогенным, гепатотоксическим и др. видами действия на организм, что подтверждает наличие токсических факторов,

Таблица 4

Результаты расчета биологической активности некоторых нефтенных УВ, обнаруженных в составе битуминозных песков Канады и в ДО р. Атабаска (при $P_a > 0,5$)

Виды расчетной активности	Вероятность проявления расчетной активности			
	Битуминозные пески		ДО	
	Метилдибензотиофен	Метилфенантрен	Фенантрен	Дибензо[а, h]антрацен
Канцероген, группа 1	Отсутствует при $P_a > 0,5$	Отсутствует при $P_a > 0,5$	0,716	Отсутствует при $P_a > 0,5$
Канцероген, группа 2А	То же	То же	0,715	То же
Канцероген, группа 3	То же	0,640	Отсутствует при $P_a > 0,5$	То же
Нейротоксичность	0,644	0,618	0,751	0,752
Депрессия	Отсутствует при $P_a > 0,5$	0,624	0,688	0,701
Кардиотоксичность	То же	0,526	0,554	0,591
Гепатотоксичность	То же	Отсутствует при $P_a > 0,5$	Отсутствует при $P_a > 0,5$	0,552
Нефротоксичность	То же	То же	То же	Отсутствует при $P_a > 0,5$
Вещество вызывает судороги	То же	То же	0,546	0,629
Вещество вызывает рвоту	То же	0,523	0,567	0,767

вызывающих некоторые эффекты, обнаруженные в организме рыб и названные выше. Прямые доказательства связи названных выше негативных эффектов с видами токсичности битумных УВ отсутствуют, однако можно предположить, что расчет спектров БА всех УВ, входящих в доминирующую группу, способен выявить те токсичные виды БА, которые будут коррелировать с этими эффектами.

Еще одну опасную для биоты группу веществ представляют нафтеновые кислоты (НК), которые являются естественными компонентами битумов (найжены в отложениях битуминозных песков) [26]. НК обладают растворимостью в воде и обладают устойчивостью к биодegradации в водной среде [23]. В процессе добычи нефти из песков НК концентрируются в шламохранилищах и могут попасть в них в окружающую среду. В естественных условиях НК могут попасть в поверхностные воды в результате смешивания с грунтовыми водами или в результате процессов эрозии в зоне отложений песков.

Поскольку пески содержат сотни видов данных соединений [23], в настоящий момент до конца не ясно, какие из них наиболее опасны

для окружающей среды. В данной ситуации под токсичностью скорее понимается содержание и комплексность смеси НК, чем концентрация индивидуального соединения. В отчете [27] приводятся возможные структуры НК, входящих в состав битуминозных песков и отходов при добыче нефти из песков.

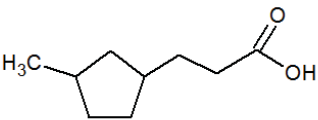
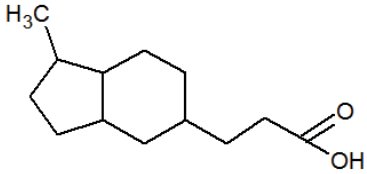
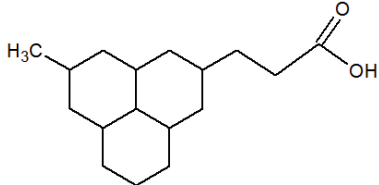
Соединения с одним, двумя и тремя ароматическими кольцами, при длине боковой цепи $-(CH_2)_2$ и наличии одного метильного радикала были взяты нами для прогноза их БА расчетными методами, результаты которых приведены в табл. 5 и на рис. 4. В обучающей выборке НК отсутствуют.

Известно, что НК в высоких концентрациях могут поражать печень, вызывать депрессию нервной системы и затруднение дыхания, приводить при хроническом поступлении в организм к увеличению печени у различных гидробионтов [28, 29]; расчеты БА взятых нами НК подтвердили вероятность проявления данных эффектов.

Отметим, что вероятность проявления некоторых видов активности остается практически неизменной, несмотря на заметное изменение структуры. Пока нельзя сказать, является ли такая независимость реальным фактом или особенностью расчета.

Таблица 5

Результаты расчета БА некоторых нафтеновых кислот, которые могут присутствовать в отработанных промышленных водах при добыче нефти из битуминозных песков Канады (при $P_a > 0,5$)

<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>		
Виды расчетной токсичности и вероятность их проявления (P_a)		
Отсутствует при $P_a > 0,5$	0,502 Тератоген	Отсутствует при $P_a > 0,5$
Отсутствует при $P_a > 0,5$	0,546 Токсичность (общая)	Отсутствует при $P_a > 0,5$
0,628 Нейротоксичность	0,679 Нейротоксичность	0,653 Нейротоксичность
0,618 Депрессия	0,670 Депрессия	0,561 Депрессия
0,587 Нефротоксичность	0,585 Нефротоксичность	0,625 Нефротоксичность
0,590 Гепатотоксичность	0,643 Гепатотоксичность	0,520 Гепатотоксичность
0,556 Вещество вызывает судороги	Отсутствует при $P_a > 0,5$	Отсутствует при $P_a > 0,5$
0,750 Вещество вызывает рвоту	Отсутствует при $P_a > 0,5$	0,723 Вещество вызывает рвоту
0,821 Повышение температуры тела	0,736 Повышение температуры тела	0,634 Повышение температуры тела

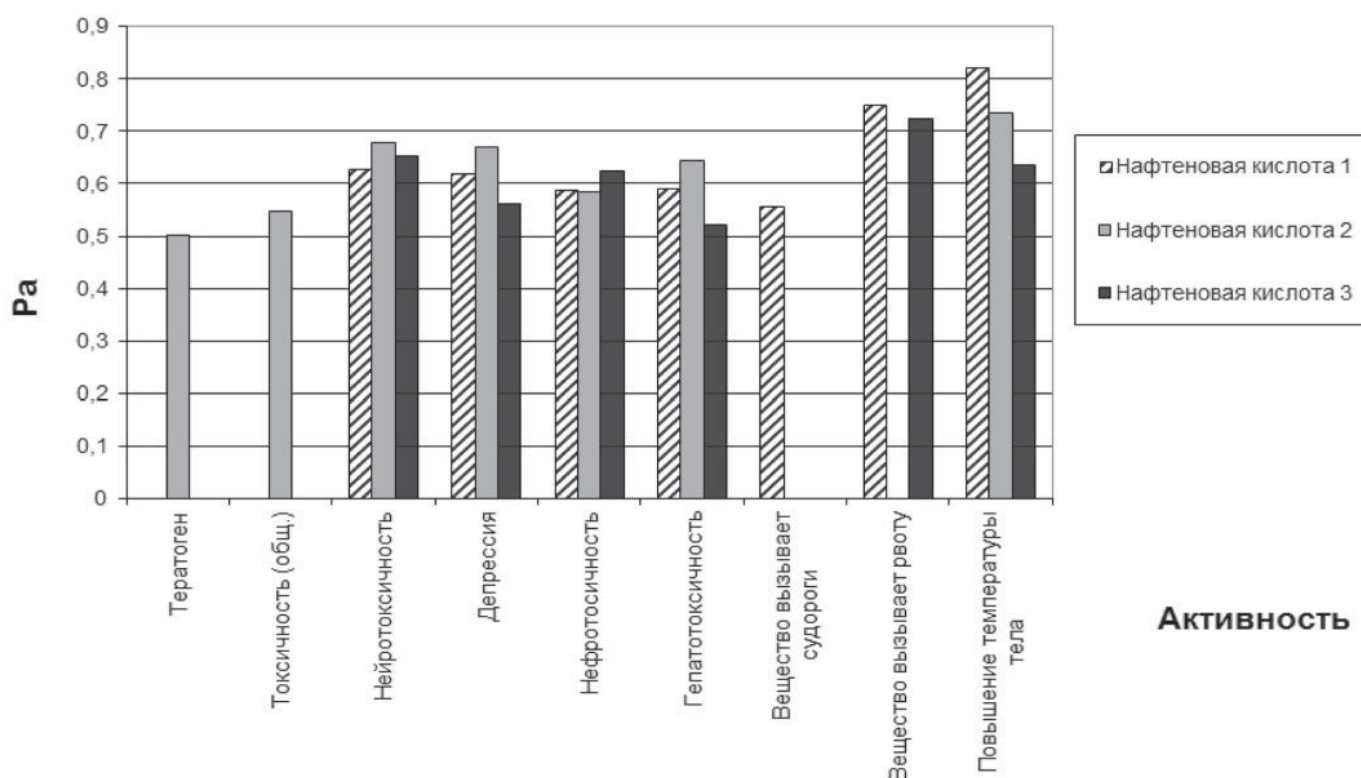


Рис. 4. Изменение БА в ряду различных нафтеновых кислот (см. табл. 5.)

Заключение

Использование информационных технологий, представленных в этой работе (поиск информации о веществе в электронных базах данных, методы оценки БА типа «структура-активность»), позволяет оценить БА индивидуальных углеводородов нефти, а также их вторичных продуктов, которые образуются под действием физико-химических или метаболических факторов. В некоторых случаях в информационных базах, которые собраны в системе, могут быть обнаружены сведения о ПДК или дозах, которые не предоставляет расчет по типу «структура-активность», но информация о присутствии веществ с выявленными видами токсичности (например, мутагенной, канцерогенной и т.д.) позволяет более корректно управлять экологическими рисками в процессе смягчения последствий аварийных разливов нефти, а также качественно предсказать возможные проявления этих последствий. Токсикологическая паспортизация нефти (детальный перечень нефтегенных УВ, входящих в определенный тип нефти) и соответствующий расчет БА этих УВ может быть полезен при составлении плана профилактических мер по отношению к возможному разливу нефти. Наряду с определением содержания в анализируемом типе нефти металлов и радионуклидов такой «паспорт» нефти позволит в ряде случаев принять априорные меры по снижению вредных последствий. Расчетный метод определения БА (токсичности) индивидуальных нефтегенных УВ, составляющих сырую нефть, продукты ее переработки, а также веществ, возникающих в результате трансформации УВ нефти в окружающей среде, наряду с другими подходами к оценке токсичности представляется

важным аспектом технологии, направленной на минимизацию экологических рисков при разливах нефти и нефтепродуктов, который практически не имеет альтернатив в связи с тем, что расчет ПДК для всех УВ нефти практически невозможен.

В принципе, расчетные методы позволяют также получить величины доз, обеспечивающих определенный уровень биологической безопасности вещества [30, 31]. Проблемой остается оценка интегрального экологического риска от определенной совокупности нефтегенных УВ, составляющих загрязнение от разлива в определенной зоне водного объекта, а также названного риска при учете вклада присутствующих в нефти металлов и других химических элементов, а также радионуклидов.

Авторы благодарят заведующего лабораторией Института биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАН докт. биол. наук, проф. В.В. Поройкова и ведущего научного сотрудника этой лаборатории, канд. физ.-мат. наук Д.А. Филимонова за консультивное содействие в работе по программе PASS и полезные замечания, младшего научного сотрудника Института водных проблем РАН М.А. Чиганову за помощь в проведении расчетов.

Литература

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М.: ИД «Форум». 2009. 335 с.
2. Баренбойм Г.М. Устойчивое развитие: вода и нефть / Г.М. Баренбойм, Е.В. Веницианов, В.И. Данилов-Данильян // Вода: химия и экология. 2009. № 6. С. 2-8.
3. Блоков И.П. Краткий обзор о порывах нефтепроводов и объемах разливов нефти



- в России. Обзор Greenpeace. 2011. С. 1-2. Электронный ресурс: http://www.greenpeace.org/russia/Global/russia/report/Arctic-oil/Oil_spills.pdf
4. Рябов В.Д. Некоторые аспекты химической трансформации нефти в воде / В.Д. Рябов, Г.Н. Горгадзе, В.Н. Кошелев, Г.М. Баренбойм // Наука и технология углеводородов. 2000. № 4. С. 44-50.
 5. Баренбойм Г.М. Опыт ликвидации аварийных разливов нефти в Усинском районе Республики Коми / Г.М. Баренбойм, Г.Н. Ерцев, А.И. Таскаев и др. Сыктывкар: ГУП «Комимелиоводхозпроект». 2000. 182 с.
 6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Prepared by Research Triangle Institute for the U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Atlanta. GA. 1999. 315 p. Электронный ресурс: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp123.pdf>
 7. Bell L. The Heavy Oil Power Deal. A Dark Cloud over East Timor's Bright Future. National Toxics Network. Australia. 2009. 17 p. Электронный ресурс: <http://www.laohamutuk.org/Oil/Power/NTNHeavyOilMar09.pdf>
 8. Филимонов Д.А. Прогноз спектра биологической активности органических соединений / Д.А. Филимонов, В.В. Поройков // Российский химический журнал. 2006. Т. 50, № 2. С. 66-75.
 9. Chemoinformatic Approaches to Virtual Screening. RCS Publishing. 2008. 335 p.
 10. Handbooks of Cheminformatics: From Data to Knowledge in 4 Volumes, Wiley –VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. 1930 p.
 11. Todeschini R. Molecular Descriptors for Cheminformatics / Todeschini R., Consonni V. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009. V. 1-2. 1220 p.
 12. Баренбойм Г.М. Лекарственное загрязнение поверхностных и сточных вод / Г.М. Баренбойм, М.А. Чиганова // Вода: химия и экология. 2012. № 10. С. 40-46.
 13. Данилов-Данильян В.И. Новые методы оценки биологической активности ксенобиотиков в водных объектах / В.И. Данилов-Данильян, С.В. Храменков, В.В. Поройков, М.А. Чиганова, М.Н. Козлов, Д.А. Филимонов, Г.М. Баренбойм //: Материалы конф. «Методы анализа и контроля качества воды», Москва, 06.06.2012. М.: Науч. совет РАН по аналитической химии, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. 2012. С. 5
 14. Barenboim G. Water Monitoring: Estimation of Biological Hazard of Organic Xenobiotics (methodological aspects) / Barenboim G., Chiganova M., Poroikov V. // Water: Chemistry and Ecology. 2012. № 1. P. 3-12 (electronic version).
 15. Barenboim G. New Methods for Assessing of Ecological Risk of Individual Hydrocarbons in Emergency Oil Spills (in connection with the problem of environmental risk management) / Barenboim G., Saweka A., Chiganova M. // International Workshop Environmental Forensics. Tbilisi, Georgia. 2011. P. 157-163.
 16. International Programme on Chemical Safety (IPCS). "Environmental Health Criteria 122 n-Hexane". World Health Organization. Geneva. 1991. 29 p. Электронный ресурс: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc122.htm>
 17. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for n-Hexane. Prepared by Research Triangle Institute for the U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service. Atlanta. GA. 1999. 269 p. Электронный ресурс: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp113.pdf>
 18. Material safety data sheet (MSDS) for n-hexane. Sigma Aldrich. 2005. 7p. Электронный ресурс: <http://www.lookchem.com/msds/2009-6/Hexane.pdf>
 19. Office of Research and Standards. Massachusetts Department of Environmental Protection. Interim Final Petroleum Report: Development of Health-based Alternative to the Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) Parameter. MADEP. Boston. 1994. 131 p. Электронный ресурс: <http://www.mass.gov/dep/cleanup/laws/alttph.pdf>
 20. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Benzene. Prepared by Research Triangle Institute for the U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service. Atlanta. GA. 2007. 265 p. Электронный ресурс: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp3.pdf>
 21. U.S. Food and Drug Administration. Hydroquinone. Supporting Information for Toxicological Evaluation by the National Toxicology Program. Department of Health and Human Services. 2009. 13 p. Электронный ресурс: http://ntp.niehs.nih.gov/NTP/Noms/Support_Docs/Hydroquinone_may2009.pdf
 22. Баренбойм Г.М. Углеводороды нефти: индивидуальная токсичность / Г.М. Баренбойм, А.Ю. Савека, М.А. Чиганова // Методы оценки соответствия. 2011. № 8. С. 33-39.
 23. Barenboim G. New Methodological Aspects of Assessment of Biological Hazard of Oil Spill / Barenboim G., Saveka A. // 35th AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response. Vancouver. Canada. June 5-7. 2012. (представлена данному семинару)

24. Bennett B. Identification and Characterization of Reaction Proxies for Monitoring the Progress of Thermal Processing of Heavy Oils and Tar Sands / Bennett B., Larter S., Carbognani L., Pereira-Almao P. // *Energy & Fuels*. 2008. V.22. №1 . P. 440-448.
25. International Boreal Conservation Campaign (IBCC). Canada's Tar Sands: America's №1 Source of Oil Has Dangerous Global Consequences. Supporting Fact Sheet. 2008. 6 p. Электронный ресурс: <http://www.calproject.org/factsheet-ibcc-tarsands.pdf>
26. Timoney K. A Study of Water and Sediment Quality as Related to Public Health Issues, Fort Chipewyan, Alberta. Sherwood Park. Alberta. Canada. 2007. 82 p. Электронный ресурс: http://www.tothetarsands.ca/wp-content/uploads/2007/11/fc_final_report1-1.pdf
27. Holowenko F. Characterization of Naphthenic Acids in Oil Sands Wastewaters by Gas Chromatography-Mass Spectrometry / Holowenko F., MacKinnon M.D., Fedorak P.M. // *Water Research*. 2002. V. 36. № 11. P. 2843–2855. Электронный ресурс: http://144.206.159.178/ft/1092/63908/108_8014.pdf
28. Токсикология и гигиена продуктов нефтехимии и нефтехимических производств. М-во здравоохранения РСФСР, Ярослав. мед. ин-т, М-во нефтеперераб. и нефтехим. пром-ти СССР. 1972. С. 217-220.
29. Официальный сайт Агентства по защите окружающей среды Канады (Environment Canada) Электронный ресурс: <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=en&n=AC708134-1>
30. Lagunin A.A. QSAR Modelling of Rat Acute Toxicity on the Basis of PASS / Lagunin A.A., Zakharov A.V., Filimonov D.A., Poroikov V.V. // *Molecular Informatics*. 2011. V. 30. № 2-3. P. 241–250. Электронный ресурс: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/minf.201000151/pdf>
31. Filimonov D.A. QNA based 'Star Track' QSAR approach / Filimonov D.A., Zakharov A.V., Lagunin A.A., Poroikov V.V. // *SAR and QSAR in Environmental Research*. 2009. V. 20. № 7-8. P. 679-709.



G. M. Barenboim, A.Yu. Saveka, V.D. Ryabov

NEW ASPECTS OF METHODOLOGY FOR ESTIMATION OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF OIL SPILLS

Oil spills cause it gradual dispersion on various groups of individual hydrocarbons (HC) that divide in complicated fashion under environmental conditions. This research proves necessity of toxicity estimation of individual HC. Using information technology including biological activity calculations based on chemical structure of substances is proposed and their application for some real-world examples is estimated.

Key words: Oil spills, oil hydrocarbons, biological activity, protection of water, pollution of sediments, individual toxicity of hydrocarbons, calculations "structure-activity"



О РОЛИ ФИТОПЛАНКТОНА

в формировании КИСЛОРОДНОГО РЕЖИМА ВОДОЕМА В СВЯЗИ С КЛИМАТИЧЕСКИМИ ВАРИАЦИЯМИ

Кратковременные межгодовые климатические колебания оказывают существенное воздействие на фотосинтетическую активность фитопланктона и определяют степень насыщения воды кислородом. В годы повышенной инсоляции и температуры воды наблюдалось возрастание интенсивности фотосинтетической аэрации и насыщенности воды кислородом. В случае развития климатических изменений по сценарию глобального потепления можно ожидать существенного повышения продуктивности планктонных водорослей, фотосинтетической аэрации и процессов гетеротрофного преобразования энергии солнечной радиации.

Введение

Кислородный режим – один из наиболее важных интегральных индикаторов общего состояния водных экосистем [1], во многом определяющий состав биоты водоема и особенности проходящих через нее потоков энергии [2]. Содержание растворенного кислорода в водоеме можно было бы рассматривать как результирующее между его поступлением из атмосферы, потреблением бактериями и другими аэробными организмами, а также процессами химического окисления. Однако в большинстве водоемов с замедленным стоком существенную роль в обогащении воды кислородом в безледный период играет фотосинтетическая аэрация как результат фотосинтетической деятельности водных растений. Ранней весной и поздней осенью при низких значениях фотосинтетической активности содержание кислорода определяется преимущественно гидрофизическими факторами. С ростом температуры воды интенсивность потребления кислорода населяющими ее организмами возрастает и уже не компенсируется процессами эвапорации, а фотосинте-

В.Г. Девяткин*,
доктор биологических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук (ИБВВ РАН)

Н.Ю. Метелева,
научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук (ИБВВ РАН)

тическая аэрация становится главным источником поступления кислорода в толщу воды [3, 4].

Материалы и методы исследования

Материалом для данного сообщения послужили многолетние (1979-2011 гг.) ежедневные и еженедельные с мая по октябрь определения содержания кислорода в литорали Рыбинского водохранилища в процессе измерения интенсивности фотосинтеза фитопланктона *in situ* [5, 6] на глубине 0,25 м, которая считается оптимальной для фотосинтеза [7]. Использовалась стандартная методика скляночного метода в его кислородной модификации [8, 9]. Полученные хронологические ряды данных исследовались совместно с синхронными многолетними наблюдениями параметров окружающей среды. В ряде случаев применялось ранговое усреднение данных по градиенту тех или иных факторов. Как правило, число переменных в пределах каждого ранга было не менее 25-30 значений.

Результаты и их обсуждение

Среди множества природных факторов для фитопланктона наиболее важны свет и температура, т.к. именно они определяют энергетику водорослей и их способность к новообразованию органического вещества. Продуктивность фитопланктона, как и других автотрофных организмов, в большой степени зависит от энергии солнечной радиации [7], ее сезонных и межгодовых вариаций [10, 11]. Так, более раннее освобождение оз. Хейлигензе (Германия) от ледового покрова вследствие предполагаемого

* Адрес для корреспонденции: robinson@mail.ru

потепления климата и, как результат, изменение световых условий обитания фитопланктона рассматривается в качестве одной из главных причин изменений в динамике его продуктивности [12].

Среднемноголетняя сезонная динамика интенсивности фотосинтеза фитопланктона исследуемого участка водохранилища в общем сопоставима с сезонным ходом достигающей поверхности водоема солнечной радиации и температуры воды [10, 11] (рис. 1).

В то же время наблюдаются определенные различия в моментах наступления среднемноголетних сезонных максимумов исследуемых параметров. Так, сезонный максимум инсоляции заметно, почти на месяц, опережает максимум прогрева водоема. В результате зависящая как от интенсивности солнечной радиации, так и от температуры кривая продуктивности фитопланктона формирует широкое плато с конца июня до начала августа, с локальным экстремумом в первой декаде августа. По отношению к сезонному ходу солнечной радиации динамика фотосинтеза фитопланктона «запаздывает» по экстремумам и ближе по общему виду графика к динамике температуры воды. Содержание растворенного в воде кислорода также характеризуется подъемом в начале лета и снижением в конце летнего периода, когда, как можно предположить, наряду с фотосинтетической аэрацией интенсифицируются процессы биологического окисления накопленной за лето органики (рис. 2). Причем осенний минимум насыщения O_2 оказывается ниже весеннего. Присутствующий локальный осенний максимум O_2 следует увязывать с интенсивным процессом осеннего ветрового перемешивания воды. Обращает на себя внимание характерное совпадение по времени максимума инсоляции и первого максимума насыщения кислородом, а также последующее совпадение по времени второго максимума насыщения и максимума продукции.

Связь между величиной достигающей поверхности водоема солнечной радиации и насыщенностью воды кислородом имеет вид S-образной кривой и может быть аппроксимирована полиномиальным уравнением 1:

$$\ln O_2 = 4,54 - 0,021 \times I_0 + 0,0020 \times I_0^2 - 0,000042 \times I_0^3, (n = 31, R = 0,84)^1 (1)$$

где O_2 – содержание кислорода, % насыщения, I_0 – приходящая на поверхность водоема

П.А. Вайновский,
кандидат
географических наук,
старший научный
сотрудник,
Российский
государственный
Гидрометеорологический
Университет (РГГМУ)

солнечная радиация, МДж/м² в сут (рис. 3 а). Сходный вид имеет зависимость насыщенности воды кислородом от проникающей на глубину экспонирования проб солнечной радиации (уравнение 2):

$$\ln O_2 = 4,52 - 0,017 \times I_z + 0,0065 \times I_z^2 - 0,00041 \times I_z^3, (n = 12, R = 0,82) (2)$$

где O_2 – содержание кислорода, % насыщения, I_z – проникающая на глубину экспонирования

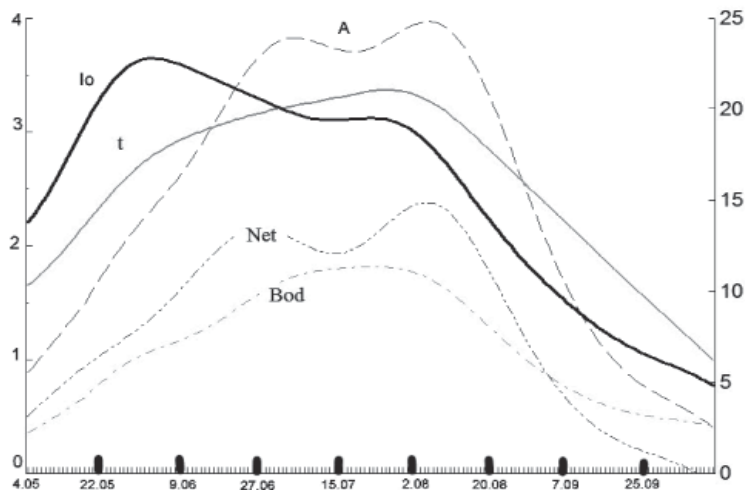


Рис. 1. Сезонная динамика приходящей на поверхность водоема солнечной радиации, температуры воды и интенсивности фотосинтеза. Условные обозначения: I_0 – солнечная радиация, МДж/м² в сут (правая ось ординат); A – валовый, Net – чистый фотосинтез, Bod – деструкция, мг O_2 /л в сут (левая ось ординат). t – температура воды, °С (правая ось ординат). Данные сглажены с помощью частотного фильтра с шириной окна 40 сут.

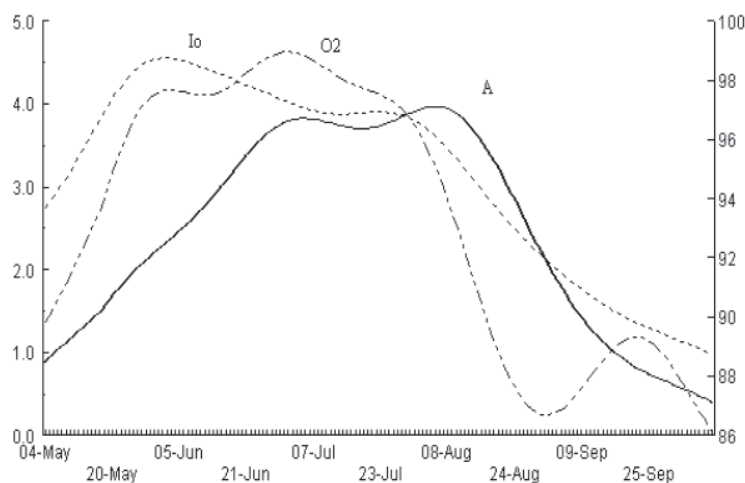


Рис. 2. Сезонная динамика приходящей на поверхность водоема солнечной радиации, интенсивности фотосинтеза и содержания кислорода. Условные обозначения: I_0 – солнечная радиация, МДж/м² в сут; A – валовый фотосинтез, мг O_2 /л в сут; O_2 – содержание кислорода в воде, % насыщения (правая ось ординат). Данные сглажены с помощью частотного фильтра с шириной окна 40 сут. Данные по инсоляции уменьшены в 5 раз для сопоставления на оси ординат.

¹ Здесь и далее – n – число рангов при ранговом усреднении данных. R – коэффициент детерминации.

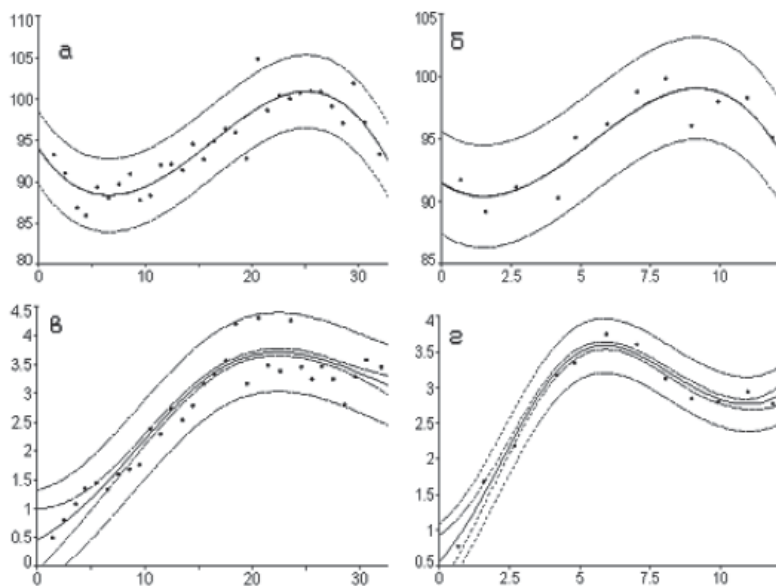


Рис. 3. Зависимость содержания кислорода (% насыщения) и валового фотосинтеза фитопланктона (мг O_2 /л в сут) от инсоляции (МДж/м $_2$ в сут). а – связь между величиной достигающей поверхности водоема солнечной радиации и содержанием кислорода; б – связь между проникающей на глубину экспонирования проб солнечной радиацией и содержанием кислорода; в – связь между величиной достигающей поверхности водоема солнечной радиации и фотосинтезом; г – связь между проникающей на глубину экспонирования проб солнечной радиацией и фотосинтезом.

рования проб солнечная радиация, МДж/м $_2$ в сут (рис. 3 б). Величина проникающей в толщу воды солнечной радиации рассчитывалась по методу [13, 7].

Очевидна существенная нелинейность полученной эмпирической зависимости насыщения O_2 от солнечной радиации. На графике выделяются две точки перегиба зависимости – минимум O_2 при уровне приходящей радиации около 6 МДж/м $_2$ в сут и максимум при 26 МДж/м $_2$ в сут. Общий вид полученной зависимости не меняется и для параметризации подобной зависимости на глубине фактических наблюдений $H = 0,25$ м, только экстремумы насыщения O_2 смещены в меньшую сторону значений поглощенной радиации. Отметим, что на эту глубину проникает лишь треть приходящей радиации.

Аналогичными по структуре эмпирическими уравнениями 3 и 4 может быть описана связь между инсоляцией и фотосинтезом фитопланктона (рис. 3 в, г).

$$\ln Y = -0,82 + 0,23 \times I_0 - 0,0079 \times I_0^2 - 0,000081 \times I_0^3, (n = 31, R = 0,91) (3)$$

где Y – валовый фотосинтез мг O_2 /л в сут, I_0 – приходящая на поверхность водоема солнечная радиация, МДж/м $_2$ в сут (рис. 3 в).

$$\ln Y = -0,59 + 0,77 \times I_z - 0,10 \times I_z^2 + 0,0040 \times I_z^3, (n = 12, R = 0,97) (4)$$

где Y – валовый фотосинтез мг O_2 /л в сут, I_z – проникающая на глубину экспонирования проб солнечная радиация, МДж/м $_2$ в сут (рис. 3 г).

Полученные эмпирические зависимости наглядно показывают наличие предельного максимума фотосинтеза при 25 МДж/м $_2$ в сут приходящей солнечной радиации.

Таким образом, максимум насыщения воды кислородом, как и максимум фотосинтетической аэрации, смещен в сторону более низких значений по сравнению с максимумом инсоляции и наблюдается при энергии достигающей поверхности водоема солнечной радиации около 25 МДж/м $_2$ в сут. Можно полагать, что это происходит вследствие инерционности процессов накопления биомассы водорослей в сезонном аспекте; в результате максимум последней отмечается позднее максимума получаемой водоемом инсоляции [14].

Температурный «сигнал» – один из наиболее инерционных в сезонном аспекте, однако влияние средней температуры воды и ее изменчивости очень велико [15]. Известно, что зависимость интенсивности фотосинтеза от температуры близка к теоретической кривой Крюга [16], что наблюдалось и в наших экспериментах [10, 11].

Тесную связь между температурой воды и фотосинтезом можно отразить уравнением 5 (рис. 4 а):

$$\ln Y = -0,711 + 0,0053 \times t^2, (n = 19, R = 0,99) (5)$$

где Y – валовый фотосинтез мг O_2 /л в сут, t – температура воды, °С.

Между фотосинтезом фитопланктона и содержанием кислорода также наблюдается тесная зависимость (уравнение 6, рис. 4 б):

$$Y = 90,13 + 0,34 \times A^2, (n = 20, R = 0,96) (6)$$

где Y – содержание кислорода, % насыщения, A – валовый фотосинтез фитопланктона (мг O_2 /л в сут).

В результате не менее тесная, хотя и более сложная эмпирическая зависимость отмечена также между температурой и насыщенностью воды кислородом (уравнение 7, рис. 4 в):

$$Y^{-1} = 0,011 - 0,00022 \times t + 0,0000304 \times t^2 - 0,00000106 \times t^3, (n = 11, R = 0,98) (7)$$

где Y – содержание кислорода, % насыщения, t – температура воды, °С. Полученный

график наглядно показывает наличие слабо выраженной взаимосвязи насыщения воды кислородом и ее температуры в диапазоне от 5 до 20 °С и сильную зависимость насыщения O_2 при более высоких температурах.

Максимальная «эффективность» фотосинтетической аэрации (соотношение между чистым фотосинтезом (Net) и деструкцией (BOD_1)) наблюдается при температуре 18–20 °С, а при более высокой температуре понижается (уравнение 8, рис 4 г):

$$Y = -1,15 + 0,28 \times t - 0,0076 \times t^2, \\ (n = 11, R = 0,92) \quad (8)$$

где Y – соотношение между чистым фотосинтезом и деструкцией, t – температура воды, °С.

Очевидно, эффективность фотосинтетической аэрации растет весной и в начале лета синхронно с увеличением температуры. При температуре 16–22 °С аэрация достигает своего максимума в 1,25 и при дальнейшем прогреве выше 25 °С заметно понижается.

С ростом температуры воды биомасса фитопланктона, как правило, повышается (уравнение 9, рис. 5 а):

$$\ln Y = 6,72 + 0,0094 \times t, \quad (n = 12, R = 0,89) \quad (9)$$

где Y – биомасса фитопланктона $г/м^3$, t – температура воды, °С.

Вполне естественно, что интенсивность обогащения воды кислородом в процессе фотосинтеза фитопланктона зависит от биомассы последнего (уравнение 10, рис. 5 б):

$$\ln Y = 4,48 + 0,01 \times B^{1,5}, \\ (n = 12, R = 0,99) \quad (10)$$

где Y – содержание кислорода в воде в % насыщения; B – биомасса фитопланктона, $г/м^3$.

Рост содержания основного фотосинтетического пигмента хлорофилла a также обеспечивает повышение насыщенности воды кислородом [17] (рис. 5 в).

Доступность кислорода при повышении его насыщенности заметно стимулирует процессы деструкции, т.е. потребление кислорода гетеротрофными звеньями планктонной экосистемы (уравнение 11, рис. 5 г).

$$Y = 4,93 - 0,097 \times O_2 + 0,00060 \times O_2^2, \\ (n = 15, R = 0,99) \quad (11)$$

где Y – BOD_1 , $мг O_2/л$ в сутки, O_2 – насыщенность воды кислородом, %.

На графиках 5 в и г обращает на себя внимание общая для них точка отрицательного экстремума насыщения O_2 , соответствующая

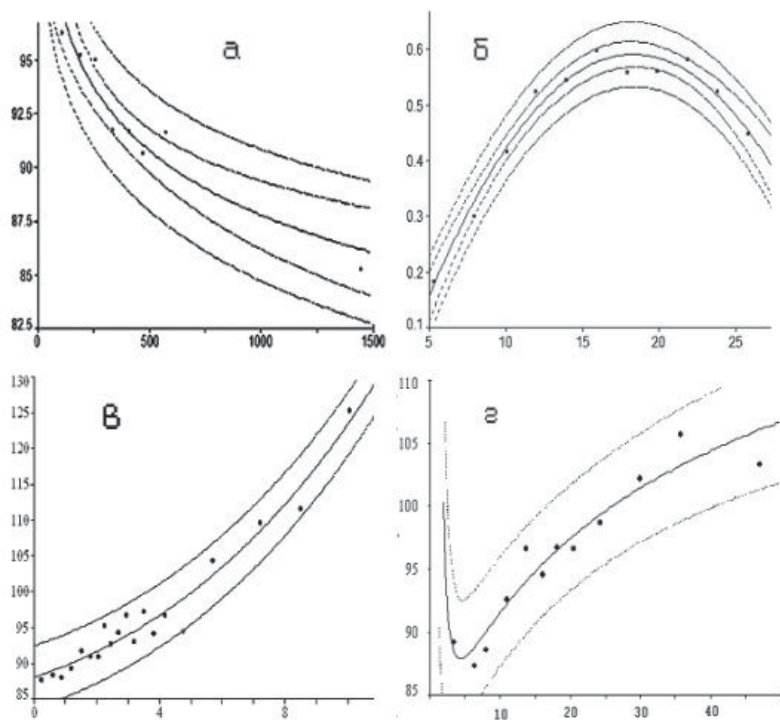


Рис. 4. Зависимость насыщенности воды кислородом (%) от температуры воды (°С) и продуктивности фитопланктона ($г O_2/м^3$ в сут). а – связь между температурой и фотосинтезом; б – связь между фотосинтезом и содержанием кислорода; в – связь между температурой и содержанием кислорода; г – соотношение чистый фотосинтез/деструкция в зависимости от температуры.

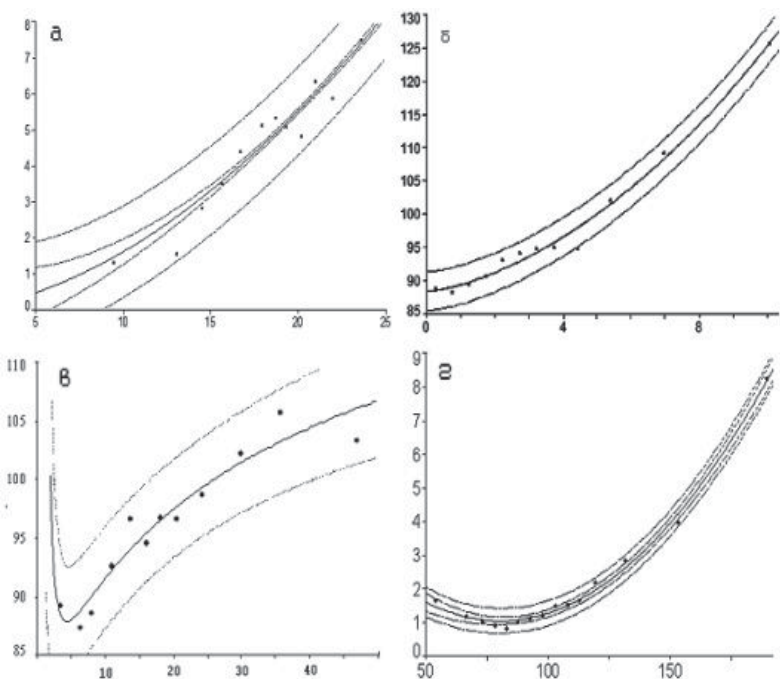


Рис. 5. Зависимость насыщенности воды кислородом (%) и его потребления от температуры воды (°С), обилия фитопланктона ($г/м^3$) и содержания хлорофилла a ($мкг/л$). а – связь между температурой и биомассой фитопланктона; б – связь между биомассой фитопланктона и содержанием кислорода; в – связь между хлорофиллом a и содержанием кислорода; г – связь между содержанием кислорода и интенсивностью его потребления.

87 % и присутствующая в эмпирических уравнениях хлорофилла и деструкции.

Исходя из полученных зависимостей нетрудно заметить, что перенасыщение воды кислородом наиболее вероятно при температуре воды выше 20-22 °С и валовом фотосинтезе, превышающем 3-5 мг O₂/л в сут (рис. 3-5). Величина «чистого» фотосинтеза в такие периоды превышала 0,6–0,7 мг O₂/л в сут.

Таким образом, температурный режим водоема, наряду с инсоляцией, играет значительную роль в процессах фотосинтетической аэрации. Можно предположить, что относительно кратковременные климатические вариации могут быть причиной соответствующих (в сезонном и межгодовом масштабах времени) колебаний продуктивности фитопланктона – основного источника фотосинтетической аэрации и, как следствие, межгодовых различий насыщенности воды кислородом.

Так, содержание кислорода в воде в % насыщения в среднем за июнь–сентябрь 1979–2011 гг. колебалось в пределах от 81,2 (2005 г.) до 103,2 (1986 г.) при средней величине 92,5±1,2 мг O₂/л в сут. Максимальные значения этого показателя, как правило, приходились на годы с интенсивным прогревом водоема и высокой продукцией фитопланктона. В межгодовом аспекте насыщенность воды кислородом в летние месяцы положительно коррелировала с тем-

Ключевые слова:

климатические вариации, фитопланктон, фотосинтетическая аэрация, содержание кислорода в воде

пературой воды ($r = 0,47$) и отрицательно с ее прозрачностью ($r = -0,67$).

В годы повышенного обилия и продуктивности фитопланктона насыщение кислорода в воде возрастало. Так, средние за июнь–сентябрь показатели содержания хлорофилла *a* и интенсивности фотосинтеза фитопланктона положительно коррелировали с содержанием кислорода в % насыщения ($r = 0,87$ и $0,83$, соответственно). Повышение концентрации кислорода стимулировало процессы деструкции. Так, между содержанием кислорода (в % насыщения) и его суточным потреблением BOD₁ отмечалась положительная корреляция ($r = 0,69$). Таким образом, доступность кислорода стимулирует процессы гетеротрофного преобразования энергии солнечной радиации.

Подобная многолетняя динамика содержания кислорода может быть достоверно смоделирована на основе полученных уравнений множественной линейной регрессии, в число независимых переменных которых естественно включаются показатели фотосинтетической активности и обилия фитопланктона (уравнения 1-3, табл. 1). Включение гидрофизических показателей может «улучшить» характеристики моделей (уравнение 4, табл. 1). С другой стороны, ориентировочная оценка и прогноз содержания кислорода возможны и при отсутствии сведений по фитопланктону на основе лишь коррелирующих с показателями обилия и продуктивности фитопланктона гидрофизических данных (уравнение 5, табл. 1, рис. 6), что подчеркивает значение кратковременных климатических вариаций в формировании кислородного режима водоема.

Таблица 1

Регрессионные модели содержания кислорода (% насыщения) в летние месяцы

Уравнение	Годы	Переменные	B	Std.Err.	t	p-level	R	Durbin-Watson d
1	1979-2011	Intercept	83,82	2,56	32,80	0,000000	0,68	2,28
		Валовый фотосинтез	3,45	0,76	4,54	0,000133		
2	1979-2011	Intercept	83,05	2,52	33,02	0,000000	0,73	1,88
		Валовый фотосинтез	7,22	2,15	3,36	0,002834		
		Чистый фотосинтез	-6,43	3,46	-1,86	0,076916		
3	1993-2011	Intercept	85,03	2,50	34,02	0,000000	0,77	2,04
		Хлорофилл <i>a</i>	0,44	0,10	4,52	0,000478		
4	1993-2011	Intercept	717,23	214,70	3,34	0,004854	0,87	1,77
		Хлорофилл <i>a</i>	0,47	0,071	6,55	0,000013		
		Уровень водохранилища	-6,25	2,13	-2,94	0,010761		
5	1979-2010	Intercept	81,41	17,80	4,57	0,000148	0,71	2,28
		Прозрачность воды по белому диску	-0,16	0,043	-3,71	0,001218		
		Температура воды	1,43	0,82	1,75	0,093963		

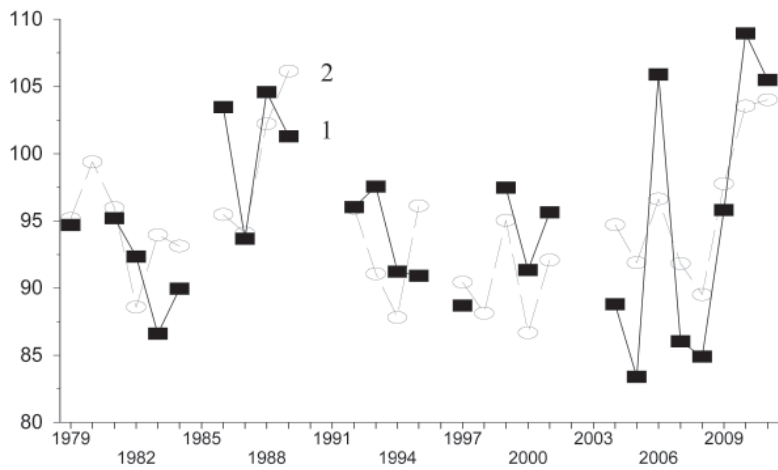


Рис. 6. Содержание растворенного кислорода (% насыщения, 1) в летний период и его расчет по уравнению 5, табл. 1.

Заключение

Таким образом, как во внутрисезонном, так и в многолетнем аспектах насыщенность воды кислородом в безледный период коррелирует с показателями продуктивности и обилия фитопланктона. При слабом развитии фитопланктона (содержание хлорофилла $a < 5$ мкг/л) содержание кислорода в воде определяется гидрометеорологическими факторами, а при более высоком – процессами фотосинтетической аэрации. С ростом содержания кислорода увеличивается интенсивность процессов его окисления. В годы повышенной инсоляции и температуры интенсивность фотосинтетической аэрации возрастает. В связи с этим можно предполагать, что при сохранении наблюдаемой тенденции повышения температуры воды

будет также возрастать как роль фитопланктона в формировании кислородного режима водоема, так и уровень насыщения воды кислородом (вплоть до перенасыщения) в летний период.

Литература

- Sladeček V. System of water quality from the biological point of view // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 1973. Bd. 7. S. 1-218.
- Одум Ю. Основы экологии М.: Мир, 1975. 740 с.
- Винберг Г.Г. Значение фотосинтетической реаэрации в процессах самоочищения водоемов // Труды 5-й конференции по изучению внутренних вод Прибалтики. Минск. 1959. С. 251-255.
- Винберг Г.Г. Фотосинтез фитопланктона в биологических прудах полей фильтрации г. Минска / Г.Г. Винберг, Т.Н. Сивко // Докл. АН БССР. Минск, 1960. Т. 4. № 11. С. 3-23.
- Девяткин В.Г. Состав и продуктивность фитопланктона в прибрежной зоне Рыбинского водохранилища // Пресноводные гидробионты и их экология. Л.: Наука, 1983. С. 51–70.
- Девяткин В.Г. Структура и продуктивность литоральных альгоценозов водохранилищ Верхней Волги. Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М.: МГУ, 2003. 48 с.
- Пырина И.Л. Свет как фактор продуктивности фитопланктона во внутренних водоемах. Дис. ... д-ра биол. наук. СПб.: Ин-т озероведения РАН, 1995. 47 с.
- Винберг Г.Г. Первичная продукция водоемов. Минск: АН БССР, 1960. 329 с.
- Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. 240 с.



10. Девяткин В.Г. Гидрофизические факторы продуктивности литорального фитопланктона: влияние гидрофизических факторов на динамику продуктивности фитопланктона / В.Г. Девяткин, Н.Ю. Метелева, И.В. Митропольская // Биология внутренних вод. 2000. № 1. С. 45-52.
11. Девяткин В.Г. Гидрофизические факторы продуктивности литорального фитопланктона: корреляционные связи между гидрофизическими факторами и продуктивностью фитопланктона / В.Г. Девяткин, Н.Ю. Метелева, И.В. Митропольская // Биология внутренних вод. 2000. № 3. С. 42-51.
12. Adrian R. A long-term study of the Heiligensee (1975-1992). Evidence for effects of climatic change on the dynamics of eutrophied lake ecosystems / R. Adrian, R. Deneke, U. Mischke, R. Stellmacher, P. Lederer // Arch. Hydrobiol. 133. Stuttgart. May, 1995. № 3. P. 315-337.
13. Арэ Ф.Н. О проникновении солнечной радиации в воду / Ф.Н. Арэ, Д.Н. Толстяков // Метеорология и гидрология. 1969. № 6. С. 58-64.
14. Девяткин В.Г. Влияние температуры воды на структурные и функциональные характеристики литорального фитопланктона: влияние температуры и солнечной радиации / В.Г. Девяткин, Н.Ю. Метелева, И.В. Митропольская // Вестник Гродненского государственного университета им. Я. Купалы. 2009. Серия 2. № 2 (82). С. 129-134.
15. Harris P.H. Phytoplankton Ecology. Structure, Functioning and Fluctuation. London, N.Y.: Chapman a Hall, 1986. 384 p.
16. Константинов А.С. Общая гидробиология: учеб. пособие. М.: Высшая школа, 1972. 472 с.
17. Девяткин В.Г. Влияние температуры воды на структурные и функциональные характеристики литорального фитопланктона: фотосинтез / В.Г. Девяткин, И.В. Митропольская, Н.Ю. Метелева // Вестник Гродненского государственного университета им. Я. Купалы. 2010. Серия 2. № 1 (92). С. 109-114.



V.G. Devyatkin, N.Yu. Meteleva, P.A. Vainovskii

ROLE OF PHYTOPLANKTON IN THE FORMATION OF OXYGEN REGIME OF A WATHERBODY IN VIEW OF CLIMATIC VARIATIONS

It is shown that on intra-seasonal as well as long-term scale variability the oxygen saturation of water during the ice-free period correlates with phytoplankton abundance and productivity. During years of increased insolation and temperature, the intensity of photosynthetic aeration and oxygen saturation of water increase. Thus in case of future development of climatic changes under global warming scenario, significant increases in plankton algae productivity, photosynthetic aeration and the processes of heterotrophic transformation of solar radiation energy can be expected.

Key words: Climatic changes, phytoplankton, photosynthetic aeration, oxygen saturation

ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ УСЛОВНО ПАТОГЕННЫХ И САПРОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В УСЛОВИЯХ СТРЕССА

Исследована динамика сохранения жизнеспособности культур условно патогенных и сапротрофных микроорганизмов в искусственной среде обитания с лимитом по азоту. Выявлены особенности динамики численности живых бактерий в зависимости от таксономической принадлежности, установлено образование некультивируемых форм бактерий при длительной инкубации.

Материалы и методы исследования

В качестве модельных микроорганизмов использованы штаммы бактерий *Alcaligenes faecalis* 415, *Enterobacter aerogenes* ГИСК 418, *Proteus vulgaris* НХ 19222, *Klebsiella pneumoniae* 1954. Культуры выращивали во флаконах объёмом 500 мл, содержащих 300 мл мясопептонного бульона, в течение суток без перемешивания при 37 ± 1 °С, с пересевом на среду следующего состава (г/л): малаг – 3,0; дрожжевой экстракт – 0,1; K_2HPO_4 – 3; KH_2PO_4 – 2; NH_4Cl – 1,5; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0,2; $MnSO_4 \times H_2O$ – 0,1; $CaCl_2$ – 0,02; $FeSO_4 \times 7H_2O$ – 0,02, $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ – 0,002; pH 7,0. После 24 ч культивирования в тех же условиях для создания трофического стресса микроорганизмы пересеивали на среду того же состава с пятикратным уменьшением количества источника азота (0,3 г/л NH_4Cl). Полученную культуру выращивали в течение суток при 37 ± 1 °С, после чего помещали для дальнейшей инкубации в условия комнатной температуры.

Жизнеспособность бактерий оценивали по количеству колониеобразующих единиц (КОЕ/мл), периодически отбирая пробы для высева на мясопептонный агар. Общее количество клеток, в расчёте на 1 мл, подсчитывали в камере Горяева. Соотношение живых (включая некультивируемые) и мёртвых бактерий определяли методом люминесцентной микроскопии с помощью набора красителей Live/Dead (Baclight™). Количество жизнеспособных некультивируемых клеток рассчитывали по разнице между общим количеством живых клеток и величиной КОЕ/мл.

Для облегчения прорастания длительно голодавших клеток и возможного повыше-

Введение

Некультивируемые формы образуются в ответ на неблагоприятные изменения условий окружающей среды [1]. Особенно актуально изучение условий формирования и реактивации некультивируемых форм патогенных и условно патогенных для человека микроорганизмов и свойств после их восстановления, поскольку культуральными методами часто не удаётся выявить источник инфекции [2]. Как правило, учёные изучают динамику потери культивируемости в стрессовых условиях, характерных для естественной и искусственной среды обитания микроорганизмов. Виды стресса включают в себя трофический и/или осмотический (морская и пресная вода, минимальное содержание питательных веществ в субстрате и др.) [3-7], температурный (инкубация при пониженных температурах) [8, 9], химический (хлор водопроводной воды, различные промышленные загрязнения и др.) [10] и биологический (биологически активные вещества окружающей микрофлоры и т.д.) [11, 12] стрессы.

Цель нашего исследования – изучение динамики жизнеспособности некоторых условно патогенных и сапротрофных микроорганизмов при длительной инкубации в экспериментально созданных условиях трофического стресса.

Ю.Д. Пахомов*,
младший научный
сотрудник, ФГБУ
Научно-
исследовательский
институт вакцин
и сывороток
им. И.И. Мечникова
Российской академии
медицинских наук

Л.П. Блинкова,
доктор биологических
наук, профессор,
заведующий
лабораторией
микробиологических
питательных сред,
ФГБУ Научно-
исследовательский
институт вакцин
и сывороток
им. И.И. Мечникова
Российской академии
медицинских наук

* Адрес для корреспонденции: yury-pakhomov@yandex.ru

ния высеваемости культур изучаемых микроорганизмов использовали щадящие по питательным веществам условия (мясопептонный бульон, разведённый в пять раз, но обогащённый двадцатью аминокислотами в количестве по 0,05 г/л каждой).

Результаты и их обсуждение

В качестве основного стрессового воздействия был выбран трофический фактор (выращивание на скудной синтетической среде, испытанной другими авторами с целью образования форм покоя – цист у *Azospirillum brasilense*) [13]. Параметры инкубации (температура, оксигенация, величина рН и др.), в основном, соответствовали естественным условиям.

Для всех культур был отмечен рост численности популяции с максимумом на 7 сут (кроме *Alcaligenes faecalis* 415, у которого максимум обнаружен через месяц). Наибольшая численность микроорганизмов составила (в зависимости от вида) 10^7 – 10^9 КОЕ/мл. Дальнейшая динамика жизнеспособности характеризовалась сукцессионной сменой популяций микроорганизмов, выражающейся в чередующихся периодах отми-

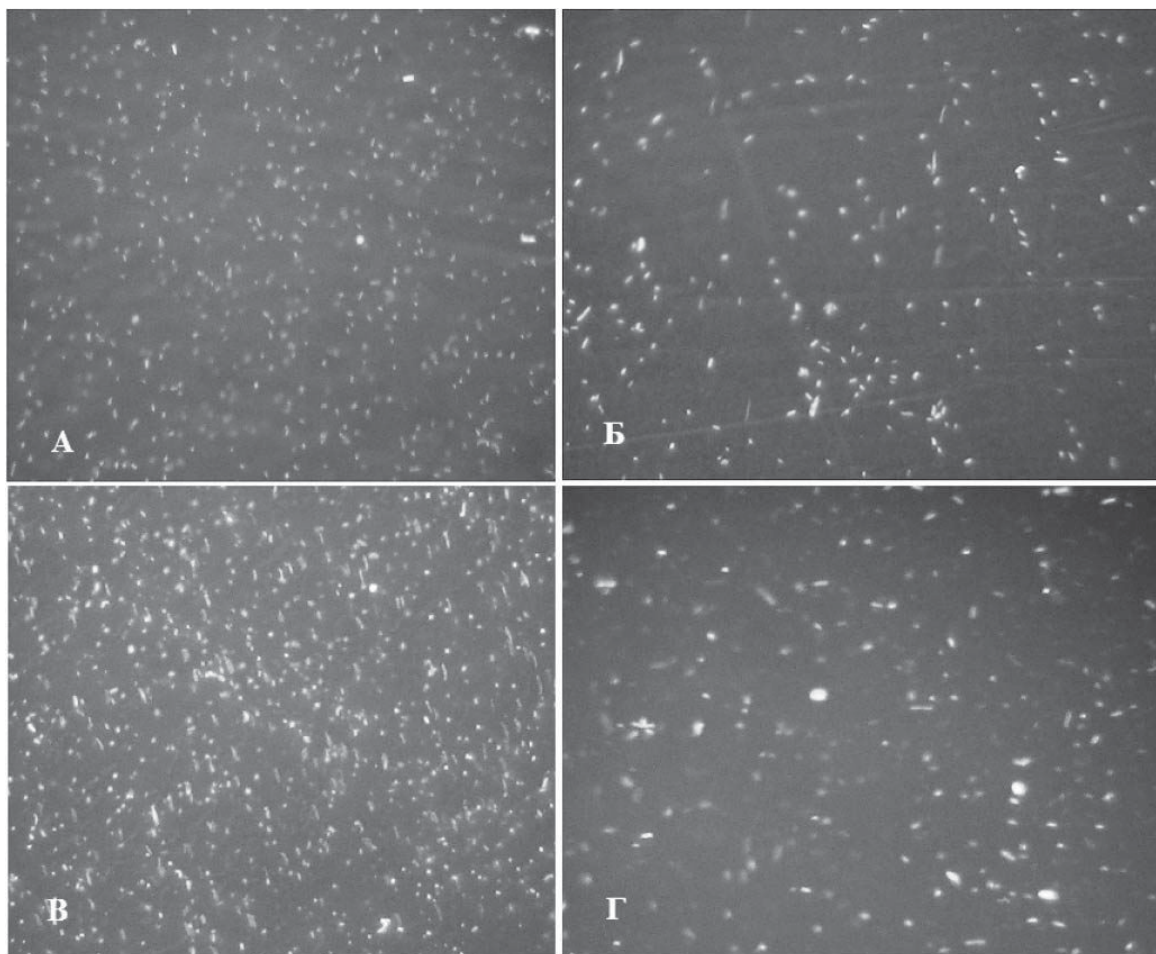
О.В. Никифорова,
лаборант-исследователь,
ФГБУ Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова
Российской академии медицинских наук

рания большей части популяции и следующего за этим роста. Вероятно, в культуре, находящейся в постстационарной фазе, появляются клетки, которые в результате мутации или геномной перестройки получают преимущество перед остальными и оказываются способными к активному росту и размножению с использованием отмерших клеток в качестве питательного субстрата, образуя сменяющие друг друга субпопуляции. Подобная динамика подробно описана для *Escherichia coli* [14].

Нами показано, что к седьмому месяцу инкубации уровень жизнеспособности всех культур, кроме *Alcaligenes faecalis* 415 (78% живых при общей численности в пределах 1×10^8 /мл и величине КОЕ/мл 1×10^3), снизился до уровня, не выявляемого с помощью люминесцентного микроскопа, т.е. численность живых клеток составляла не более 1% от их общего числа.

Что касается колониеобразующих свойств, то *Enterobacter aerogenes* ГИСК 418 в этот пери-

Рис. 1. Живые (зелёные) и мёртвые (красные) клетки исследованных микроорганизмов после 1 года инкубации, окрашенные набором Live/Dead. А) *Enterobacter aerogenes* ГИСК 418; Б) *Klebsiella pneumoniae* 1954; В) *Alcaligenes faecalis* 415; Г) *Proteus vulgaris* HX 19222.



од времени полностью потерял способность образовывать колонии. Для *Proteus vulgaris* НХ 19222 и *Klebsiella pneumoniae* 1954 значения КОЕ/мл составили $2,85 \pm 0,31 \times 10^6$ и $2,2 \pm 0,24 \times 10^6$, соответственно. Эти величины коррелируют с общим количеством живых клеток в 1 мл культуры.

После 1 года наблюдений жизнеспособность у этих микроорганизмов составила 10^3 – 10^6 КОЕ/мл (данные по сохранению жизнеспособности культур представлены в табл. 1). Общее число клеток, подсчитанное в камере Горяева, составило 10^7 – 10^8 кл./мл, а численность живых – более 99 % от общего числа клеток. Наиболее жизнеспособной к этому сроку оказалась культура *Enterobacter aerogenes* (рис. 1). Количество полученных нами некультивируемых клеток к 12 месяцам культивирования составляло от 97,1 % для *Klebsiella pneumoniae* 1954 до более чем 99,99 % для *Proteus vulgaris* НХ 19222. Показано, что клетки изученных микроорганизмов, находясь длительное время в условиях трофического стресса, переходят в некультивируемое состояние. При этом часть некультивируемых клеток может спон-

танно восстанавливать способность к делению, вероятно, за счёт высвобождающихся из разрушенных клеток стимулирующих факторов.

Основная причина перехода микроорганизмов в некультивируемое состояние – необходимость максимального замедления обмена веществ для экономии ресурсов, что обеспечивает более успешное переживание неблагоприятного периода. Однако причиной потери способности к образованию колоний на традиционных средах могут быть также особенности обмена веществ микробов, приспособившихся к росту в условиях недостатка питания. Длительное пребывание микроба в олиготрофных условиях приводит к замедлению метаболизма, а также к появлению более высокоаффинных транспортных белков для лучшего поглощения оставшихся субстратов из окружающей среды [15]. При попадании на богатые среды в такой клетке после индукции метаболизма происходит накопление питательных веществ в концентрациях, которые нарушают жизнедеятельность микроорганизма. Это явление описано в литературе под термином субстрат-ускоренная гибель клеток [16–18]. Кроме того, как упоминалось выше, длительно находящиеся в постстационарной фазе микроорганизмы могут адаптироваться благодаря

Таблица 1

Сохранение жизнеспособности изученных культур микроорганизмов после 1 года инкубации

Микроорганизм	Метод анализа	Результат
<i>Alcaligenes faecalis</i> 415	Максимальное значение КОЕ/мл (1 месяц)	$7,1 \pm 0,78 \times 10^7$
	КОЕ/мл	$5,09 \pm 0,56 \times 10^5$
	Общее число клеток/мл	$1,10 \pm 0,12 \times 10^8$
	% живых клеток	68,6
	% клеток формирующих колонии	0,67
<i>Proteus vulgaris</i> НХ 19222	Максимальное значение КОЕ/мл (7 дней)	$4,77 \pm 0,52 \times 10^8$
	КОЕ/мл	$2,10 \pm 0,23 \times 10^3$
	Общее число клеток/мл	$5,80 \pm 0,64 \times 10^7$
	% живых клеток	99,4
	% клеток, формирующих колонии	0,0036
<i>Enterobacter aerogenes</i> ГИСК 418	Максимальное значение КОЕ/мл (7 сут.)	$4,9 \pm 0,54 \times 10^8$
	КОЕ/мл	$2,15 \pm 0,24 \times 10^6$
	Общее число клеток/мл	$2,58 \pm 0,25 \times 10^8$
	% живых клеток	99,6
	% клеток формирующих колонии	0,84
<i>Klebsiella pneumoniae</i> 1954	Максимальное значение КОЕ/мл (7 сут.)	$2,35 \pm 0,26 \times 10^8$
	КОЕ/мл	$5,42 \pm 0,6 \times 10^6$
	Общее число клеток/мл	$2,76 \pm 0,3 \times 10^8$
	% живых клеток	66,4
	% клеток формирующих колонии	2,9

генетическим изменениям к питанию веществами, которые высвобождаются из лизированных клеток. В литературе для *Escherichia coli* показано, что клетки субпопуляций, образующиеся в постстационарной фазе, имеют генетические детерминанты, усиливающие метаболизм аминокислот [19]. В этих условиях микроорганизмам для восстановления способности к росту на полноценной богатой среде необходима перестройка структурных компонентов мембраны, а также, по-видимому, реверсия произошедших ранее изменений в геноме. Можно предположить, что в нашем эксперименте возникла аналогичная ситуация. Об этом, кроме того, может свидетельствовать снижение скорости роста, выражающееся в задержке появления колоний. Так, колонии *Enterobacter aerogenes* ГИСК 418 на плотной среде появлялись после засева только на 2–5 сут инкубации.

В следующих опытах мы постарались учесть возможную генетическую адаптацию популяции клеток к существованию в длительно инкубируемых культурах, а также то, что среда в таких условиях крайне бедна питательными веществами. Принимая во внимание эти факты, нами была сделана попытка реанимации некультивируемых форм путём посева на традиционный питательный бульон, разведённый в пять раз, с добавлением смеси из двадцати основных аминокислот. При указанной методике повышения высеваемости (т.е. выхода микроорганизмов из некультивируемого состояния) для четырёх исследованных видов эффект отмечен только у *Proteus vulgaris* НХ 19222. Количество культивируемых клеток этого вида достоверно увеличилось на два порядка, с $2,10 \pm 0,23 \times 10^3$ до $2,50 \pm 0,28 \times 10^5$, что составляло примерно 0,1 % от общего числа живых клеток, визуализируемых с помощью микроскопа.

Заключение

Таким образом, для ряда условно патогенных и сапротрофных микроорганизмов изучена динамика изменения жизнеспособности бактерий при длительной инкубации в условиях стресса, приближенных к природным, и сделана попытка пробуждения некультивируемых клеток в шадящих условиях. Показано, что формирование некультивируемых форм происходит в ответ не только на наиболее распространённые стрессовые факторы, но и на другие условия, отличающиеся длительностью воздействия, которые можно обнаружить, например, в стоячих олиготрофных водоёмах.

Ключевые слова:

жизнеспособность,
некультивируемые
формы,
стресс,
длительное
культивирование

Литература

1. Oliver J.D. The viable but nonculturable state in bacteria // J. Microbiol., 2005., V. 43, № 5, p. 93-100.
2. Aulet O. Detection of viable and viable nonculturable *Vibrio cholerae* O1 through cultures and immunofluorescence in the Tucumán rivers, Argentina / Aulet O., Silva A., Fraga S.G., Pichel M., Cangemi R., Gaudio C., Porcel N., Jure M.A., de Castillo M. C., Binsztein N. // Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical, 2007. V. 40. № 4. P. 385-390.
3. Signoretto C. Cell wall chemical composition of *Enterococcus faecalis* in the viable but nonculturable state / Signoretto C., Lleo` M.M., Tafi M.C., Canepari P. // Appl. Environ. Microbiol., 2000. V. 66. № 5. P. 1953–1959.
4. Masuda Y. Resuscitation of *Tenacibaculum* sp., the causative bacterium of spotting disease of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius*, from the viable but non-culturable state / Masuda Y., Tajima K., Ezura Y. // Fisheries Science., 2004. V. 70. P. 277–284.
5. Bjergbæk L.A. Formation of nonculturable *Escherichia coli* in drinking water / Bjergbæk L.A., Roslev P. // J. Appl. Microbiol., 2005. V. 99. P. 1090–1098.
6. Sachidanandham R. A dormancy state in nonspore-forming bacteria / Sachidanandham R., Gin K.Y.H. // Appl. Microbiol. Biotechnol., 2009. № 81. P. 927–941.
7. Ganesan B. Carbohydrate starvation causes a metabolically active but nonculturable state in *Lactococcus lactis* / Ganesan B., Stuart M.R., Weimer B.C. // Appl. Environ. Microbiol., 2007. V. 73. №. 8. P. 2498–2512.
8. Whitesides M.D. Resuscitation of *Vibrio vulnificus* from the viable but nonculturable state / Whitesides M.D., Oliver J.D. // Appl. Environ. Microbiol., 1997. V. 63. № 3. P. 1002-1005.
9. Leriche V. Viable but nonculturable *Salmonella typhimurium* in single- and binary-species biofilms in response to chlorine treatment / Leriche V., Carpentier B. // J. Food Protect., 1995. V. 58. № 11. P. 1186-1191.
10. Awais R. A recombinant bacteriophage-based assay for the discriminative detection of culturable and viable but nonculturable *Escherichia coli* O157:H7 / Awais R., Fukudomi H., Miyanaga K., Unno H., Tanji Y. // Biotechnol. Prog., 2006. V. 22. №. 3. P. 853-859.
11. Диденко Л.В. Ультроструктура *Yersinia pseudotuberculosis* в процессе обратимого перехода в покоящееся (некультивируемое) состояние в ассоциации с сине-зелеными водорослями / Л.В. Диденко, Н.Д. Константинова, Л.В. Солохина, В.И. Пушкарёва, В.Ю. Литвин // Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., 2002. № 1. С. 17-23.

12. Солохина Л.В. Образование покоящихся форм и изменчивость *Yersinia pseudotuberculosis* под воздействием сине-зеленых водорослей (цианобактерий) и их экзометаболитов / Л.В. Солохина, В.И. Пушкарева, В.Ю. Литвин // Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол., 2001. № 3. С. 17-22.
13. Mulyukin A.L. Diverse morphological types of dormant cells and conditions for their formation in *Azospirillum brasilense* / Mulyukin A.L., Suzina N.E., Pogorelova A.Yu., Antonyuk L.P., Duda V.I., El-Registan G.I. // Microbiology, 2009. V. 78. №. 1. P. 33–41.
14. Finkel S.E. Long-term survival during stationary phase: evolution and the GASP phenotype. / Nature Rev. Microbial. 2006. V. 4. P. 113-120.
15. Albertson H.N. Starvation-induced modulations in binding protein-dependent glucose transport by the marine *Vibrio* sp. S14 / Albertson H.N., Nyström N., Kjelleberg S. // FEMS Microbiol. Let., 2005. V. 70. № 2. P. 205–209.
16. Postgate J.R. Accelerated death of *Aerobacter aerogenes* starved in the presence of growth-limiting substrates / Postgate J.R., Hunter J.R. // J. Gen. Microbiol., 1964. V. 34. P. 459-473.
17. Strange R.E. Substrate – accelerated death' of *Aerobacter aerogenes* / Strange R.E., Dark F.A. // J. Gen. Microbiol., 1965. V. 39. P. 215-228.
18. Мулюкин А.Л. Покоящиеся формы *Micrococcus luteus* и *Arthrobacter globiformis*, не прорастающие на стандартных средах // А.Л. Мулюкин, Е.В. Дёмкина, Н.А. Кряжевских, Н.Е. Сузина, Л.И. Воробьева, В.И. Дуда, В.Ф. Гальченко, Г.И. Эль-Регистан // Микробиология, 2009. Т. 78. № 4. С. 456-468.
19. Vulić M. *Evolutionary cheating* in *Escherichia coli* Stationary phase cultures / Vulić M., Kolter R. // Genetics, 2001. V. 158. P. 519–526.



Yu.D. Pakhomov, L.P. Blinkova, O.V. Nikiforova

VIABILITY OF OPPORTUNISTIC AND SAPROTROPHIC MICROORGANISMS UNDER STRESS CONDITIONS

A dynamics of viability conservation of opportunistic and saprotrophic microorganisms in nitrogen limited artificial habitat was studied. It was shown that taxonomic status influences on dynamics peculiarities of bacterial number and formation of nonculturable forms takes place during long-term incubation.

Key words: viability, nonculturable forms, stress, long-term incubation

ХОЛОДНОВОДНЫЙ ПРЕСНОВОДНЫЙ АКВАРИУМНЫЙ КОМПЛЕКС

КАК ОСНОВА ДЛЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На базе Лимнологического института СО РАН функционирует холодноводный пресноводный аквариумный комплекс, деятельность которого направлена на проведение экспериментальных работ по выяснению закономерностей функционирования экосистемы оз. Байкал. Комплекс работает на основе модульного принципа и состоит из четырех автономных независимых блоков – проточных и замкнутых установок с регулируемыми параметрами среды. В нём содержатся как космополитные, так и эндемичные виды, принадлежащие разным таксономическим группам – более 80 культур одноклеточных водорослей и цианобактерий, 27 видов гидробионтов.

Введение

В мировой практике вопросы совершенствования методов искусственного содержания и разведения ценных гидробионтов в настоящее время выдвигаются на первый план [1]. В России для этих целей используются экспериментальные аквариумные комплексы, которые функционируют преимущественно в составе научно-исследовательских учреждений [2]. Научные междисциплинарные эксперименты, выполненные на базе экспериментальных комплексов, позволяют существенно улучшить многие аспекты современной биотехнологии культивирования гидробионтов, что является особенно актуальным для исследования эндемичных видов организмов, обитающих в ультраолиготрофных и холодноводных водах.

Особенно интересны исследования по культивированию организмов из нетипичных (экстремальных) условий обитания. В этом аспекте оз. Байкал уникально разнообразием эндемичных гидробионтов. Для изучения таких организмов *in vivo* и закономерностей функционирования экосистемы оз. Байкал в

целом был создан экспериментальный комплекс аквариумных установок.

В 2004 г. в Байкальском музее Иркутского научного центра СО РАН открыта уникальная Аквариумная вода, в которую поступает непосредственно из оз. Байкал. Аквариумная вода является важной частью музейной экспозиции. Однако научно-исследовательские работы и модельные эксперименты на её базе проводить пока не представляются возможным, т.к. основные функции музея – это формирование научных фондовых коллекций и банка данных по экосистеме оз. Байкал, эколого-просветительская и выставочная деятельность, а также пропаганда научных знаний.

В отличие от живой экспозиции Байкальского музея холодноводный пресноводный аквариумный комплекс (ПАК) создан с целью проведения модельных экспериментов по междисциплинарным исследованиям и действует при ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук (ЛИН СО РАН), который находится в 70 км от озера Байкал. Институт оснащен научным оборудованием, позволяющим проводить работы по современным и актуальным направлениям (молекулярная биология, геномика, сенсорная физиология, этология, биохимическая экология, клеточная биология). Таким образом, применение аквариумов ПАК позволяет не только содержать уникальных байкальских гидробионтов, но и проводить эксперименты и наблюдения, трудноосуществимые в естественных условиях с использованием таких современных методов изучения гидробионтов, как методы молекулярной биологии, биохимического анализа, электронной микроскопии и видеонаблюдения.

О.Ю. Глызина*

кандидат биологических наук, руководитель Пресноводного аквариумного комплекса, старший научный сотрудник, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

А.В. Глызин,

кандидат биологических наук, научный консультант, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

* Адрес для корреспонденции: Glyzina@lin.irk.ru

Фундаментальной научной задачей, определившей актуальность создания ПАК, является исследование комплекса влияющих на устойчивость аквакультур лимитирующих факторов среды, эколого-морфологических и физиолого-биохимических особенностей байкальских гидробионтов с использованием различных подходов. Целью настоящей работы являлось описание структуры и основ функционирования холодноводного ПАК и первых оригинальных результатов его использования как инструмента в фундаментальных и прикладных исследованиях.

Материалы и методы исследования

Особенности экспериментальных установок
Технологическое решение общей конфигурации ПАК основывается на уже проводимых в институте междисциплинарных исследованиях. Комплекс работает на основе модульного принципа [2]. Каждый модуль представляет собой автономную независимую установку (блок). Решение технических и научно-методических вопросов при организации и работе ПАК основывается на принципах, изложенных в [3].

Для содержания гидробионтов и проведения экспериментов авторами разработаны и адаптированы несколько установок, основой которых являются классические аквариумы и лабораторные термостатированные камеры – холодильники отечественных и зарубежных производителей. В камеры подведена система водоснабжения и канализации, что позволяет создать условия с проточной, полупроточной байкальской и водопроводной водой. Продолжительность экспериментов в акваустановках составляла от одной недели до нескольких лет.

Для всех блоков ПАК предусмотрена возможность контроля за системой регулирования различных параметров среды обитания гидробионтов (температура, освещение, состав воды и скорость ее потока). Водопроводная вода, поступающая из центральной системы водоснабжения г. Иркутск (р. Ангара) очищается с использованием двухступенчатого фильтра «Аква-Фэлп» («Воронеж-Аква», Россия), состоящего из полипропиленового фильтрующего элемента с пористостью 1 мкм и угольного, импрегнированного серебром, а затем насыщается кислородом с помощью компрессоров. Байкальская вода, поставляемая ООО «Вода Байкала», используется без дополнительной очистки. В аквариумах объемом от 1 до 250 л при помощи прибора ТРМ202 («Овен»,

Л.В. Суханова,
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, доцент, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

М.Л. Тягун,
кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

Ю.П. Сапожникова,
научный сотрудник, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

О.И. Белых,
кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

Е.В. Дзюба,
кандидат биологических наук, заведующий лабораторией ихтиологии, ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук

Россия) и камер-холодильников поддерживается температура от 2 до 12 °С. В качестве источников света используются фотолуминесцентные светильники ЛПБ 2004А-1 и лампы с разным спектральным режимом. Режим освещения «день-ночь» обеспечивается таймером УТ1-Рис («Овен», Россия). Освещенность в основной массе опытов в среднем составляет 200 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Начальная стерилизация акваустановок проводится 1 % раствором антисептика «Анавидин» [4] с последующей тщательной отмывкой препарата, и контролем стерильности путем отбора смывов и их микробиологическим посевом на питательные среды. Состав воды регулярно контролируется аккредитованной лабораторией гидрохимии и химии атмосферы ЛИН СО РАН. При контрольном содержании гидробионтов рН поддерживается в пределах 7,1–7,5.

Успешное содержание эндемичных видов гидробионтов, особенно сложных симбиотических сообществ, кроме непрерывной работы акваустановок требует применения комплекса современных методов контроля за состоянием живых систем. Использование биохимических маркеров [5], например, позволяет экспрессно и с высокой степенью чувствительности обнаруживать изменения жизненного состояния организмов, содержащихся в аквариумах. Это даст возможность получить более точные количественные и качественные показатели факторов, лимитирующих рост, развитие гидробионтов и их жизнедеятельность в искусственных условиях. Контроль биохимических показателей при исследовании гидробионтов также позволит в дальнейшем расширить спектр маркеров, используемых для анализа трофических и симбиотических связей. Также необходим микробиологический мониторинг водной среды с использованием высокочувствительных молекулярно-генетических методов с целью ранней детекции возбудителей бактериальных заболеваний рыб (в первую очередь представителей родов *Aeromonas* и *Flavobacterium*).

В ПАК в настоящее время функционируют четыре блока.

Первый блок представляет собой акваустановку, в которой гидробионты находятся в условиях, максимально приближенных к естественным. Все аквариумы и емкости с байкальской или ангарской природной водой находятся в камерах-холодильниках с датчиками контроля основных параметров среды (состав и скорость потока воды, освещение и температура). В данной установке проводятся экспериментальные рабо-

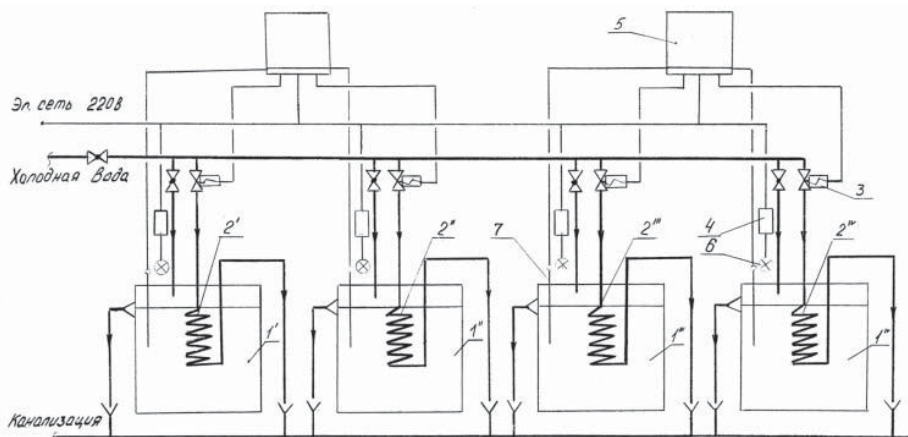
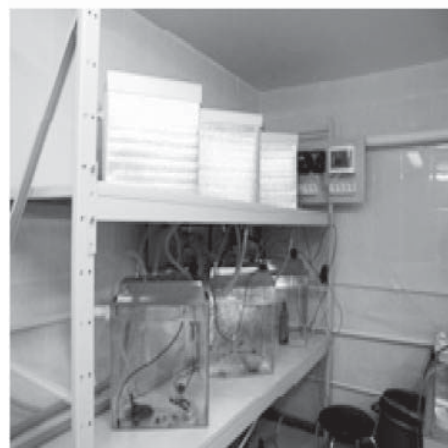
ты по исследованию особенностей роста и развития гидробионтов (водоросли, кремне-роговые губки, амфиподы, рыбы), собранных с различных районов оз. Байкал.

Особое внимание следует уделить проведению в первом блоке исследований по экологической геномике сиговых рыб – гибридизации симпатрических озерных экотипов сига байкальского омуля и сига (*Coregonus migratorius* × *Coregonus baicalensis*).

Фиксация проб для работ по экологической геномике байкальских сиговых рыб осуществляется на эмбриональной, личиночной, мальковой и последующих стадиях развития. Работы включают искусственное оплодотворение, инкубацию икры и выращивание гибридного (F1) и негибридного потомства до взрослого состояния. Эксперименты по скрещиванию/искусственному оплодотворению (в том числе с использованием криоконсервированных половых продуктов) и инкубации икры байкальских сиговых проводятся на основе многолетнего опыта по сбору и хранению икры, ряду экспериментальных работ, физиолого-эмбриологических исследований и литературных данных, характеризующих условия нереста сиговых рыб, а также морфологических и физиологических показателей развития икры.

Второй блок акваустановок разработан для последовательной адаптации стенотермных пресноводных гидробионтов, обитающих при низких температурах. Экспериментальная установка функционирует на базе охлаждающего термостата ТРМ202 и системы внутренних стеклянных холодильников-змеевиков (рис. 1).

Рис. 1. Внешний вид (слева) и принципиальная схема (справа) аквариумной установки для адаптации гидробионтов. Условные обозначения: 1 – аквариум; 2 – змеевик стеклянный; 3 – электромагнитный клапан; 4 – регулятор напряжения; 5 – двухканальный регулятор температуры; 6 – лампа освещения; 7 – термопара.



А.Н. Зайцева,
инженер, ФГБУН
Лимнологический
институт Сибирского
отделения Российской
академии наук

В.А. Куликов,
кандидат технических
наук, научный
сотрудник, ФГБУН
Институт автоматики
и электрометрии
Сибирского
отделения Российской
академии наук

Т.В. Беломестных,
аспирант ФГБУН
Лимнологический
институт Сибирского
отделения Российской
академии наук

Особенностью второго блока является возможность регуляции таких условий среды как освещение, температура, состав воды и проточность в каждом из аквариумов. Это позволяет оптимизировать адаптацию гидробионтов и существенно повышает их выживаемость. В акваустановке с успехом прошли свою адаптацию к искусственным условиям обитания эндемичные байкальские губки (*Lubomirskia baikalensis*) [3, 5, 6] и глубоководные амфиподы (*Acanthogammarus victori*).

В настоящее время акваустановки первого и второго блоков используются для изучения раннего онтогенеза и последующего развития, адаптационной дивергенции и биохимии некоторых эндемичных гидробионтов оз. Байкал, в частности рыб и их гибридов.

В *третьем блоке* разработана и прошла пробные испытания мобильная экспериментальная установка (рис. 2) для изучения поведения и сенсорной экологии байкальских гидробионтов на основе программно-аппаратного комплекса EthoStudio [8]. В работе применен поведенческий метод исследования как наиболее адекватный для наблюдения ответа всего организма и выяснения взаимосвязи его сенсорных способностей с условиями обитания. Экспериментальная установка позволяет моделировать различные звуковые и световые условия содержания гидробионтов.

В настоящее время в ПАК проводятся работы по изучению сенсорной экологии байкальских рыб (на примере байкальского омуля), определению их слуховой чувствительности через оценку поведения в зависимости от различного рода акустических загрязнений. Такого рода эксперименты позволят оценить воздействие антропогенных факторов на популяцию данных рыб в оз. Байкал.

Эксперимент сводится к тесту открытого поля. Тестирование проводится на ярко

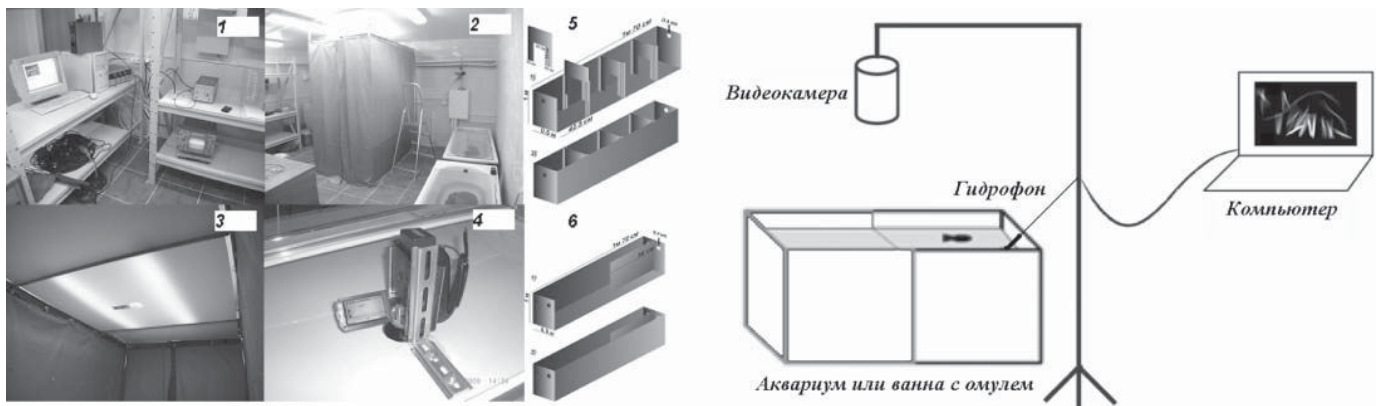


Рис. 2. Внешний вид мобильной экспериментальной установки (слева) и её принципиальная схема (справа) на основе программно-аппаратного комплекса EthoStudio, состоящего из программного обеспечения (1), специального каркаса (2) со шторками для исключения зрительного контакта экспериментатора с исследуемым объектом и собственного освещения над матовым стеклом (3), цифровой видеокамеры HDR-НС5 (4), аквариумов для изучения акустической (5) и химической (6) коммуникации рыб.

освещенной арене белого цвета. Объект помещается на эту арену и в течение определенного времени измеряется его двигательная активность после подачи звукового сигнала разной частоты, на который ранее у рыб был воспитан условный рефлекс. Задача систем автоматизации этологического эксперимента заключается в измерении пройденного пути и нахождении областей предпочтения рыб, по которым можно судить о его чувствительности к звуковому сигналу определенной частоты и интенсивности.

Четвертый блок представлен инкубатором (New Brunswick G25, USA), в котором культивируются эндемичные байкальские и космополитные водоросли и цианобактерии. Культивирование осуществляется со световым режимом 1000-1500 лк (используются лампы белого света) и регулируемым температурным режимом – 11-12 °С.

Монокультуры байкальских цианобактерий получены на среде Z-8 [10] расеевом проб воды на 1 % агаризованную среду в чашки Петри. Другие монокультуры культивируются при температурах 23-25 °С и 36 °С.

Результаты и их обсуждение

В результате работы ПАК в период с 2009 по 2011 гг. была не только создана методика длительного содержания различных байкальских организмов в искусственных условиях, но и поставлен ряд экспериментов, которые позволили получить ценные фундаментальные и приклад-

ные результаты по некоторым биолого-физиологическим, экологическим и биохимическим закономерностям развития и существования байкальских гидробионтов. Полученные результаты показали большую перспективность использования таких аквариумных установок.

Так, в ходе эксперимента в установках первого блока по экологической геномике сиговых рыб обеспечена идентичность условий инкубации икры и последующего выращивания рыб для всех вариантов скрещиваний. В ПАК содержится живая коллекция особей (гибридов первого поколения и негибридных форм).

Начиная с личиночного периода развития у молоди сиговых рыб проводятся исследования морфологических и физиологических качеств, а также наследственно обусловленных различий и изменчивости поведения. В старшевозрастных группах сиговых рыб проводится изучение особенностей морфологии и физиологии сенсорных систем. С целью оценки валидности возраста и исследования закономерностей роста применяется анализ прироста твёрдых тканей (отолиты, чешуя). Для детального исследования мультиритмических процессов у молоди сиговых на разных стадиях развития изымаются отолиты. Из отолитов изготавливаются спилы. На поверхности спила отображены элементарные микроприросты (ростовые слои), величины которых коррелируют с физическими микроприростами рыбы. Анализ скорости закладки периодик микроприростов на таком спиле проводится с учётом известного априори времени жизни особи. Частота закладки ростовых слоёв отолитов изменяется от одного до нескольких дней в соответствии со стадией развития. На рис. 3 представлены индивиды гибрида сига и омуля на разных стадиях развития и периодики, образовавшиеся в течение соответствующих стадий.

С использованием установок первого блока впервые был поставлен эксперимент по исследованию гонадо- и гаметогенеза в ран-

нем онтогенезе черного байкальского хариуса (*Thymallus baicalensis*) (рис. 4), данные по которому до настоящего времени отсутствовали. Объектом исследования послужили мальки и личинки этого вида. Исходный материал получили от одной самки, подросшие личинки содержались в экспериментальной аквариумной установке.

Интересные результаты были получены в установках второго блока при адаптации к искусственным условиям обитания байкальских губок (*Lubomirskia baicalensis*) и глубоководных амфипод (*Acanthogammarus victori*). Содержание и культивирование колоний губок, их редуцированных тел и амфипод *in vitro* в ПАК в течение длительного времени позволило создать управляемую живую модель в экспериментально контролируемых условиях, сократить смертность организмов и ускорить их адаптацию к обитанию в искусственных условиях. Это дает возможность исследовать процессы роста, дифференциации и физиологические функции клеток губки, идентифицировать белки, вовлеченные в процесс биоминерализации и расшифровать их гены; исследовать спектр вторичных метаболитов губки в различных условиях [3].

Впервые благодаря установке третьего блока получены данные по изменению параметров поведения байкальского омуля в эксперименте под воздействием внешних факторов

Рис. 3. Гибрид омуля и сига: (а) личинки, возраст 13 сут, (б) ростовые слои отолита (А – личиночный прирост); (в) малёк, возраст 228 сут, (г) ростовые слои отолита (Б – мальковый прирост, В – личиночный прирост).

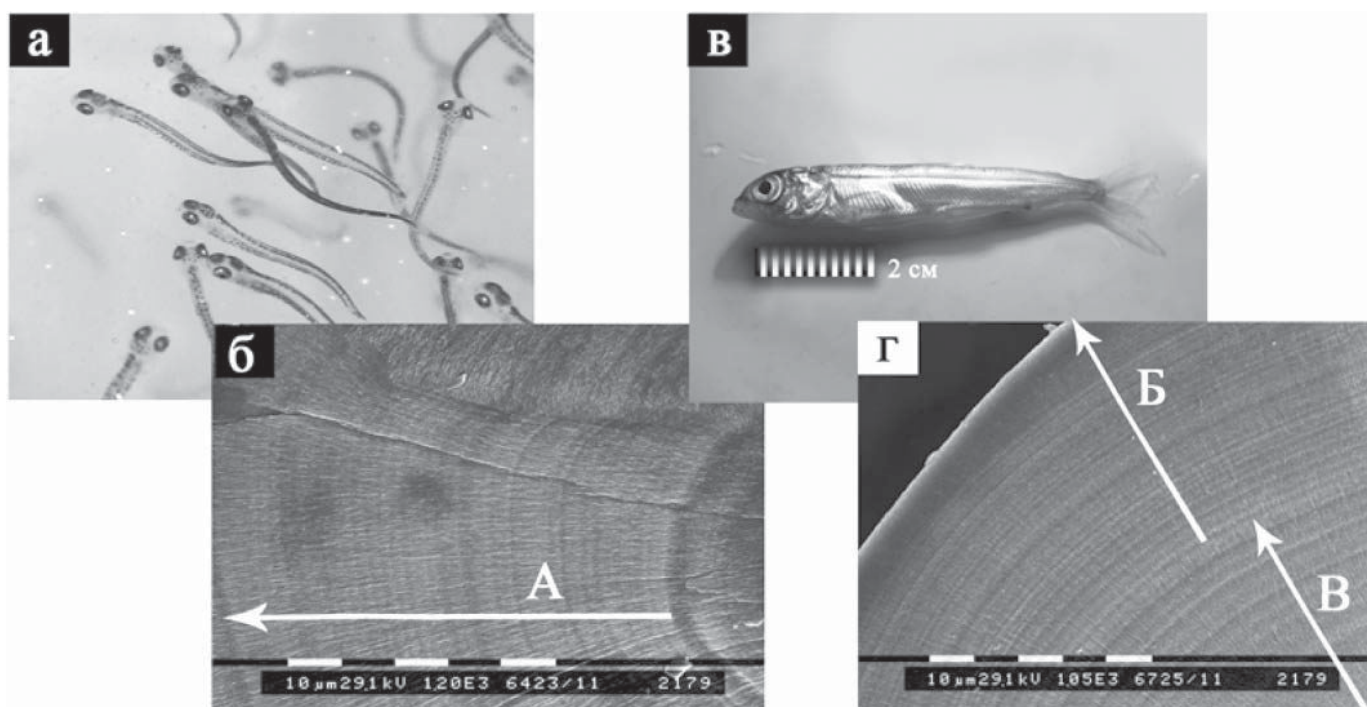


Рис. 4. Молодь черного байкальского хариуса, возраст 111 сут. после выклева (фото Зайцевой А.Н.).

среды, прежде всего, при воздействии звуковых сигналов определенной частоты и интенсивности [7].

Работа по изучению развития в онтогенезе абсолютной и дифференциальной акустической чувствительности рыб проводилась с одиночными половозрелыми особями байкальского омуля посольской популяции (7,5 лет), а также личинками в возрасте 4 недель и мальками в возрасте 20 недель после выклева. Благодаря адаптированной установке (рис. 2) и на основании полученных данных построены аудиограммы (графики зависимости слуховых порогов от частоты) для байкальского омуля разного возраста (табл. 1).

Отмечена способность половозрелого байкальского омуля к дифференциальной чувствительности – возможность различать

Таблица 1

Частотные диапазоны слуха байкальского омуля разного возраста

Возраст; длина (TL), мм	Диапазон максимальной чувствительности, Гц
Личиночная стадия (4 недели); 24	550-2000
Мальковая стадия (20 недель); 33	300-700
Половозрелая особь (7,5 лет); 370	400-800

звуки близкой частоты (в частности, в диапазоне низких частот – от 400 до 1000 Гц). Наблюдается резкое уменьшение чувствительности на более высоких частотах. В ходе эксперимента отмечено значительное увеличение активности и уменьшение плотности скопления особей байкальского омуля при звуковом воздействии по сравнению с их активностью и плотностью скопления при отсутствии звука [7-9].

В настоящее время в *четвёртом* блоке (инкубаторе) содержится живая коллекция водорослей и цианобактерий, выделенных преимущественно из планктона оз. Байкал с использованием современных методов куль-

тивирования [10]. В коллекции также имеются изоляты из Телецкого озера, оз. Констанце (Германия), а также из термальных источников Байкальской рифтовой зоны и Камчатки. Проводится изучение морфологии и ультраструктуры штаммов, их таксономического и генетического разнообразия. Начаты исследования метаболического потенциала цианобактерий для последующего использования их в биотехнологических целях. Кроме того, недавно выделены штаммы цианобактерий, вызывающие «цветения» в пресных водоемах, например, в оз. Котокель (Бурятия) (рис. 4). Культивируются и иссле-

Рис. 5. Цианобактерии из оз. Котокель: а–в – обширные поля «цветений» цианобактерий на озере в августе (фото Е.Г. Сорокиной); в – мертвая рыба на берегу; г – ж – эпифлуоресцентная микроскопия; з – сканирующая электронная микроскопия; г – е – окраска DAPI, наблюдение под UV-фильтром; ж – автофлуоресценция цианобактерий; г – бактериопланктон с *Romeria* sp. (стрелка) и нить *Anabaena* sp. (звездочка); д – общий вид бактериопланктона; е – колонии *Aphanothece clathrata* (короткая стрелка) и *Microcystis aeruginosa* (длинная стрелка) в пробах из оз. Котокель; ж, з – культура *Aphanocapsa holsatica*.

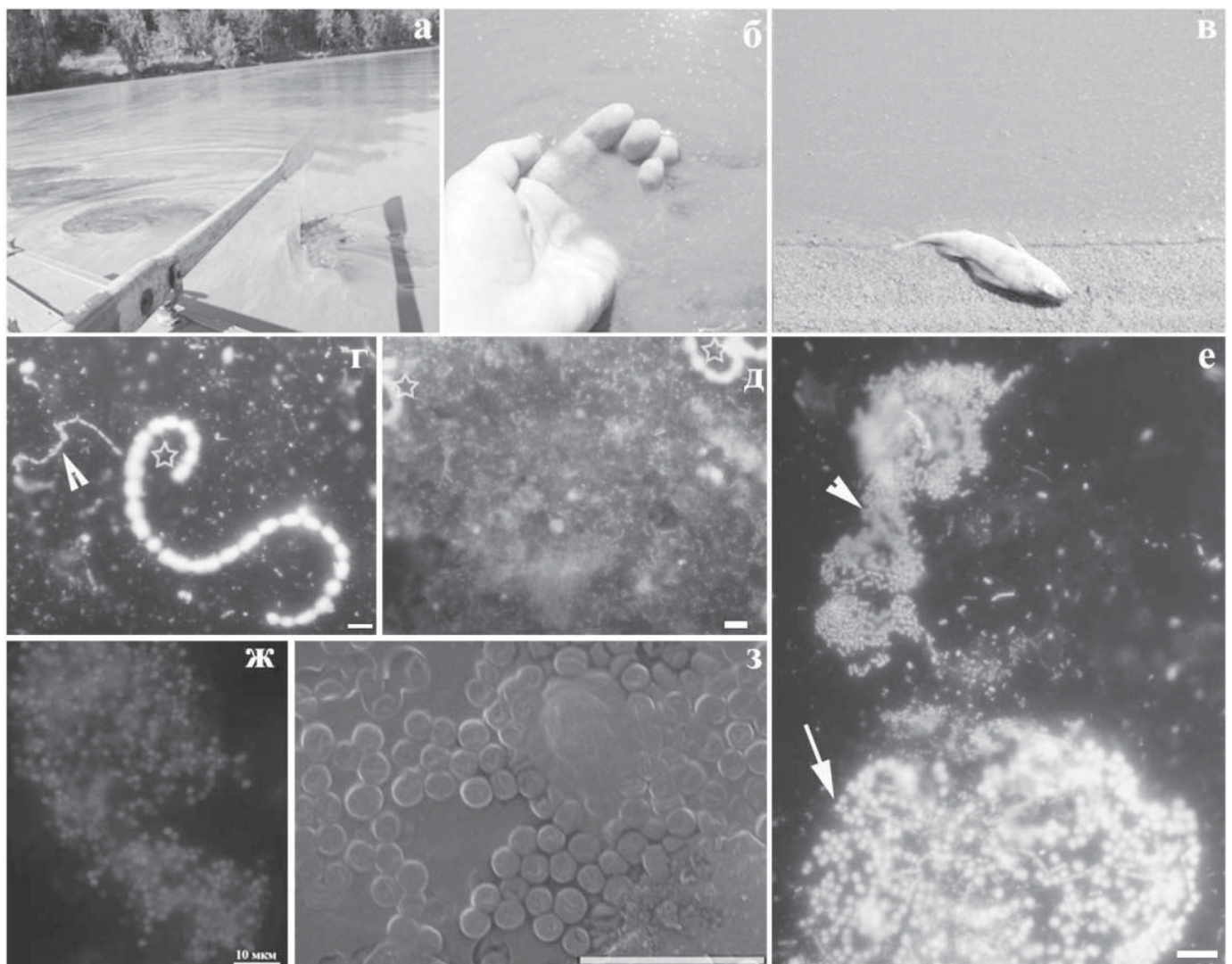


Таблица 2

Список гидробионтов живой коллекции Пресноводного аквариумного комплекса ЛИН СО РАН

№	Таксон, вид	Дата составления	Количество особей (штаммов)
<i>Eucaryota, Phycobionta, Chlorophyta</i> (одноклеточные зеленые водоросли)			
1	<i>Monoraphidium</i> sp.	9.07.2001	5
2	<i>Chlorella</i> spp.	18.07.2001	8
3	<i>Choricystis</i> spp.	25.07.2001	5
4	<i>Choricystis minor</i>	19.07.2001	5
5	<i>Ulotrichales</i>	9.07.2001	11
6	<i>Desmodesmus</i> spp. (<i>Scenedesmus</i> spp.)	16.07.2001	5
7	<i>Raphidocelis</i> spp.	25.07.2001	2
8	<i>Siderocelis</i> spp.	25.07.2001	2
9	<i>Koliella</i> spp.	25.07.2001	2
10	<i>Pseudodictyosphaerium jurisii</i>	19.07.2001	1
11	<i>Oocystis</i> spp.	25.07.2001	2
<i>Procaryota, Cyanobacteria</i> (Нанопланктонные цианобактерии)			
12	<i>Anabaena</i> spp.	19.07.2001	7
13	<i>Microcystis aeruginosa</i>	1.10.2011	3
14	<i>Aphanocapsa holsatica</i>	1.10.2011	2
<i>Procaryota, Cyanobacteria</i> (Пикопланктонные цианобактерии)			
15	<i>Synechococcus</i> spp.	19.07.2001	10
16	<i>Cyanobium</i> spp.	19.07.2001	10
<i>Eucaryota, Phycobionta, Chlorophyta</i> (многоклеточные зеленые водоросли)			
17	<i>Ulothrix zonata</i>	15.01.2010	++
<i>Pisces (Рыбы)</i>			
1.	<i>Paracottus kesslerii</i>	30.08.2009	1
2.	<i>Cottocomephorus grewigkii</i>	30.08.2009	4
3.	<i>Batrachocottus baicalensis</i>	30.08.2009	2
4.	<i>Coregonus migratorius</i>	15.05.2010	5
5.	<i>Coregonus baicalensis</i>	15.05.2010	5
6.	<i>Coregonus migratorius</i> × <i>Coregonus baicalensis</i> (гибридные формы сиговых рыб F1)	15.05.2010	++
7.	<i>Perccottus glenii</i>	02.07.2009	++
8.	<i>Cyprinus carpio carpio</i>	10.09.2009	++
9.	<i>Cyprinus carpio</i>	10.09.2009	1
10.	<i>Rutilus rutilus</i>	04.04.2011	2
11.	<i>Perca fluviatilis</i>	04.04.2011	3
12.	<i>Thymallus baicalensis</i>	15.09.2009	3
13.	<i>Danio rerio</i>	15.09.2009	++

дуются цианобактерии – возбудители «цветений» украинских водоемов, они получены в Институте гидробиологии НАН Украины в рамках выполнения совместных проектов. Штаммы токсичных цианобактерий не только содержат гены синтеза токсинов, как показали результаты генетического анализа, но и способны продуцировать цианотоксины. Список монокультур байкальских водорослей состоит из 80 штаммов (табл. 2).

Заключение

В настоящее время ПАК ЛИН СО РАН является единственным в своем роде междисциплинарным научным комплексом на оз. Байкал. В этом комплексе с успехом содержатся и культивируются 26 видов байкальских гидробионтов различных таксономических групп, более 80 культур одноклеточных водорослей и цианобактерий, включая космополитные и эндемичные виды гидробионтов различных таксономических групп.

ПАК ЛИН СО РАН состоит из четырех блоков, объединяющих 50 аквариумов различного объема и приборов, обеспечивающих постоянное авторегулирование, контроль над гидробионтами, условиями их искусственного содержания и разведения. Благодаря используемому оборудованию возможно наблюдение за исследуемыми объектами при непрерывных и длительных экспериментах и решать не только вопросы содержания холодноводных пресноводных эндемичных гидробионтов экосистемы ультраолиготрофного оз. Байкал, но и получать устойчивые аквакультуры ценных видов гидробионтов с оценкой их изменчивости в искусственных и естественных условиях, что имеет также практическое значение.

Исследования с помощью усовершенствованных аквариумных установок со сложным многоуровневым (многопозиционным) набором датчиков и автодозаторов могут вносить значительный вклад также в фундаментальные теоретические знания, направленные на повышение благополучия гидробионтов и сохранение их видов *ex situ* и *in situ*. Использование ПАК в 2009-2011 гг. позволило сократить смертность гидробионтов различных таксономических групп и оптимизировать их адаптацию к обитанию в искусственных условиях. Это дало возможность исследовать процессы роста, дифференциации и физиологические функции байкальских гидробионтов в различных условиях и получить результаты большой научной и практической значимости.

Таблица 2 (Окончание)

№	Таксон, вид	Дата составления	Количество особей (штаммов)
<i>Crustacea, Amphipoda (амфиподы)</i>			
14.	<i>Brandtia latissima</i>	23.07.2009	2
15.	<i>Brandtia parasitica</i>	23.07.2009	3
16.	<i>Eulimnogammarus violaceus</i>	23.07.2009	1
17.	<i>Eulimnogammarus cianeus</i>	23.07.2009	1
18.	<i>Acanthogammarus victori</i>	23.07.2009	3
<i>Spongia, Demospongia (кремнероговые губки)</i>			
19.	<i>Lubomirskia baikalensis</i>	02.07.2009	3
20.	<i>Baicalospongia bacillifera</i>	23.07.2009	1
<i>Cladocera (планктонные ракообразные, надотряд ветвистоусых)</i>			
21.	<i>Megacyclops viridis</i>	19.07.2011	++
22.	<i>Eucyclops serrulatus</i>	19.07.2011	++
23.	<i>Daphnia magna</i>	11.09.2009	++
<i>Trichoptera (ручейники, их куколки)</i>			
24.	<i>Protobaicalina spinosa</i>	10.03.2011	30
25.	<i>Baicalina bellicose</i>	10.03.2011	10
26.	<i>Baicalina reducta</i>	10.03.2011	25
27.	<i>Baicalina thamastoides</i>	10.03.2011	5
28.	<i>Thamastes dipterous</i>	10.03.2011	5

++ - количество трудно посчитать или не подлежит подсчёту

Доказано, что длительное нахождение и содержание пресноводных байкальских губок в искусственных условиях позволяет выявлять их адаптивные реакции и сохранить жизненно важные свойства этого сложного симбиотического сообщества путем постепенного перехода в другие условия обитания и последующей регистрацией их адаптивных реакций. Культивирование колоний губок и их редуцированных тел *in vivo* с применением ПАК в течение длительного времени позволило создать управляемую живую модель в экспериментально контролируемых условиях.

Реализовалась возможность детально отслеживать качество роста подращиваемой молодежи экспериментальных рыб, отмечать особенности жизненного цикла у близкородственных видов и их гибридов и фиксировать особенности их развития.

Полученные результаты по исследованию особенностей сенсорной слуховой системы рыб могут быть использованы при дальнейшем изучении акустической коммуникации изучаемых видов разных популяций.

На основе живой коллекции штаммов микроорганизмов (цианобактерий) регулярно проводится изучение их морфологии и ультраструктуры, таксономического и генетического разнообразия, а также метаболического потенциала для последующего использования их в биотехнологических целях.

В течение года в ПАК проводятся эксперименты как по базовым темам института, так и совместно с другими научно-исследовательскими учреждениями, ВУЗами, средне-специальными учебными заведениями и учреждениями дополнительного образования. Молодые сотрудники ЛИН СО РАН проводят лекции и экскурсии на базе холодноводного пресноводного аквариумного комплекса.

Авторы благодарят сотрудников Байкальского музея ИНЦ СО РАН за предоставленную возможность использовать проточную систему на основе байкальской воды для экспериментальных работ.

Работа выполнена в рамках программы РАН «Поддержка вивариев, коллекций, клеточных и бактериальных культур», проекту СО РАН № 6 «Закономерности поведения байкальского омуля и гидроакустическая оценка динамики его популяций как ключевого промыслового вида», ГК № 16.512.11.2075 Министерства образования и науки Российской Федерации и гранту РФФИ 10-04-01583-а.

Литература

1. Сайт об организмах культивируемых в водоемах Мира. Электронный ресурс: <http://www.world-aquaculture.ru/>
2. Раилкин А.И. Холодноводный морской аквариальный комплекс Биологического института Санкт-Петербургского университета: итоги создания и первого года работы / А.И. Раилкин, С.З. Чикадзе, О.М. Никитин, Н.Г. Гагарина, К.Б. Фролов // Вестник СПбГУ. 2006. Сер. 3. Вып. 4. С. 3-9.
3. Глызин А.В. Изучение байкальских гидросимбионтов с помощью экспериментальных аквариумных установок / А.В. Глызин, О.Ю. Глызина, С.А. Любочко // Вода: химия и экология. 2011. № 2. С. 35-40.
4. Свидетельство о государственной регистрации №77.99.1.2.У 668.1.05, Дезинфицирующее средство «Анавидин» / ЗАО «Специализированное промышленное предприятие ИрИОХ». Гост 12. (07-76 п.п. 1.2; 1.3. – № 0009452. – Оpubл. 27.01.05
5. Latyshev N.A. Effect of habitat on participation of symbionts in formation of the fatty

acid pool of freshwater sponges of Lake Baikal / Latyshev N.A., Zhukova N.V., Efremova S.M., Imbs A.B., Glyzina O.I. // *Comp. Biochem. Physiol.* 1992. № 102B (4). С. 961-965.

6. Глызина О.Ю. Индикаторы жизненного состояния байкальской губки при содержании в аквариумах с использованием масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии / О.Ю. Глызина, А.В. Глызин, Г.И. Барам, Н.А. Латышев // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2007. №1 5 (6). С. 659-662.

7. Закономерности поведения байкальского омуля и гидроакустическая оценка динамики его популяций как ключевого промыслового вида: Отчет о НИР по интеграционному проекту СО РАН № 6, выполняемому совместно со сторонними научными организациями и имеющему междисциплинарный характер (окончательный) / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук (ЛИН СО РАН). Руководитель Кирильчик С.В. Иркутск. 2011. 41 с.

Ключевые слова:

пресноводный
аквариумный
комплекс,
гидробионты озера
Байкал,
автоматизация
эксперимента

8. Пат. 70105 РФ / Куликов В.А., Куликов А.В. Устройство для трассировки перемещения лабораторных животных. Заявлено 17.09.2007. Опубликовано 20.01.2008. Бюл. № 2. Приоритет 17.09.2007.

9. Куликов В.А. Алгоритм оценки параметров пересекающихся объектов на бинарном изображении / В.А. Куликов, Ю.П. Сапожникова // Тезисы Всероссийской конференции Математическое моделирование и вычислительно-информационные технологии в междисциплинарных научных исследованиях, 2011. Иркутск. С. 80-82.

10. Rippka R. Isolation and purification of cyanobacteria // *Methods in Enzymology.* 1988. № 167. P. 28-67.

11. Шевцов А.А. Исследование кинетических закономерностей процесса культивирования микроводорослей в пленочном аппарате с рециркуляцией жидкой фазы / А.А. Шевцов, А.В. Дранников, А.В. Пономарев, Н.Ю. Ситников // *Вестник ВГТА.* 2011. № 1. С. 7-12.

O. Yu. Glyzina, A.V. Glyzin, L.V. Sukhanova, M.L. Tyagun, Yu.P. Sapozhnikova,
O.I. Belykh, E.V. Dzyuba, A.N. Zaitseva, V.A. Kulikov, T.V. Belomestnyh

COLD-WATER FRESH-WATER AQUARIUM COMPLEX AS BASIS OF SCIENCE INVESTIGATION

The goal of operation of cold-water fresh-water aquarium complex (Limnological institute, Siberian branch of RAS) is experimental activities on investigation of function principles of the Lake Baikal ecosystem. The complex bases on modular concept and contains four autonomous independent units – flowing and close-loop installations with controlled environmental conditions. Cosmopolitan and endemic species of different taxonomic groups (in particular 80 species of unicellular algae and cyanobacteria, 27 species of hydrobionts) inhabit fresh-water aquarium complex.

Key words: fresh-water aquarium complex, Lake Baikal hydrobionts, automation of experiment

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

биорегенерации АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, НАСЫЩЕННЫХ ФЕНОЛОМ, после проведения СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Представлены результаты исследований биохимической регенерации промышленных активных углей (АУ), насыщенных фенолом, консорциумом микроорганизмов, выделенным из поверхностных вод. Приведены характеристики образцов регенерированного АУ. Показано, что время проведения процесса биорегенерации зависит от степени загрязненности АУ фенолом и варьирует от 6 до 13 сут; сорбционная емкость восстанавливается на 90-98 %.

Введение

Загрязнение поверхностных вод органическими соединениями наблюдается во многих промышленных регионах. Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности и др. В сточных водах (СВ) этих предприятий содержание фенолов может превосходить 10–20 г/л, в то время как ПДК фенола в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,001 мг/л [1].

В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. Они могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. В условиях природных водоемов процессы адсорбции фенолов донными отложениями и взвесями играют весьма незначительную роль [2].

Е.А. Фарберова*,
кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

А.В. Виноградова,
кандидат биологических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Методы глубокой очистки СВ от фенола условно можно разделить на две группы – регенеративные и деструктивные.

Применение регенеративных методов при очистке СВ на химических производствах позволяет извлекать фенолы с их последующим применением. Существуют следующие регенеративные методы извлечения фенолов: экстракционная очистка, перегонка, ректификация, адсорбция, ионообменная очистка, перевод фенолов в малорастворимые соединения и др.

К основным деструктивным методам обезвреживания СВ от растворенного фенола относятся химические методы (термоокислительные, окислительные методы, электрохимическое окисление, гидролиз), а также методы биологической очистки. Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из СВ [3].

Среди существующих методов очистки воды от фенола наиболее часто применяется адсорбционный метод, реализуемый в локальных установках с использованием промышленных АУ в качестве адсорбентов. Экономичность такой очистки может быть обеспечена лишь при многократном использовании АУ, а также при условии, что восстановление их сорбционных свойств происходит достаточно эффективно. В связи с этим ведется поиск методов регенерации отработанных угольных сорбентов.

Известно, что фенолы – соединения нестойкие и подвергаются биохимическому окисле-

* Адрес для корреспонденции: elenafarb@gmail.com

нию. Поэтому одним из эффективных методов регенерации может стать биохимическое окисление фенолсодержащих сорбентов, поскольку процесс проводится при нормальных условиях, к тому же использование микроорганизмов позволяет решить проблему вторичных загрязнений.

На сегодняшний день единой точки зрения на механизм биорегенерации не существует. Сущность метода заключается в том, что микроорганизмы, адаптированные к органическому субстрату, адсорбированному на поверхности АУ, используют его в качестве источника питания и энергии [4]. В литературе обсуждаются две не отрицающие друг друга гипотезы о механизме биорегенерации. Предложена гипотеза об осуществлении экзоэнзиматической реакции [5], в основе которой лежит тот факт, что размеры клеток бактерий велики для проникновения их в микропоры угля (< 2 нм), но при этом некоторые экзоферменты могут легко диффундировать в микропоры, проводя окисление адсорбированного в них субстрата. Из-за ослабления адсорбционного сродства продуктов распада субстрата они становятся доступными для клеточной биодеградации. В этом случае субстрат постепенно диффундирует из пор и подвергается деградации микроорганизмами на поверхности сорбента. Однако отсутствуют доказательства того, что оксигеназы, осуществляющие расщепление ароматического кольца, являются экзоферментами. К тому же для прохождения ферментативной реакции необходимо пространство и свободное перемещение молекул субстрата и фермента относительно друг

О.А. Никирова,
магистр, Пермский
национальный
исследовательский
политехнический
университет

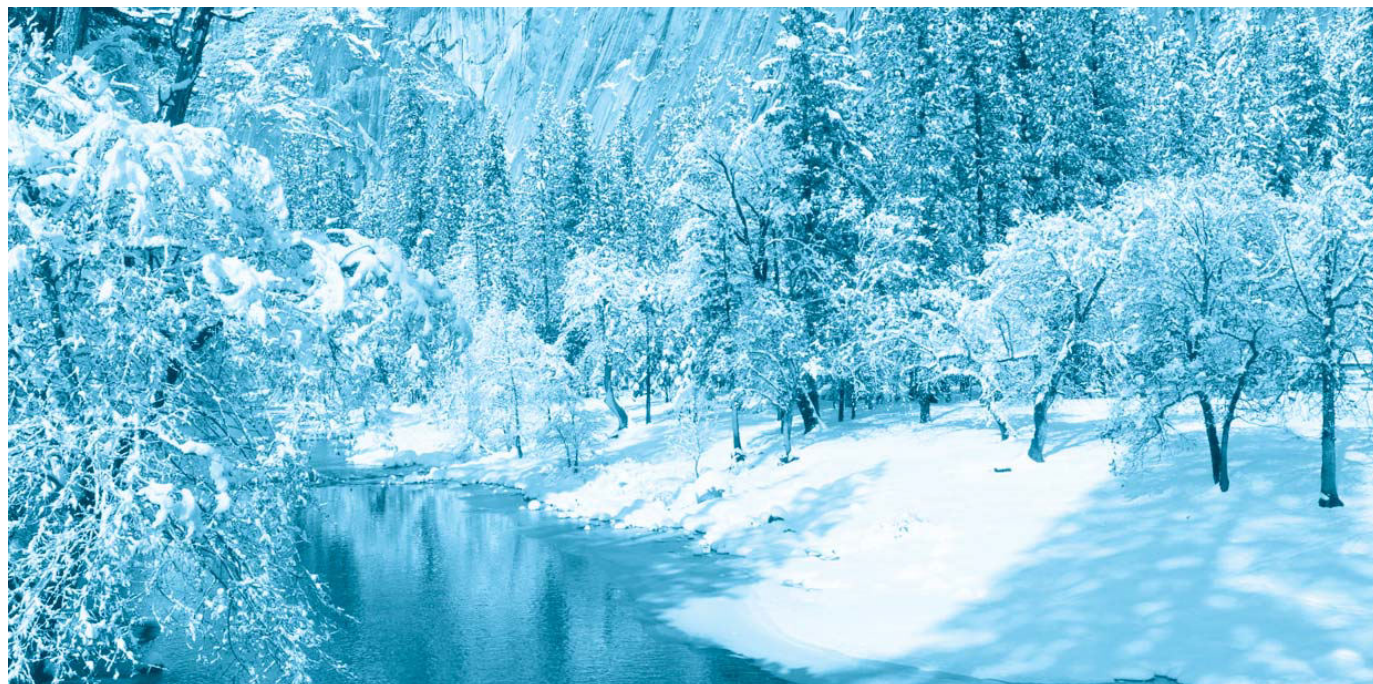
друга, что невозможно в микропорах, следовательно, фермент может проявлять свою активность только в порах, больших его собственного диаметра, по крайней мере, в три раза (мезопорах и макропорах).

Согласно теории [6] регенерация АУ происходит в результате протекания биологических процессов на его поверхности в сочетании с процессами адсорбции, десорбции и диффузии в порах. С достижением некоторой критической скорости биоокисления в биопленке и жидкости возникает обратный адсорбции концентрационный градиент. Органическое вещество утилизируется. Кроме того, экспериментально было установлено, что адсорбция фенола носит физический характер и не приводит к образованию прочных связей с адсорбентом [7].

Таким образом, можно предположить, что освобождение мезопористой и внешней (макропористой) поверхности угля от адсорбированного вещества (фенола) при биорегенерации может осуществляться как под действием экзоферментов, так и при непосредственном контакте с микробными клетками, а транспорт субстрата и продуктов деградации из микропор в объем жидкости обеспечивается обратным концентрационным градиентом.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследований был выбран промышленный АУ марки БАУ, поскольку известно, что он обладает высокой адсорбционной емкостью по отно-



шению к фенолу. Кроме того, объем макропор, в которых происходит адгезия микроорганизмов, для БАУ составляет 80–82 % от общего объема пор ($2,004 \text{ см}^3/\text{г}$).

В ходе экспериментов из поверхностных вод методом накопительных культур выделен консорциум микроорганизмов-деструкторов фенола на среде следующего состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,001; NH_4Cl – 1; K_2HPO_4 – 5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,05; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,005; ZnSO_4 – 0,08; фенол – 0,1 г/дм³; pH среды 6,8–7,0.

Для изучения окислительных способностей выделенных микроорганизмов по отношению к фенолу инокулят в количестве 0,1 мл вводили в колбы с питательной средой (объем среды 100 мл) и проводили культивирование в стационарных условиях (30 °С, 120 об/мин). Прирост биомассы определяли по изменению оптической плотности на приборе ФЭК-3 при $\lambda = 460 \text{ нм}$ (синий светофильтр).

С целью проведения экспериментов по биорегенерации АУ образцы исходного угля предварительно обеспыливали, подсушивали при 110 °С, фракционировали и стерилизовали при температуре 160 °С. Пробы стерилизованного АУ насыщали фенолом из раствора до определенного содержания его в пробе, затем помещали в суспензию микроорганизмов. Через разные промежутки времени пробы АУ, обработанные микроорганизмами, отмывали от клеток и анализировали по таким показателям, как остаточное содержание фенола в порах АУ

Ключевые слова:

биорегенерация,
микроорганизмы,
активные угли,
фенол

(фенол экстрагировали из пор АУ хлороформом и далее определяли по стандартной методике с 4-аминоантипирином [8]) и восстановление адсорбционной активности АУ (метод с метиленовым голубым [9]). Наряду с этим, в отработанной культуральной жидкости фотоколориметрическим методом определяли остаточное количество клеток микроорганизмов.

Очистку модельных растворов от фенола осуществляли путем встряхивания проб на шейкере с навесками АУ в течение часа до установления равновесия в системе, остаточное содержание фенола определяли по методике с 4-аминоантипирином [8].

Результаты и их обсуждение

Фенол обладает бактерицидными свойствами и при определенных концентрациях его в среде может вызывать резкое торможение роста и развития клеток микроорганизмов, окисляющих фенол. В связи с этим был установлен рабочий диапазон концентраций фенола, оптимальный для роста и развития выделенного консорциума аэробных микроорганизмов. С этой целью питательную среду с различной концентрацией фенола (0,1; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 2,5; 5,0; 10,0 г/л) инокулировали консорциумом микроорганизмов, способных использовать фенол в качестве единственного источника углерода, и проводили культивирование в стационарных условиях (рис. 1).

Как видно из рис. 1, угнетение роста микроорганизмов наблюдалось при концентрациях фенола в среде 1,4 г/л и выше. Активный прирост биомассы происходил в течение

Рис. 1. Кривые роста микроорганизмов на среде с разными исходными концентрациями фенола.

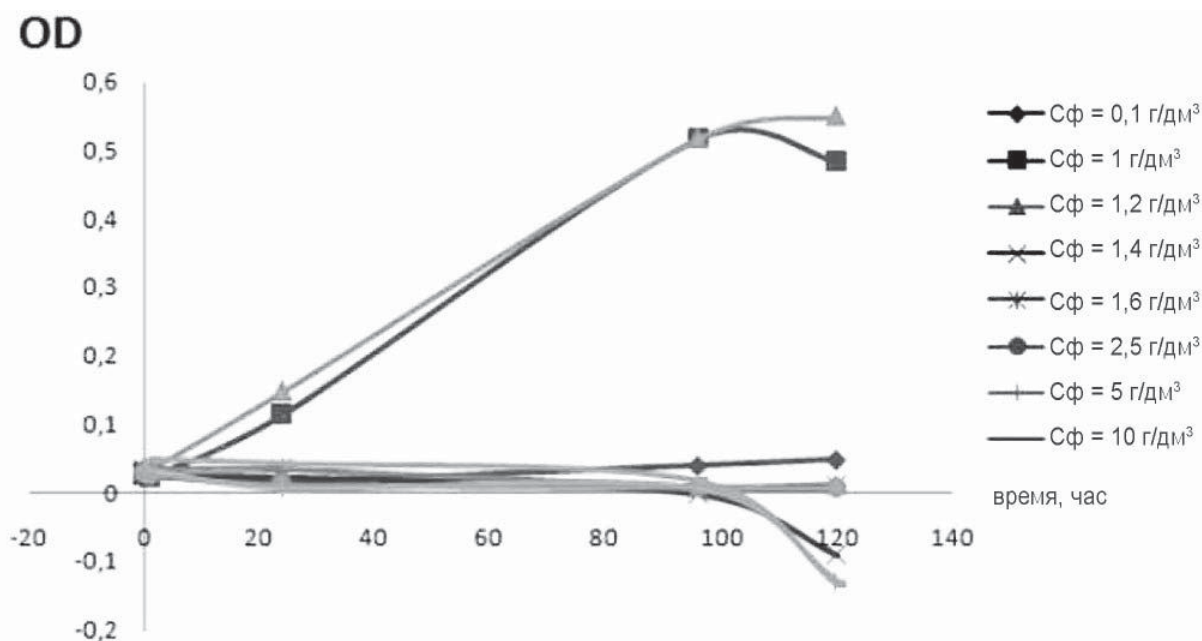


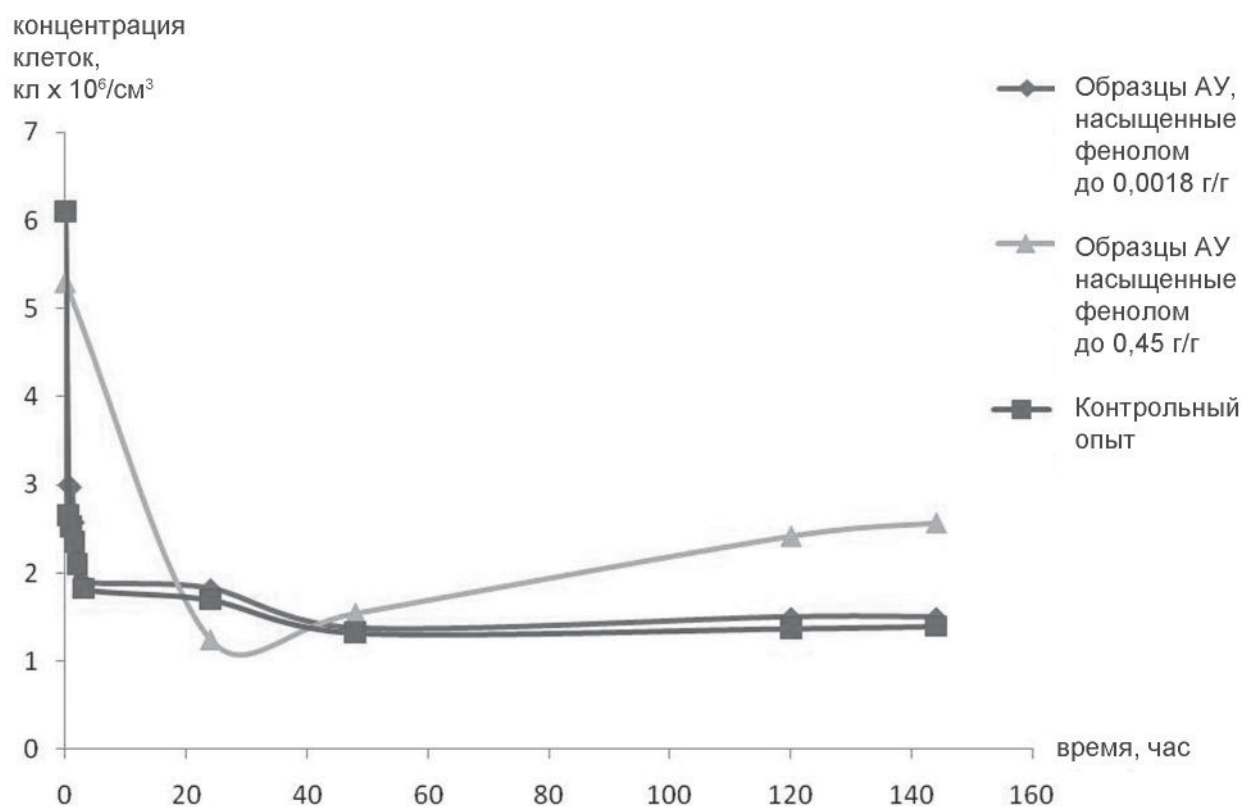
Таблица 1

Характеристики образцов АУ, прошедших биорегенерацию, при исходном содержании фенола в порых АУ 0,0018 и 0,45 г/г угля

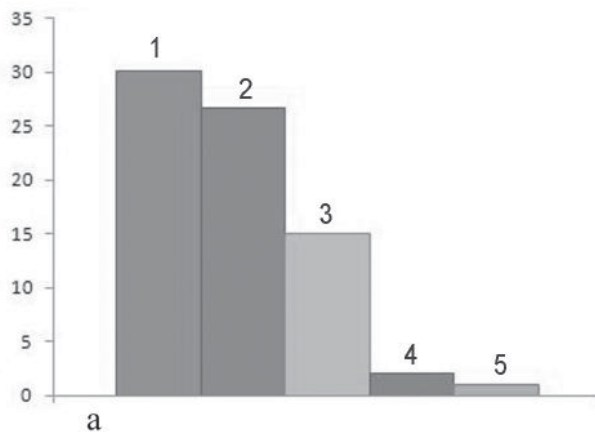
Время биорегенерации, час	Исходное содержание фенола в порых АУ – 0,0018 г/г угля			Исходное содержание фенола в порых АУ – 0,45 г/г угля		
	Остаточное содержание фенола в порых АУ, мг/г угля	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Степень регенерации, %	Остаточное содержание фенола в порых АУ, мг/г угля	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Степень регенерации, %
0	1,823	12,50	6,2	422,80	12,50	6,2
0,5	1,800	57,50	28,6	420,50	42,50	21,2
1,0	1,420	74,75	37,2	342,50	113,75	56,7
1,5	1,350	98,25	49,0	310,56	121,25	60,4
2,0	1,214	111,25	55,4	292,70	136,25	68,0
3,0	1,105	128,50	64,0	200,10	138,56	69,0
24	0,960	156,58	78,0	189,40	170,30	84,8
48	0,890	167,60	83,5	167,20	177,40	88,4
120	0,764	180,34	90,0	144,23	182,50	91,0
144	0,751	184,10	91,7	110,10	188,00	93,6
168	–	–	–	70,50	190,00	94,6
312	–	–	–	50,45	197,30	98,3

* «–» исследования не проводились

Рис. 2. Изменение концентрации клеток микроорганизмов в культуральной жидкости в процессе биорегенерации образцов АУ, насыщенных фенолом, до его содержания 0,0018 и 0,45 г/г угля.



остаточная
концентрация
фенола в растворе
г/дм³



количество фенола,
адсорбированного на АУ
мг/г

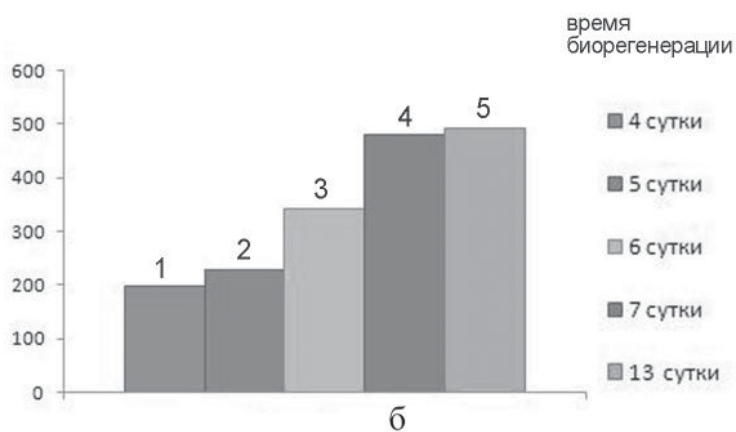


Рис. 3. Характеристики образцов АУ, прошедших стадию сорбция-биорегенерация; а – остаточная концентрация фенола в растворе; б – количество фенола, адсорбированного на АУ.

4 сут при исходной концентрации фенола 1,0-1,2 г/л, т.е. подтвердилась способность выделенных микроорганизмов утилизировать фенол среды.

Для проведения экспериментов по биорегенерации АУ образцы исходного угля предварительно были подготовлены и насыщены фенолом из водного раствора до содержания его в пробе 0,0018 г/г и 0,45 г/г угля, а затем обработаны суспензией микроорганизмов с концентрацией клеток $6,1 \times 10^6$ кл/мл. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при проведении биорегенерации на протяжении 6 сут образцы АУ, насыщенные фенолом до содержания его в порах 0,0018 г/г угля, восстановили свои свойства примерно на 90 %. При этом содержание фенола в порах сократилось в 2,5 раза. Адсорбционная емкость по метиленовому голубому биорегенерированного АУ снизилась незначительно (до 184,1 мг/г) по сравнению с исходным АУ (200,8 мг/г).

Образцы АУ, содержащие 0,45 г фенола/г угля, восстанавливали сорбционную ёмкость более чем на 98 % при проведении эксперимента в течение 13 сут, и эта величина составила 197,3 мг/г. Содержание фенола в порах снизилось примерно в 8 раз.

Наблюдение за изменением концентрации клеток микроорганизмов в процессе биорегенерации сорбента с различной степенью насыщения его фенолом (рис. 2) показало, что в течение первых суток эксперимента основное количество клеток закрепляется на поверхности АУ. Аналогичное явление наблюдается и при обработке инокулятом исходного АУ (контрольный опыт). С тече-

нием времени для образцов АУ исходного и содержащего 0,0018 г фенола/г угля концентрация клеток в жидкой фазе практически не меняется. В случае же биорегенерации сорбента, насыщенного фенолом до 0,45 г/г угля, количество клеток микроорганизмов в среде в течение последующих 6 сут проведения процесса постепенно увеличивается. Это может указывать на более активный прирост биомассы за счет достаточного количества источника углерода.

Сорбционные свойства биорегенерированных образцов АУ исследовались в процессе очистки модельного раствора с исходной концентрацией фенола 50 г/л (рис. 3 а, б).

Наилучшие результаты, обеспечивающие остаточную концентрацию токсиканта в растворе 2,124 и 1,013 г/л получены при проведении процесса биорегенерации фенол содержащего АУ в течение 7 и 13 сут, соответственно. Емкость АУ по фенолу при повторном его использовании в цикле сорбции-десорбции в течение 13 сут составила 491,5 мг/г или 98 % от исходной емкости АУ (500 мг/г).



Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность биорегенерации АУ, отработанного по фенолу. Восстановление сорбционной емкости АУ происходит за счет жизнедеятельности адаптированных к фенолу микроорганизмов. Преимуществами биохимического метода регенерации являются низкие температуры процесса, небольшие объемы образующихся стоков, а также возможность многократного использования биомассы микроорганизмов.

Литература

1. СанПиН № 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. М: Мин. здравоохранения СССР, 1988. 36 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 354 с.
3. Хайдин П.И. Современные методы очистки нефтесодержащих сточных вод / П.И.

Хайдин, Г.А. Роев, Е.И. Яковлев. М.: Химия, 1990. 245 с.

4. Nath K. Bioregeneration of spent activated carbon: effect of physico-chemical parameters / K. Nath, M. S Bhakhar, S. Panchani // J. Sci. Industr. Res.. 2011. V. 70. P. 487-492.
5. Xiaojuan Z. Simple combination of biodegradation and adsorption – the mechanism of the biological activated carbon process / Z. Xiaojuan, W. Zhansheng, G. Xiasheng // Water Res.. 1991. V. 25. P. 165-172.
6. Akta O. Bioregeneration of activated carbon in the treatment of phenolic compounds // Environ. Technol.. 2006. P. 195.
7. Тимошук И.В. Изучение состояния поверхности активных углей после адсорбции фенола и формальдегида // Экология и промышленность России. 2010. № 9. С.58-59
8. Вековшинина С.И. Руководство по анализу шахтных вод. 3-е изд. дополненное. М: МГУ, 1980. 455 с.
9. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1984. 10 с.

E.A. Farberova, A.V. Vinogradova, O.A. Nikirova

INVESTIGATION OF BIOREGENERATION PROCESS OF PHENOL-SATURATED ACTIVATED CARBONS AFTER SORPTION PURIFICATION OF WASTE-WATER

Results of a study on biochemical regeneration of commercial phenol-saturated activated carbons (AC) by microorganism community isolated from surface water are presented. Characteristics of regenerated AC samples are identified. It is shown that the regeneration time depends on level of phenol pollution of AC and varies from 6 till 13 days. Sorptive capacity regenerates up to 90-98%.

Key words: bioregeneration, microorganisms, activated carbons, phenol

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ОБИЛИЯ ФИТОПЛАНКТОНА В ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ

Разработана «Методика измерений обилия и индикации изменения состояния фитопланктона в природных водах флуоресцентным методом». Методика (ФР.1.39.2011.11246, ПНД Ф 14.2.268-2012) аттестована для целей государственного экологического контроля. Она будет полезна практическим работниками в системах Министерства природных ресурсов и экологии РФ, Федерального агентства водных ресурсов и Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

Введение

Состояние фитопланктонного сообщества является одним из важнейших показателей благополучия водной экосистемы. Количество водорослей обычно оценивают по содержанию в них хлорофилла *a* спектрофотометрическим методом в соответствии с ГОСТ 17.1.04.02-90 (ВОДА. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*). Более оперативным и чувствительным для решения этой задачи является измерение интенсивности флуоресценции водорослей в природной воде. Интенсивность флуоресценции при определенных режимах освещения (F_0) коррелирует с содержанием хлорофилла *a* [1-4]. В настоящее время флуоресценция активно используется в различных гидробиологических и океанологических работах для оценки содержания хлорофилла *a* [4, 5].

Результаты их обсуждения

Хлорофилл *a*, находящийся в фотосинтетических мембранах, испускает флуоресценцию и служит природным датчиком состояния клеток водорослей. Сложноорганизованная система фотосинтеза имеет светособирающий пигментный аппарат и электронтранспортную систему, включающую реакционные центры, в которых происходит

Д.Н. Маторин*,
доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры биофизики Биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

первичное преобразование солнечной энергии. Возбужденные светом молекулы хлорофилла передают энергию в реакционный центр, который играет роль ловушки энергии. Реакционный центр в возбужденном состоянии отдает электрон акцептору и далее протекают процессы, приводящие к образованию АТФ, восстановлению НАДФ и, в конечном счете, к синтезу органических веществ.

Небольшая часть возбужденных молекул хлорофилла растрчивает свою энергию путем излучения квантов флуоресценции. При малых интенсивностях возбуждающего света интенсивность флуоресценции хлорофилла соответствует величине F_0 , когда реакционные центры успевают перерабатывать свет и остаются активными. При этом потери энергии на флуоресценцию минимальны. По значениям интенсивности флуоресценции (F_0) определяют содержание хлорофилла *a* в пробах воды. Большие интенсивности света насыщают процессы фотосинтеза и приводят к росту флуоресценции до предельных значений F_m . Значение максимальной интенсивности флуоресценции F_m соответствует такому состоянию фотосинтетического аппарата, когда все переносчики электронов полностью восстановлены. При этом потери энергии на флуоресценцию достигают максимальной величины. Разница между F_m и F_0 называется переменной флуоресценцией F_v . Эта величина пропорциональна той части световой энергии, которая используется в фотосинтезе. Отношение интенсивностей переменной и максимальной флуоресценции (F_v/F_m) соответствует эффективности первичных процессов утилизации света в процессе фотосинтеза. Эффективность процессов фотосинтеза представляет собой безразмерную энергетическую характеристику фотосинтеза, аналогичную коэффициенту полезного действия и не зависящую от видовой специфики организма [3]. На этой основе на кафедре биофизики биологического факультета МГУ разработана и сертифицирована «Методика измерений обилия

* Адрес для корреспонденции: matorin@biophys.msu.ru

и индикации изменения состояния фитопланктона в природных водах флуоресцентным методом» (ФР.1.39.2011.11246, ПНД Ф 14.2.268-2012). Методика приведена в [5].

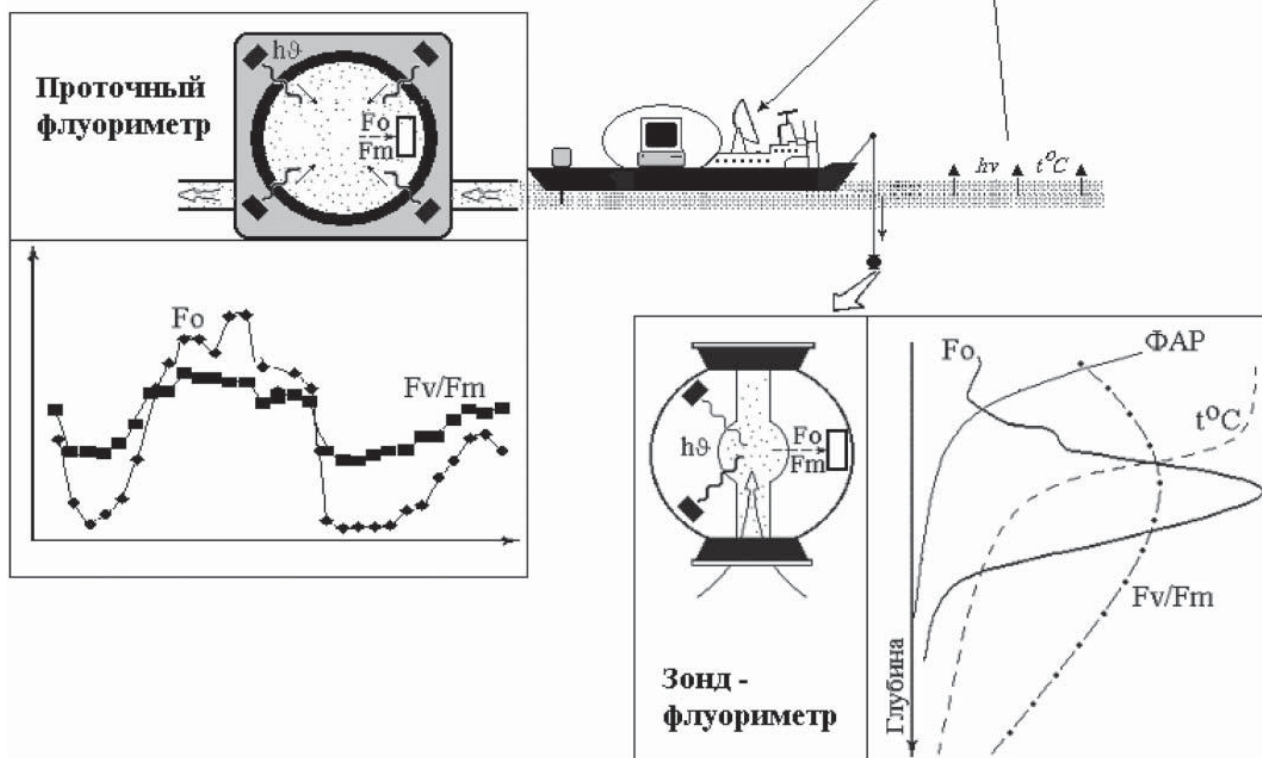
Документ устанавливает методику измерений массовой концентрации хлорофилла *a* и относительного выхода переменной флуоресценции (F_v/F_m) для индикации изменения физиологического состояния фитопланктона во внутренних водоемах, океанических и морских водах. Диапазон измерений массовой концентрации хлорофилла *a* от 0,10 до 50 мкг/л. Диапазон измерений относительного выхода переменной флуоресценции хлорофилла *a* F_v/F_m от 0,1 до 0,8.

Для измерения фотосинтетических параметров фитопланктона по данной методике на кафедре биофизики биологического факультета МГУ разработан комплекс портативных приборов, включающих сертифицированный флуориметр «МЕГА», погружной и проточный флуориметры (www.biophys.msu.ru/Fluorometer PrimProd) [1, 3, 6]. В настоящее время некоторыми фирмами выпускается

аппаратура для измерения флуоресценции фитопланктона в воде (фирмы Turner Designs (www.fluorometer.com), BBE Kiel (Германия) (www.bbe-moldaenke.de), Neil Broun (www.neilbroun.com) и некоторые другие).

Использование проточного или погружного флуориметров позволяет проводить измерения содержания хлорофилла фитопланктона вод по ходу судна или вести непрерывный контроль этого показателя в течение длительного времени с платформы. Получаемая информация может быть передана по любым телекоммуникационным каналам в удобной для пользователя форме (рис. 1). Важно отметить, что в настоящее время активно развивается космический мониторинг морей и океанов, но он получает информацию только с поверхности водоемов. Регистрируется температура или цветность моря. Однако важно определять, что происходит в толще воды под поверхностью. Единственными методами, позволяющими следить за фитопланктоном в режиме реального времени, является флуоресценция фитопланктона. С использованием разработанных флуориметров было проведено зондирование состояния водной среды в Черном, Средиземном, Норвежском и Южно-Китайском морях и озерах Байкал и Иссык-куль [1, 2, 7, 8].

Рис. 1. Схема зондирования природного фитопланктона с использованием проточной (А) и зондовой (Б) флуориметрии. А – схема проточного флуориметра и его регистрируемые параметры: F_0 (обилие фитопланктона, отн. ед.), F_v/F_m (фотосинтетическая активность), с параллельным снятием координат (JPS) и времени суток; Б – схема зондирования погружным флуориметром с регистрацией параметров флуоресценции F_0 , F_v/F_m , температуры (T °C), фотосинтетически активной радиации (ФАР). Внизу график регистрируемых параметров F_0 и F_v/F_m , проточным флуориметром по ходу судна.



Заключение

Предлагаемые в разработанной методике флуориметрические методы для определения содержания и состояния фитопланктона обладают экспрессностью и высокой чувствительностью, позволяют проводить измерения непосредственно в среде его обитания *in situ* в режиме реального времени. Оперативность измерений показателей флуоресценции имеет особое значение при изучении мезо-масштабных процессов в водных экосистемах. Аттестованная методика будет полезна практическим работникам в системах Министерства природных ресурсов и экологии РФ, Федерального агентства водных ресурсов и Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

Автор благодарит коллективы Звенигородской и Беломорской станций МГУ, Российско-Вьетнамский центр РАН, ИО РАН и ИО ПАН (Польша), ИНБЮМ (Севастополь, Украина) за возможность проведения методологических экспедиционных работ, в том числе и в морских условиях.

Литература

1. Antal T.K. Measurement of phytoplankton photosynthesis rate using a pump-and-probe fluorometer / Antal T.K., Venediktov P.S., Matorin D.N., Ostrowska M., Wozniak B., Rubin A.B. // *Oceanologia*. 2001. V. 43. № 3. P. 291-313.
2. Matorin D.N. Chlorophyll fluorometry as a method for studying light absorption by photosynthetic pigments in marine algae / Matorin D.N., Antal T.K., Ostrowska M., Rubin

Ключевые слова:

фитопланктон,
флуоресценция
хлорофилла,
фотосинтез,
экология

- A.B., Ficek D. // *Oceanologia*. 2004. V. 46. № 4. P. 519-531.
3. Маторин Д.Н. Определение состояния растений и водорослей по флуоресценции хлорофилла / Д.Н. Маторин, В.А. Осипов, О.В. Яковлева, С.И. Погосян // Учебно-методическое пособие. М.: МГУ. Макс пресс. 2010. 117 с.
 4. Falkowski P.G. Aquatic photosynthesis / Falkowski P.G., Raven J.A. Malden: Blackwell Science, 1997. 375 p.
 5. Маторин Д.Н. Методика измерений обилия и индикации изменения состояния фитопланктона в природных водах флуоресцентным методом. Теоретические и практические аспекты / Д.Н. Маторин, В.А. Осипов, А.Б. Рубин // Учебно-методическое пособие. М.: Альтрекс. 2012. 131 с.
 6. Патент 2354958 РФ / Погосян С.И., Казимирко Ю.В., Маторин Д.Н., Ризниченко Г.Ю., Рубин А.Б. Способ флуориметрического определения параметров фотосинтеза фототрофных организмов, устройство для его осуществления и измерительная камера. Заявлено 13.09.2006. Опубликовано 10.05.2009. Бюл. №13 Приоритет 13.09.2006.
 7. Маторин Д.Н. Использование зависимостей параметров флуоресценции хлорофилла от освещенности для изучения фотосинтетической активности фитопланктона (на примере водоемов Звенигородской станции МГУ) / Д.Н. Маторин., В.А. Осипов О.В. Яковлева, С.Н. Горячев, А.Б. Рубин // *Вода: химия и экология*, 2011. № 4. С.44-49.
 8. Matorin D.N. Application of chlorophyll fluorescence in studied of phytoplankton in the Mediterranean Sea // Matorin D.N., Vuksanovich N., Rubin A.B., Venediktov P.S. // *Studia Marina*. 2002. V. 23. P. 79-86.

D.N. Matorin

A METHOD FOR FLUORESCENT MEASUREMENT OF THE ABUNDANCE AND INDICATION OF PHYTOPLANKTON STATE IN NATURAL WATER

A method for fluorescent measurement of the abundance and indication of phytoplankton state in natural waters was developed. The method is certified № 01.00225/205-66-11 and put into the Federal Register -FR.1.39.2011.11246. It will be useful to practitioners in the systems of Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation, Federal Agency for Water Resources and the Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring.

Key words: phytoplankton, chlorophyll fluorescence, photosynthesis, ecology

АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛИЗАРИНА и их применение для фотометрического **ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА**

**Изучена возможность применения
3-N-N-диметиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона
и 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона
для определения фторид-ионов.**

Материалы и методы исследования

Введение

Методов, применяемых для фотометрического определения фтора, достаточно много [1-13], вместе с тем их можно разделить на две группы: прямые фотометрические [1-8] и методы косвенного определения фторид-ионов [9-12]. Наиболее эффективным из последних следует считать метод с применением комплексного соединения циркония с ксиленоловым оранжевым [9]. В указанном и других косвенных методах [10-12] определение фтора основано на ослаблении окраски комплексных соединений циркония, например, с ксиленоловым оранжевым, эриохромцианином, ализарином [9], т.е. чувствительность определения убывает согласно уменьшению соответствующих коэффициентов молярного светопоглощения (50900; 30300; 6500).

Из прямых фотометрических методов определения фтора очевидным преимуществом обладает метод с хинализаринкомплексом (**ХАК**) [1, 6]. Определение фтора с указанным реагентом проводят в присутствии хинализаринкомплексоната лантана в среде 30 %-ного водного раствора диметилформамида при pH 3,9-4,1.

Описанные в литературе [13] аминотетилированные производные 1,2-диоксиантрахинона для этих целей не были использованы. Нами изучена возможность применения 3-N-N-диметиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона (**ДММА**) и 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона (**ДЭАА**) для определения фторид-ионов.

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

Н.В. Дудукалов,
аспирант,
ФГОУ ВПО
Пермский государственный университет

Использовали органические соединения и растворители марки «хч» и «чда», 0,1 моль/л растворы солей металлов ($\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, NaF готовили растворением в дистиллированной воде соответствующих навесок с последующей их стандартизацией комплексонометрическим и гравиметрическим методами [12]. Растворы меньших концентраций готовили последовательным разбавлением исходных. Растворы реагентов готовили по точной навеске перекристаллизованного продукта из ацетона, значения pH растворов контролировали на pH-метре/иономере мультитест ИПЛ-101. Оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 или Unico-1201. Растворы кислот, щелочей и ЭДТА готовили из фиксаналов.

Для приготовления буферных растворов 1 моль ацетата натрия растворяли в 200 мл воды и добавляли ледяную уксусную кислоту до нужного значения pH. Раствор доводили до 500 мл водой до необходимого значения pH. ДММА и ДЭАА синтезировали по реакции Манниха, описанной в [13].

ДММА и ДЭАА – кристаллические порошки фиолетового цвета, плохо растворимые в воде, растворимые в минеральных кислотах, щелочах, этаноле, хлороформе. Температура плавления ДММА 230–231 °С, ДЭАА 210–211 °С.

Предварительно было установлено, что оба реагента взаимодействуют с ионами Sc, Y, Sm, La, Ce с образованием комплексов, окрашенных в малиновый цвет. Однако комп-

* Адрес для корреспонденции: anchem@psu.ru

лексы со Sc образуются при pH 2–4, а все остальные ионы металлов образуют окрашенные комплексы при pH 5–10, что значительно понижает избирательность их выделения и определения. В связи с этим в качестве комплексообразователя были выбраны ионы скандия, обеспечивающие высокую селективность.

Для нахождения оптимальных значений pH комплексообразования были сняты спектры поглощения реагентов (рис. 1, 2) и их комплексов со скандием (III) (рис. 3) в широком интервале pH в видимой области спектра. Затем при оптимальной длине волны $\lambda = 515$ нм установлена зависимость величины оптической плотности раствора комплекса от величины pH (рис. 4). Для этого в мерные колбы на 25 мл последовательно вводили по 4 мл 10^{-3} моль/л раствора реагента, 2 мл ацетатно-буферного раствора с соответствующим значением pH, 2 мл 10^{-3} моль/л раствора $Sc_2(SO_4)_3$ и воду до метки. Оптическую

плотность растворов измеряли в кюветах с толщиной поглощающего слоя $L = 2$ см на спектрофотометре СФ-2000 или Unicо-1201 на фоне аналогичного раствора реагента, не содержащего скандий.

Методика исследований в присутствии фторид-ионов сводилась к следующему: в мерные колбы ёмкостью 25 мл вводили последовательно 5 мл 10^{-3} моль/л раствора нитрата или сульфата скандия, 10 мл 10^{-3} моль/л раствора ДМАА или ДЭАА, 1 мл буферного раствора с соответствующим значением pH и 1 мл 10^{-3} моль/л раствора фторида натрия. Перед заполнением мерных колб водой растворы выдерживали не менее 30 мин, затем в каждую колбу добавляли одинаковое количество 0,05 моль/л раствора ЭДТА и после этого воду до метки. Оптические плотности измеряли при длине волны $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см на фоне аналогично приготовленных растворов, не содержащих ионов фтора.

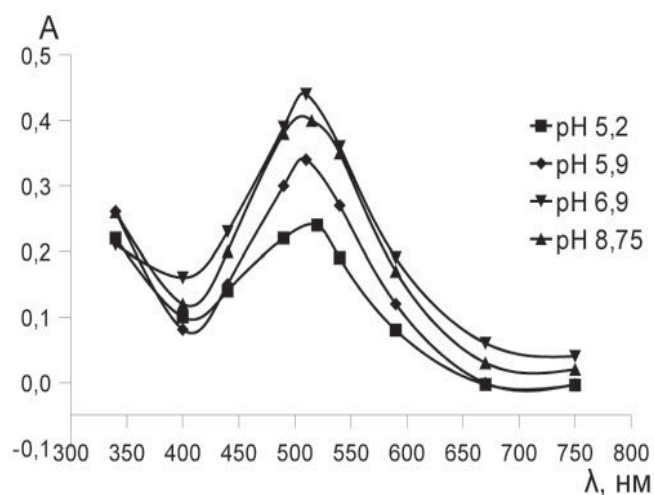
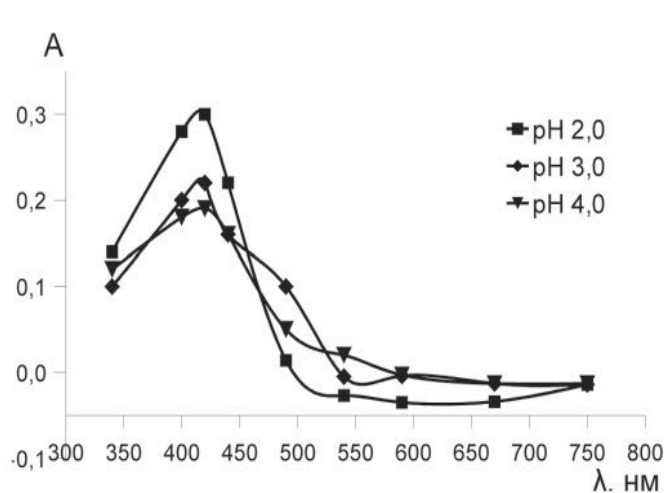


Рис. 1. Спектры поглощения ДМАА в зависимости от длины волны λ и pH среды: $C(R) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $L = 2$ см.

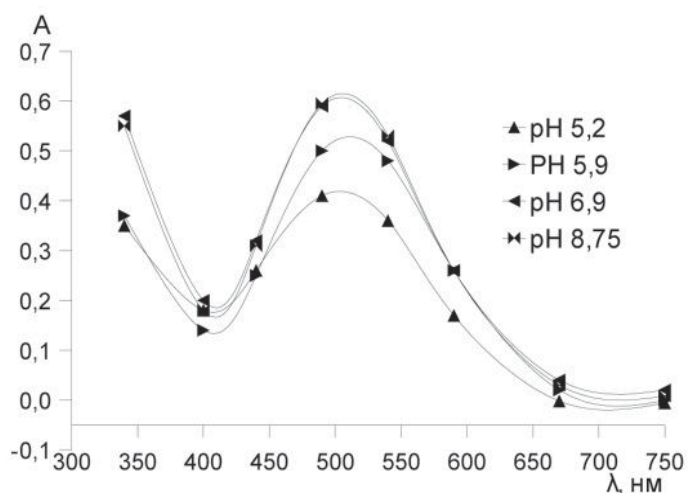
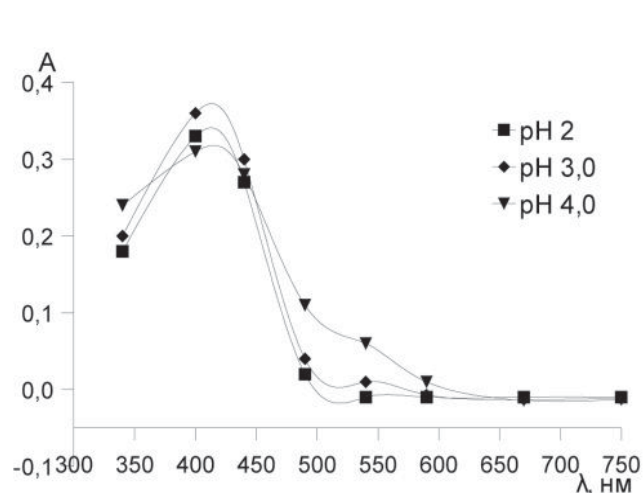


Рис. 2. Спектры поглощения ДЭАА в зависимости от длины волны λ и pH среды: $C(R) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $L = 2$ см.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрическая характеристика ДМАА и ДЭАА

В интервале рН от 2 до 9 были сняты спектры поглощения обоих реагентов в области 340-750 нм. Как видно из рис. 1 и 2 ДМАА и ДЭАА проявляют свойства рН-индикатора. В интервале рН 2,0-4,0 на кривых светопоглощения имеет место максимум при $\lambda = 400-415$ нм и раствор реагентов окрашен в жёлтый цвет. Повышение рН ведет к батохромному сдвигу максимума светопоглощения и при рН 5,0-8,75 доминирует красная форма реагента с максимумом светопоглощения при $\lambda = 515$ нм.

Желтая форма реагентов, взаимодействуя со скандием, при рН 2,8-4,0 образует комплекс красного (малинового) цвета с максимумом на кривой светопоглощения при 515 нм (рис. 3, 4). Состав образующегося соединения установлен методом изоляричных серий и методом насыщения. Определено, что соотношение ДЭАА (ДМАА) : Sc = 2 : 1. Добавление к раствору комплекса скандия с ДМАА или ДЭАА натриевой соли ЭДТА вызывает быстрое разрушение комплекса. Окраска из малиновой становится жёлтой, характерной для свободного реагента. Однако, если перед добавлением $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ к раствору двойного комплекса прилить раствор фторида натрия, то процесс разрушения комплексного соединения скандия значительно замедляется. При этом до полного разрушения комплекса требуется 30-40 мин. Комплексы других изученных нами ионов металлов (Y, Sm, In, Ia) разрушаются мгновенно. Аномальное поведение комплекса скандия с ДМАА или ДЭАА в присутствии ионов фтора указывает на образование трой-

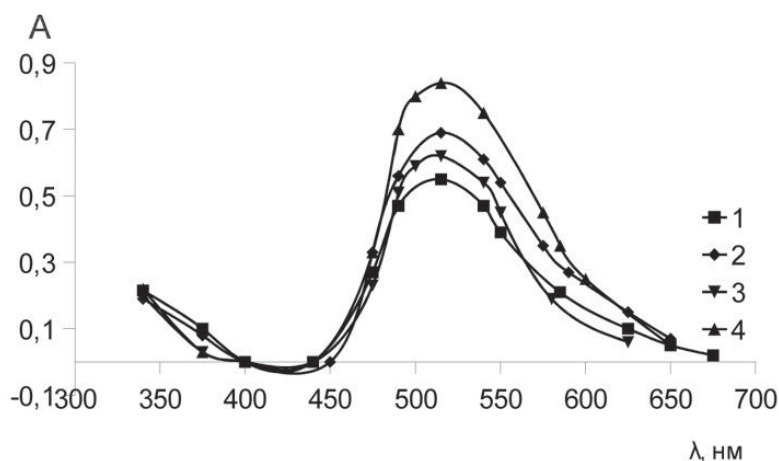


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексов скандия с ДМАА и ДЭАА от величины рН на фоне раствора реагента: ДМАА – 1) рН 2,0; 2) рН 3,0; ДЭАА – 3) рН 2,0; 4) рН 3,0; L = 2 см.

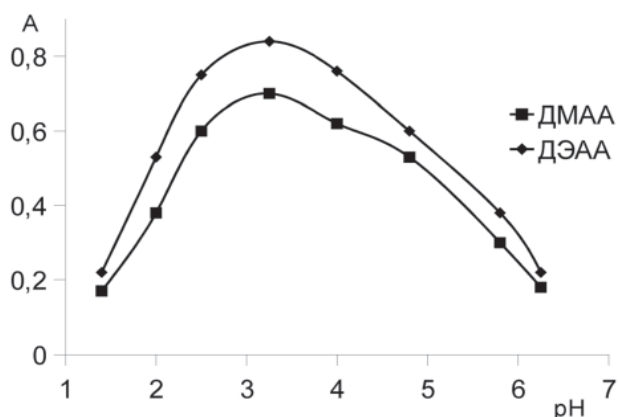


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов комплексов Sc – R от рН: $\lambda = 515$ нм; L = 1 см; R : Sc = 2 : 1; C(Sc) = $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; C(R) = $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ного разнолигандного комплекса, в состав которого входит фторид-ион. Об этом свидетельствует батохромный сдвиг полосы поглощения тройного комплекса ДМАА (ДЭАА) – Sc – F ($\lambda = 540$ нм) по сравнению с двойным комплексом ДМАА (ДЭАА) – Sc. Тройной комплекс образуется в узком интервале значений рН ~ 1,9-2,7, на интенсивность окраски влияет также температура раствора, концентрация ЭДТА, Sc и реагента, соотношение последних. Экспериментальным путём установлено, что количество вводимого буферного раствора оказывает незначительное влияние на чувствительность реакции образования тройного комплекса реагент – Sc – F. Изменение температуры от комнатной (25°C) на 10 или 15°C не влияет на оптическую плотность тройного комплекса для обоих реагентов. Влияние концентрации реагента на оптическую плотность комплекса R – Sc – F показало, что максимальное значение (A) достигается при отношении R : Sc = 2 : 1. При этом ДМАА обеспечивает большую интенсивность окраски по сравнению с реагентом ДЭАА. Таким образом, оптимальными условиями образования тройного комплекса являются: рН 1,9-2,2; ЭДТА – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; R : Sc = 2 : 1; $t = 25^\circ\text{C}$; 1-2 мл буферного раствора; C(Sc) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для построения градуировочного графика в колбу вместимостью 25 мл вводили 5 мл 10^{-3} моль/л раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 10 мл 10^{-3} моль/л раствора соответствующего реагента (ДМАА, ДЭАА), 2 мл ацетатного буферного раствора с рН 1,9 и переменный объём $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора фторида натрия. Растворы выдерживали 30 мин и вводили 0,5-1 мл 0,05 моль/л раствора ЭДТА и доводили до метки водой. После перемешивания растворы выдерживали 1,5-2 мин и измеряли

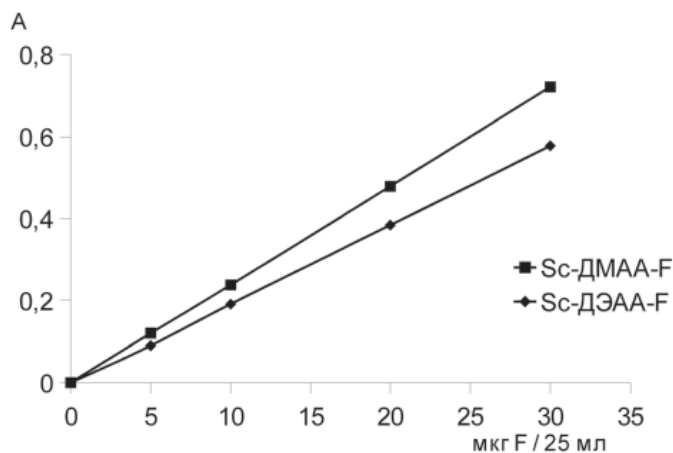


Рис. 5. Градуировочные графики для фотометрического определения фторид-ионов в виде тройных комплексов.

оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см на фоне аналогично приготовленного раствора, не содержащего фтора.

Полученные данные, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что закон Бера соблюдается в интервале от 0 до 30 мкг фторид-ионов в 25 мл раствора. По данным градуировочного графика рассчитаны кажущиеся коэффициенты молярного погашения (ϵ), которые оказались равными для ДМАА $11,9 \cdot 10^3$, ДЭАА – $9,6 \cdot 10^3$.

При исследовании влияния посторонних ионов растворы готовили как и при построении градуировочного графика, однако соль постороннего иона добавляли после введения фторида натрия.

После измерения оптической плотности по градуировочному графику находили содер-

жание фтора. Мешающим считали содержание постороннего иона, если относительная ошибка превышала 5 %. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Сопоставление результатов табл. 1 с литературными данными [1, 5, 8] по влиянию посторонних ионов на определение фтора свидетельствует о том, что при использовании ДМАА или ДЭАА влияние алюминия, тория, фосфатов, тартратов и оксалатов сопоставимо с данными работ [1, 8]. Допустимые количества других ионов (Ca, Co, Ni, La, Co, Se, Sm и др. РЗЭ, Cl, Br) в ряде случаев значительно выше, чем при определении с ализаринкомплексом (АК), ХАК или 5-сульфоализаринкомплексонатом скандия.

Разработанный способ проверен на модельных растворах и производственном электролите, в состав которого входили SnCl_4 (45 г/л), CoCl_2 (9 г/л), NaF (55 г/л), NaCl (6 г/л). Анализ электролита проводили по методике построения градуировочного графика, согласно которому и определяли содержание фторид-ионов (табл. 2).

Заключение

Впервые аминотетраметилпроизводные ализарина 3-N,N-диметил-, диэтиламинометил-, 1,2-дигидроксиантрахиноны (ДМАА, ДЭАА) предложены для прямого фотометрического определения фтора. Установлено, что добавление к раствору двойного комплекса скандия с ДМАА или ДЭАА натриевой соли ЭДТА вызывает быстрое разрушение комплекса. Процесс

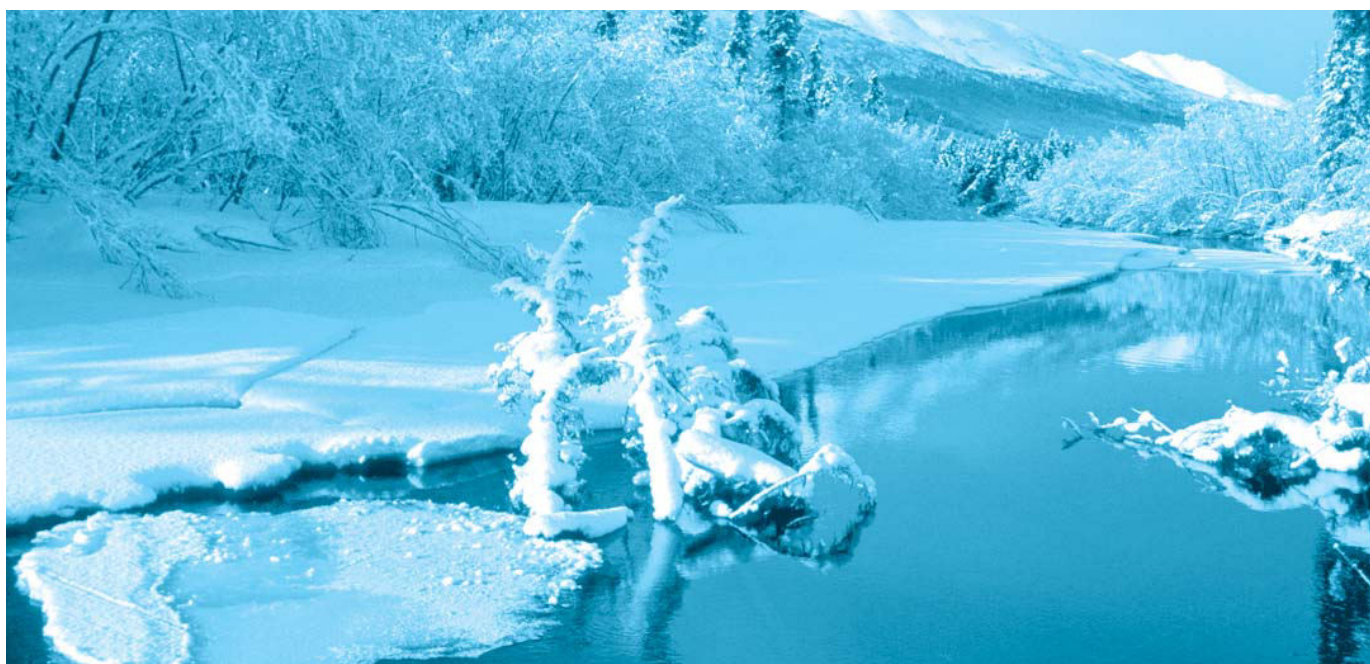


Таблица 1

Допустимые количества посторонних ионов при определении 27,9 мкг фтора при общем объеме 25 мл

Посторонний ион	Допустимое соотношение $Me^{n+} : F$		Посторонний ион	Допустимое соотношение $Me^{n+} : F$	
	ДМАА	ДЭАА		ДМАА	ДЭАА
K^+, Na^+	1000	1000	Ce^{3+}	10	10
Mg^{2+}	40	40	Pr^{3+}	5	10
Ca^{2+}	200	100	Nd^{3+}	5	5
Sr^{2+}	10	5	Sm^{3+}	10	10
Pb^{2+}	5	1	Ho^{3+}	5	10
Co^{2+}	25	5	Th^{4+}, Zr^{4+}	0,01	0,01
Ni^{2+}	10	10	Cl^-, Br^-	1000	1000
Al^{3+}	0,01	0,05	SO_4^{2-}	20	20
Fe^{3+}	5	0,5	SiO_3^{2-}	1000	500
Y^{3+}	5	25	PO_4^{3-}	0,1	0,05
La^{3+}	10	25	$C_4H_4O_6^{2-}$	1	0,5
			$C_2O_4^{2-}$	2	0,2

Таблица 2

Статистические характеристики спектрофотометрического способа определения фтора ($d = 0,95$; $L = 1$ см; $\lambda = 540$ нм)

Реагент	Содержание фтора, мкг/25 мл	Число определений, n	Средний результат, X	Стандартное отклонение среднего результата, S_x	Доверительный интервал, $\Delta X \pm$
ДМАА	27,90	7	27,60	0,10	27,60±0,26
ДЭАА	27,90	7	27,30	0,30	27,3±0,76
ДМАА	14,00	7	13,90	0,08	13,9±0,12

разрушения значительно замедляется, если перед добавлением Na_2 -ЭДТА к раствору комплекса Sc с ДМАА (ДЭАА) прилить раствор фторида натрия. Такое поведение комплекса Sc-ДМАА(ДЭАА) связано с его переходом в тройной комплекс состава R_2ScF . В оптимальных условиях образования тройного комплекса (рН 1,9-2,7; $\lambda = 540$ нм) исследовано влияние посторонних катионов металлов на определение фторид-ионов. Показано преимущество прямого фотометрического метода перед известными с АК, ХАК или 5-САК при определении фторид-ионов в присутствии $Al(III)$, $Th(IV)$, Ca, Co(II), Ni(II), РЗЭ(III), Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} , $HC_4H_4O_6^-$ и др. Способ проверен на модельных растворах, а также производственном электролите, содержащем, г/л: $SnCl_2$ (45,0), $CoCl_2$ (9,0), NaF (55,0), NaCl (6,0) и показал удовлетворительные результаты.

Литература

- Минин А.А. Хинализаринкомплексон – новый реагент для фотометрического определения фтора / А.А. Минин, Г.А. Бармина, И.Г. Хахалкина // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 11. С. 2196.
- Пилипенко А.Т. Сравнительное изучение фотометрических методов определения фторид-ионов / А.Т. Пилипенко, Р.К. Гакал // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40, № 6. С. 638–647.
- Минин А.А. Фотометрическое определение фтора в апатитах при помощи ализаринового комплексона / А.А. Минин, Л.П. Филиппова, В.Н. Плюснина // Учен. зап. Перм. ун-та. 1973. № 289. С. 148–153.
- Минин А.А. Дифференциальное фотокolorиметрическое определение фтора в сварочных флюсах / А.А. Минин, Г.А. Бармина, Л.П. Филиппова // Завод. лаб. 1966. № 4. С. 413–415.

5. Минин А.А. Сравнительное изучение фотометрических методов определения фтора / А.А. Минин, Г.А. Бармина, Н.К. Копысова // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1979. С. 111-117.
6. Минин А.А. Применение ализаринкомплексона при контроле содержания фтора в оборотных и сточных водах / А.А. Минин, Р.С. Дейнекина, Г.А. Бармина // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1980. С. 3-6.
7. Минин А.А. Применение хинализаринкомплексона для определения фтора в биологических объектах / А.А. Минин, Г.А. Бармина, М.Г. Бикжаева // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1983. С. 12-15.
8. Бабушкин В.А. Новая цветная реакция на фторид-ион / В.А. Бабушкин, А.А. Минин, А.В. Соколов // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1985. С. 36-40.
- Ключевые слова:** 3-N,N-диметиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ДММА), 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ДЭАА), комплекс, буферный раствор, фторид-ион, состав, структура комплексов
9. Умланд Ф., Янсен Ф., Тиринг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 531 с.
10. Дубникова Л.М. Определение малых количеств фтора / Л.М. Дубникова, И.Ф. Тихомиров // Завод. лаб. 1947. № 7. С. 773-796.
11. Кутейников А.Ф. Арсеназо-алюминиевый метод определения фтора / А.Ф. Кутейников, В.М. Бродская, Г.А. Ланской // Журн. аналит. химии, 1962. Т. 17. Вып. 1. С. 87-89.
12. Бабко А.К. К методике колориметрического определения фтора // Завод. лаб. 1947. № 7. С. 803-807.
13. Русских В.В. α-аминоалкилирование производных хинонов. Реакция Манниха с оксиантрахинонами / В.В. Русских, Е.П. Фокин // Журн. органич. химии. 1971. Т. 7. № 2. С. 371-379.



M.I. Degtev, N.V. Dudukalov

AMINO-METHYLATED DERIVATIVES OF ALIZARINE AND THEIR USING FOR PHOTOMETRIC DETERMINATION OF FLUORINE

A method with quinalizarincomplexone has advantages over other direct photometric methods of determination of fluorine. The determination is carried out in the presence of quinalizarincomplexonate of lanthanum in medium of 30% dymethylformamide solution (pH 3,9-4,1). Previously reported amino-methylated derivatives of 1,2-chinizarin were not used in this research but possibility of application of 3-N,N-dimethylaminomethyl-1,2-dihydroxyanthraquinone and 3-N,N-diethylaminomethyl was studied.

Key words: 3-N,N-dimethylaminomethyl-1,2-dihydroxyanthraquinone, 3-N,N-diethylaminomethyl, complex, buffer solution, fluoride ion, composition, structure of complexes

ПРИЧИНА АКТИВНОСТИ растворов после электрохимической обработки. РОЛЬ ХЛОРИДОВ И окислительно- восстановительного ПОТЕНЦИАЛА

Активность каталитов и анолитов сред М 9 определяли по стимуляции и ингибированию роста клеток *Escherichia coli* в растворах, полученных после электрохимической обработки питательной среды. Растворы приобретали активные свойства только в том случае, если в исходном растворе при электролизе находились хлориды. Возможная причина стимулирующего эффекта католита заключается в активации восстановительных свойств анионов хлора под действием электростатического поля. Это приводит к диссоциации анионов хлора на радикал и сольватированный электрон, который является сильнейшим восстановителем. Стимулирующий эффект не связан с окислительно-восстановительным потенциалом раствора, измеряемым платиновым электродом относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Ингибирующие свойства анолита определяются окислителями, образующимися в растворе при электролизе хлоридов.

Введение

В последние годы электрохимически активированные растворы находят широкое применение в медицине, экологии, сельском хозяйстве, промышленности. Связано это с высокой физико-химической и биологической активностью католитов и анолитов, что представляет большой общебиологический и практический интерес.

Существуют разные мнения о причинах активности и механизмах действия активированных растворов: аномальные изменения электрохимических параметров растворов – рН, окислительно-восстановительного потенциала (Е_{ов}) и электропроводности (ЭП), возникновение в растворах неустойчивых высокоактивных частиц и соединений, образование в растворах газовых микропузырьков, формирование в растворах метаста-

бильных структурных изменений воды. Многие авторы связывают биологическую активность католитов с восстановительными свойствами и аномально высоким отрицательным значением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) католита -600-- -800 мВ. Полагают, что такие свойства католит приобретает в связи с образованием в растворе при электролизе молекулярного водорода. Аномальные значения ОВП католита после окончания обработки релаксируют к равновесному значению за несколько часов, в течение которых католит проявляет высокую активность. Отклонение величины ОВП от исходного равновесного значения характеризует степень активности католита. Такие предположения не всегда удовлетворительно объясняют имеющиеся экспериментальные результаты.

Полагают, что молекулярный водород не является единственным восстановителем, образующимся в католите. Выдвигалось несколько гипотез: образование в католите атомарного водорода [1,2] или гидратированных электронов [3]. Сохранение атомарного водорода в растворе несколько часов представляется маловероятным из-за его высокой активности – атомы водорода рекомбинируют с образованием молекул водорода за доли секунды [4]. По гидратированным электронам не приведено достаточных теоретических и экспериментальных результатов. Автор работы [5] без достаточной биологической проверки утверждал, что причиной активности обработанных растворов является образующаяся в растворах перекись водорода. При этом перекись водорода сохраняется в растворе длительное

А.И. Мирошников*,
доктор биологических
наук, ведущий
научный сотрудник,
ФГБУН Институт
биофизики клетки
Российской
академии наук

* Адрес для корреспонденции: aimir10@yandex.ru

время благодаря свободно-радикальным циклическим реакциям с участием гидратированных электронов. В нашей работе [6] было измерено с точностью до нескольких наномолей количество перекиси водорода, образующейся в католитах и анолитах при различных ионных составах растворов и определено время ее полужизни, которое в отдельных случаях достигает несколько часов. Показано, что образующаяся перекись водорода не оказывает ни какого влияния на стимулирующий эффект при выращивании клеток *E. coli* в католите питательной среды М 9. Позднее авторы [7] описали методику приготовления и хранения растворов, насыщенных газообразным водородом. При этом растворы приобретали пониженные значения ОВП (аналогично католитам) и сохраняли эти значения в течение длительного времени (до нескольких месяцев). В работе описаны закономерности изменения ОВП при хранении таких растворов. Но авторы не провели достаточной проверки активности ни сразу после насыщения, ни после длительного хранения растворов, насыщенных водородом.

Цель работы – определить степень активности католитов и анолитов в зависимости от ионного состава и режимов обработки растворов на примере роста клеток *E. coli* в обработанной питательной среде. Исследовать возможную причину активности и механизм действия обработанных растворов. Изучить связь активности растворов с величиной ОВП в процессе продолжительного хранения обработанных растворов после окончания обработки.

Материалы и методы исследования

Обработку растворов постоянным электрическим током проводили в трехкамерном диафрагменном электролизере [8]. Отделения электролизера – катодное, промежуточное, анодное – разделены мембранами из ацетата целлюлозы марки Владипор МФА-МА № 3 с диаметром пор 0,200 мкм. Электроды пластинчатые, материал катода – титан, материал анода – платинированный титан. К электродам подключен источник регулируемого постоянного тока. Возможны два режима работы – стационарный, без протока раствора через электролизер, и проточный, при непрерывном протоке раствора. Контрольные растворы не обрабатывали. Среда роста клеток М 9 имеет состав в г/л: Na_2HPO_4 безводный 6,0, KH_2PO_4 3,0, NaCl 0,5, NH_4Cl 1,0, MgSO_4 безводный 0,123, CaCl_2 0,01, глюкоза 4,0 [9] с добавлением

дрожжевого экстракта в количестве 1 г/л. В каждом варианте растворов – контрольном, католите, анолите – использовали четыре пробирки по 5 мл раствора в каждой. После введения инокулята клеток *E. coli* контрольные и экспериментальные пробирки помещали на качалку в термощкаф при температуре $37 \pm 0,5$ °С. В процессе роста клеток через регулярные интервалы времени брали пробы суспензий из каждой пробирки и измеряли оптическую плотность фотоэлектрическим колориметром ФЭК-56М (Россия) со светофильтром 540 нм. Каждую величину оптической плотности получали как среднее из четырех значений оптической плотности клеток, растущих одновременно в одном эксперименте и рассчитывали стандартное отклонение. Стимулирующий эффект определяли как увеличение оптической плотности суспензии при выращивании клеток в католите питательной среды относительно необработанной среды в %. Ингибирующий эффект определяли по отсутствию роста клеток в анолите питательной среды. Исходный инокулят клеток выращивали накануне в среде М 9 на качалке при температуре $37 \pm 0,5$ °С в течение 8 ч и ресуспензировали в среде М 9 в количестве 10^9 кл/мл. Исходный инокулят в контрольные и экспериментальные пробирки вводили в количестве 10^7 кл/мл сразу после обработки экспериментальных растворов в электролизере. Количество клеток определяли путем калибровки оптической плотности суспензий подсчетом числа клеток в пробе под микроскопом.

Причины биологического действия электрохимически активированных растворов среды М 9 изучали на предварительно полученных католитах и анолитах растворов, содержащих отдельные компоненты питательной среды: дистиллированную воду, фосфатный буфер, фосфатный буфер с хлоридами питательной среды (NaCl , NH_4Cl), хлориды питательной среды. После электрохимической обработки в течение 25 мин. в полученные католиты и анолиты добавляли недостающие компоненты в соответствии с прописью для получения полной среды М 9 в конечном объеме. Более детально методика эксперимента описана в работе [10].

Измерения рН и Еов (мВ) проводили рН-метром рН-121 (Россия), соответственно, стеклянным и платиновым электродом относительно каломельного электрода сравнения. ЭП (См/м) измеряли кондуктометром Раделкис ОК-102/1 (Венгрия). В качестве реактивов использовали стандарт-титры и реактивы Реахим марки «хч» и «чда».

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые роста клеток в катодите и анолите полной среды М 9 относительно контроля – необработанной среды. Из рисунка видно, что в анолите клетки не растут (кривая 3), а в катодите (кривая 2) через 8 ч роста клеток наблюдался стимулирующий эффект. В первом варианте экспериментов для приготовления среды М 9 использовали католит и анолит дистиллированной воды H_2O , в которые вносили необходимые компоненты питательной среды. Параметры исходной H_2O , католитов и анолитов H_2O после обработки и параметры питательных сред М 9, приготовленных на этих растворах, приведены в табл. 1, из которой видно, что введение компонент питательной среды в католиты и анолиты H_2O существенно изменяют исходные параметры растворов. Измерение оптической плотности в процессе роста клеток в приготовленных растворах по описанной методике показало, что при обработке H_2O клетки растут практически одинаково в питательных средах контрольной, на катодите и анолите H_2O . Наблюдалась некоторая разница оптической плотности кривых в пределах 6–8 % в логарифмической фазе через 4–5 ч роста клеток. Кривые роста клеток в этом варианте соответствуют кривой 1 на рис. 1.

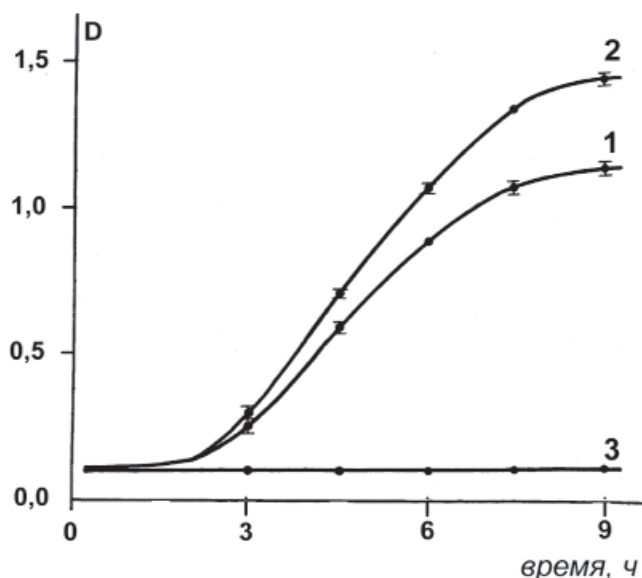


Рис. 1. Изменение оптической плотности суспензии в процессе роста клеток *E.coli* в катодите (кривая 2) и анолите (3) относительно контроля – роста клеток в необработанной среде М 9 – кривая 1. Каждая точка на кривой есть среднее из 4-х значений оптической плотности вместе со стандартным отклонением для клеток, растущих одновременно в одном эксперименте. Стандартные отклонения, меньшие, чем размер точки, на рисунке не показаны.

Во втором варианте экспериментов в катодной и анодной камерах электролизера проводили электрохимическую активацию растворов фосфатного буфера среды М 9. Электрохимические параметры исходного раствора, католитов и анолитов фосфатного буфера и параметры сред, приготовленных на обработанных растворах, приведены в табл. 2, из которой видно, что внесение компонент питательной среды в католиты и анолиты фосфатного буфера практически не меняют величину рН растворов, несколько изменяют величину ЭП и существенно изменяют величину E_{ov} . При выращивании клеток в этой серии экспериментов в приготовленных средах М 9 на катодитах и анолитах были получены результаты изменения оптической плотности суспензий, которые практически совпадают с кривой 1.

В третьем варианте обрабатывали растворы разного ионного состава – в анодной камере раствор содержал фосфаты и хлориды питательной среды ($NaCl$, NH_4Cl), а катодной камере – только фосфаты. Приготовление питательных сред на этих растворах привело к ингибированию роста клеток в питательной среде на анолите (кривая 3), но стимулирующего эффекта в питательной среде на катодите не наблюдалось (кривая 1). В случае наличия фосфатов и хлоридов в катодной камере, а в анодной камере – только фосфатов питательной среды и приготовления питательных сред на этих растворах привело к стимуляции роста клеток в катодите питательной среды на 18 % (кривая 2), но ингибирования в питательной среде на анолите не наблюдалось, т.е. клетки росли как в контроле (кривая 1).

После обработки хлоридов питательной среды в обеих камерах электролизера, последующего приготовления питательных сред на катодитах и анолитах обработанных растворов и выращивания клеток в этих питательных средах, оказалось, что в катодите имеет место стимуляция роста на 24%, а в анолите – ингибирование роста клеток. Выращивание клеток в питательных средах, приготовленных на катодитах и анолитах обработанной соляной кислоты привело к стимуляции роста клеток в питательной среде на катодите на 21% (кривая 2) и ингибированию роста клеток на анолите (кривая 3).

Электрохимическая активация растворов без хлоридов (дистиллированная вода, раствор фосфатного буфера) и последующее добавление недостающих компонентов к катодиту и анолиту до полной питательной среды М 9, не приводили ни к стимуляции, ни к ингибированию роста клеток в среде

Таблица 1

Параметры дистиллированной воды и фосфатного буфера после обработки при плотности тока j А/м² и напряженности электрического поля E В/м, а также параметры сред М 9, приготовленных на обработанных растворах

Ионный состав раствора и режим обработки	Дистиллированная вода j 3,2 Е 4.10 ³			Фосфатный буфер j 26,8 Е 190		
	рН	$E_{ов}$ мВ	ЭП, См/м	рН	$E_{ов}$, мВ	ЭП, См/м
Исходный раствор	5,7	380	$4,03 \times 10^{-4}$	7,7	330	0,51
Катодит	9,8	-280	82×10^{-4}	7,8	-710	0,57
Анолит	6,0	420	$5,86 \times 10^{-4}$	6,7	440	0,48
М 9 на катодите	7,55	70	0,77	7,7	-670	0,77
М 9 на анолите	7,5	190	0,75	6,5	320	0,67

Таблица 2

Электрохимические параметры растворов после обработки при плотности тока 26,2 А/м², напряженности электрического поля 192 В/м, а также параметры сред М 9, приготовленных на обработанных растворах.

Электродные отделения	Катодная камера			Анодная камера		
	рН	$E_{ов}$, мВ	ЭП, См/м	рН	$E_{ов}$ мВ	ЭП См/м
Ионный состав раствора	Фосфатный буфер			Фосфатный буфер, аммоний хлористый, натрий хлористый		
Исходные параметры	7,6	330	0,53	7,5	310	0,88
Параметры растворов после обработки	7,8	-720	0,59	6,5	560	0,73
Параметры среды М 9 на обработанных растворах	7,7	-630	0,77	6,4	450	0,68
Ионный состав раствора	Фосфатный буфер, аммоний хлористый, натрий хлористый			Фосфатный буфер		
Исходные параметры	7,5	310	0,88	7,6	330	0,53
Параметры растворов после обработки	7,7	-710	0,95	6,7	440	0,44
Параметры среды М 9 на обработанных растворах	7,7	-540	0,76	6,5	320	0,67

Таблица 3

Электрохимические параметры растворов после обработки при плотности тока 26,2 А/м² и напряженности электрического поля 192 В/м для растворов хлоридов и 295,3 В/м для растворов соляной кислоты, а также параметры сред М 9, приготовленных на полученных растворах.

Электродные отделения	Катодная камера			Анодная камера		
	рН	$E_{ов}$, мВ	ЭП См/м	рН	$E_{ов}$, мВ	ЭП, См/м
Ионный состав и исходные параметры растворов	Натрий хлористый, аммоний хлористый рН 5,8, $E_{ов}$ 460 мВ, ЭП 0,35 См/м					
Электрохимические параметры	рН	$E_{ов}$, мВ	ЭП См/м	рН	$E_{ов}$, мВ	ЭП, См/м
Параметры растворов после обработки	9,7	-830	0,27	3,2	1070	0,65
Параметры сред М 9 на обработанных растворах	8,2	-50	0,79	7,0	490	0,84
Ионный состав и исходные параметры растворов	Соляная кислота рН 3,8, $E_{ов}$ 530 мВ, ЭП 0,37 См/м					
Параметры растворов после обработки	4,0	-470	0,15	3,1	1050	0,39
Параметры сред М 9 на обработанных растворах	7,4	50	0,76	7,0	420	0,77

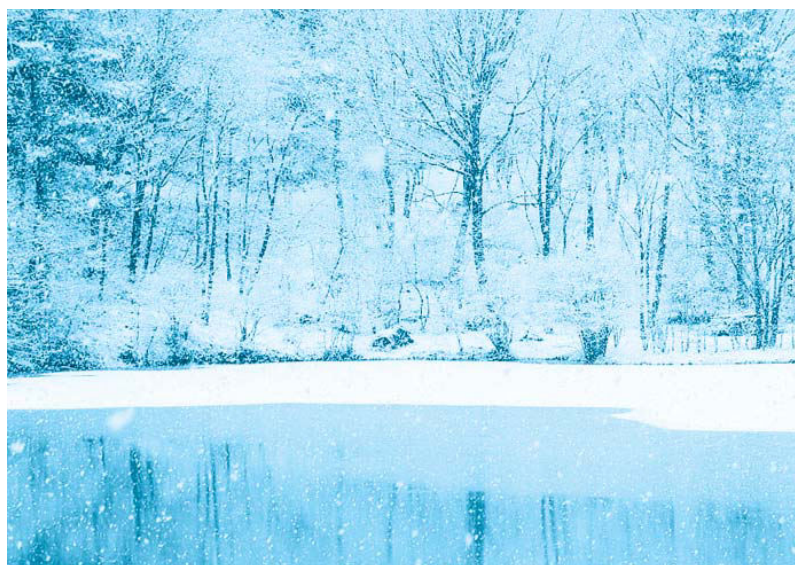
М 9, приготовленной на растворах католитов и анолитов без хлоридов. Обработка раствора соляной кислоты в катодной и анодной камерах электролизера подтвердила, что наличие именно ионов хлора в растворе при электролизе приводит к стимуляции и ингибированию роста клеток в среде М 9, приготовленной на католите и анолите соляной кислоты, содержащей ионы хлора.

Возможная причина активности католитов – восстановительные свойства, которые приобретают анионы хлора как донорная система свободных электронов в результате энергизации анионов хлора электростатическим полем [11]. Таким электростатическим полем может являться сильное электрическое поле на границе электрод-электролит в прикатодной области диафрагменного электролизера. Это поле оказывает существенное влияние на скорость химических реакций [12]. При этом, энергизованный анион хлора диссоциирует на свободный электрон и радикал хлора [13, 14]. Как следует из продолжительности сохранения активности католитов [19], анион хлора может находиться в энергизованном состоянии несколько суток. В последующем два радикала хлора рекомбинируют и образуют стабильную молекулу хлора. Свободный электрон может существовать в растворе как сольватированный электрон в виде отрицательно заряженного комплекса, возникающего в результате взаимодействия свободного электрона с молекулами растворителя, поляризованными в его поле [15, 16]. Такой электрон является сильнейшим восстановителем, его время жизни в воде порядка 1 мс [11]. Последующие превращения сольватированного электрона в растворе могут идти несколькими путями в зависимости от состава раствора [17] – он может отнять протон у

молекулы растворителя, отнять протон у протонированного растворителя, взаимодействовать с другим сольватированным электроном. В случае клеточной суспензии представляет интерес взаимодействие сольватированного электрона с веществом – акцептором, в качестве которого может выступать вещество на клеточной поверхности.

Комплексы сольватированных электронов могут способствовать увеличению массопереноса ионов и веществ через мембраны клеток. Увеличение массопереноса через мембраны клеток является одним из трех возможных механизмов стимуляции жизнедеятельности микроорганизмов [18]. Два других описанных в этой работе механизма стимуляции – экспрессия генетического аппарата и адаптационный механизм – представляются в случае электрохимической обработки растворов менее вероятными. Продолжительность сохранения биологической активности католитов будет определяться временем сохранения восстановительных свойств энергизованных анионов хлора и образованием комплексов сольватированных электронов в растворе. По мере потери восстановительных свойств анионами хлора и исчезновения комплексов сольватированных электронов католит будет терять свою биологическую активность.

Ранее было показано [19], что биологическая активность католитов и продолжительность ее сохранения после окончания электрохимической обработки зависит от времени воздействия электрического поля на раствор и от объема полученного раствора. Продолжительность времени пребывания раствора в электрическом поле в этой работе задавали скоростью протока раствора через электролизер. При минимальной скорости протока 1,2 мл/мин (наибольшее время воздействия поля на раствор) и получении 1 л католита стимулирующий эффект составлял 25–27 %, тогда как при максимальной скорости протока 9,0 мл/мин (наименьшее время воздействия поля на раствор) в 0,1 л стимулирующий эффект практически отсутствовал. ОВП католита, обработанного в первый день эксперимента при скорости протока 1,2 мл/мин, сразу после обработки имел значение 80 ± 30 мВ. Через сутки ОВП релаксировал к равновесному значению и приобретал некоторое установившееся значение $+210 \pm 38$ мВ. Это значение затем сохранялось в пределах стандартного отклонения на протяжении всего эксперимента несколько суток. Другими словами, время релаксации величины ОВП к равновесному значению после окончания обработки



составляет несколько часов (не более суток), что согласуется с результатами [2, 20]. Таким образом, величина ОВП, измеряемая платиновым электродом относительно хлор-серебряного электрода сравнения не может характеризовать степень биологической активности католита, которая сохранялась 18–21 сут.

Из приведенных в данной работе результатов следует, что окислители образуются в анолите только при наличии ионов хлора в растворе при электролизе. Ранее показано [8, 21], что биологическое действие анолита обусловлено образованием окислителей в анолите. В зависимости от ионного состава исходного раствора и режимов обработки окислители в анолите образуются в виде молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты или ионов гипохлорита. Окислители разрушают белки и мембраны клеток и вирусов, что приводит к их гибели. Продолжительность сохранения активных свойств анолитов определяется продолжительностью сохранения окислителей в растворе. При соответствующем хранении растворов (в темноте, в закрытой не металлической посуде) анолиты могут сохранять активность до года.

Механизм образования восстановителей и продолжительность их существования в растворе, а также процессы жизнедеятельности, стимуляция которых приводит к ускорению роста клеток, требуют дополнительных исследований.

Заключение

Католиты и анолиты питательной среды М 9 приобретали активные свойства только в том случае, если в исходном растворе при электролизе находились соли, содержащие хлор. Величина активности католитов и продолжительность ее сохранения пропорциональна времени воздействия электрического поля на раствор и объему полученного раствора. Возможно, биологическая активность католита определяется активацией восстановительных свойств анионов хлора электрическим полем на границе электрод-электролит. При этом анион хлора диссоциирует на радикал и сольватированный электрон, который является сильнейшим восстановителем. По мере потери восстановительных свойств анионов хлора и разрушения комплекса сольватированных электронов католит будет терять свою активность.

Величина стимулирующего эффекта католита не связана с величиной окислительно-вос-

Ключевые слова:

питательная среда,
католит,
анолит,
рост клеток,
причины активности,
редокс потенциал

становительного потенциала. Такой редокс потенциал релаксирует к равновесному значению в течение нескольких часов, а биологическая активность католитов сохранялась в течение 18–21 суток.

Продолжительность сохранения биологической активности растворов анолитов определяется окислителями, образующимися при электролизе хлоридов и временем их сохранения в растворе. При соответствующих условиях хранения активность может сохраняться до года.

Необходимо отметить, что степень активности обработанных растворов в данной работе определяли по росту и делению клеток *E.coli*. Возможно, что разные биологические процессы имеют разные механизмы активации, и, соответственно, необходимо в каждом случае подбирать ионный состав раствора и режим обработки для получения наибольшего эффекта стимуляции и ингибирования.

Литература

1. Shirahata S. Electrolyzed-reduced water scavenges active oxygen species and protects DNA from oxidative damage / S. Shirahata, S. Kabayama, M. Nakano, T. Miura, K. Kusumoto, M. Gotoh, H. Hayashi, K. Otsubo, S. Morisava, Y. Katakura // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1997. V. 234. P. 269-274.
2. Пат. 2140881 РФ / Морисава С., Сирахата С. Полученная электролизом вода, содержащая растворенный водород, способ получения и установка для получения электролизом воды. Заявлено 08.26.1997. Опубликовано 11.10.1999. Бюл. № 31.
3. Прилуцкий В.И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия / В.И. Прилуцкий, В.М. Бахир. М.: ВНИИИ Мед. Техники, 1997. 228 с.
4. Сильвера А.Ф. Стабилизация атомарного водорода / А.Ф. Сильвера, Ю. Валравен // *Успехи физических наук.* 1983. Т. 139. № 4. С.701-717.
5. Клосс А.И. Электрон – радикальная диссоциация и механизм активации воды // *ДАН СССР.* 1988. Т. 303. № 6. С.1403-1407.
6. Мирошников А.И. Содержание перекиси водорода в электрохимически активированных растворах и анализ ее присутствия на рост клеток *E.coli* / А.И. Мирошников, Ж.К. Масалимов, В.И. Брусков // *Биофизика.* 2004. Т. 49. Вып. 1. С. 32-37.
7. Аристова Н.А. Релаксация окислительно-восстановительного потенциала воды, насыщенной водородом / Н.А. Аристова, И.М. Пискарев, В.А. Ушканов // *Вода: химия и экология.* 2009. № 12. С.40-44.

8. Мирошников А.И. Исследование причин биологической активности при анодных растворах хлористого натрия после их обработки в диафрагменном электролизере // Биофизика. 1997. Т. 42. Вып. 4. С.979-984.
9. Сборник методик по генетике микроорганизмов / Под ред. Р. Клауса, У. Хейса. М.: Медицина, 1970. 203 с.
10. Мирошников А.И. Исследование причин биологического действия электрохимически активированных растворов по изменению роста клеток *Escherichia coli* // Биофизика. 2004. Т. 49. Вып. 5. С. 866-871.
11. Харт Э Гидратированный электрон / Э. Харт, М. Анбар. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
12. Корыта И.М. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир, 1983. 264 с.
13. Брусков В.И. Активация восстановительных свойств анионов морской воды под действием тепла / В.И. Брусков, А.В. Черников, С.В. Гудков, Ж.К. Масалимов // Биофизика. 2003. Т. 48. Вып. 6. С. 1022-1029.
14. Лилич Л.С. Растворы как химические системы. 2-е изд. / Л.С. Лилич, М.К. Хрипун СПб.: Изд. СПб ун-та, 2010. 252 с.
15. Антропов Л.И. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 6. С. 5-64.
16. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Г. Хеммис. М.: Мир, 1977. 716 с.
17. Электрохимия органических соединений. Пер. с англ./ Под ред. А.П. Томилова и Л.Г. Феоктистова. М.: Мир, 1976. 732 с.
18. Шигаева М.Х. Стимуляция жизнедеятельности микроорганизмов и вирусов / М.Х. Шигаева, Н.Б. Ахматуллина, Н.К. Джаигалина, К.Г. Мустафин. Алма-Ата: Наука, 1986. 184 с.
19. Мирошников А.И. Продолжительность сохранения биологической активности католинов после модификации свойств растворов электрическим полем // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2008. № 3. С. 26-33
20. Петрушанко И.Ю. Неравновесное состояние электрохимически активированной воды и ее биологическая активность / И.Ю. Петрушанко, В.И. Лобышев // Биофизика 2001. Том 46. Вып.3. С. 389-401.
21. Nakagawara S. Spectroscopic Characterization and the pH Dependence of Bactericidal Activity of Aqueous Chlorine Solution / S. Nakagawara, T. Goto, M. Nara, Y. Ozawa, K. Hotta, Y.Arata // Anal. Sci. 1998.. V. 14. P. 691-698.



A.I. Miroshnikov

CAUSE OF SOLUTION ACTIVITY AFTER ELECTROCHEMICAL TREATMENT AND ROLE OF CHLORIDES AND OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL

Activity of nutrient media M9 was determined by stimulation or inhibition of *Escherichia coli* cell growth in catholyte or anolyte solutions of treated medium. The solutions became active only after electrolysis of initial solution containing chlorides. A probable cause of the stimulation effect of the catholyte is activation of reducing properties of chlorine anion affected by electrostatic field. It leads to chlorine anion dissociation into radical and solvated electron being strong reductant. The stimulation effect is unrelated to solution redox potential measurable by platinum electrode against silver-chloride reference electrode. Inhibiting properties of anolyte are defined by oxidizing agents forming in solution during electrolysis.

Key words: nutrient medium, catholyte, anolyte, cell growth, causes of activity, redox potential

ОСОБЕННОСТИ

АВТОМАТИЗАЦИИ УСТАНОВОК

ОЧИСТКИ ВОДЫ

ДЛЯ УЧЕБНЫХ И НАУЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

Описаны принципы функционирования одной из установок для очистки воды в составе комплекса, созданного для Владимирского государственного университета

Введение

Внастоящий момент в системе образования имеется ряд проблем, которые требуют принятия мер к их решению. Одной из таких насущных проблем является недостаток практических навыков у молодых специалистов. Это вызвано, прежде всего, недостаточным объёмом лабораторной практики во время обучения, что обусловлено плохим состоянием или полным отсутствием лабораторного оборудования. В этой связи на кафедре экологии Владимирского государственного университета был создан научно-исследовательский комплекс, позволяющий проводить изыскания в области современных технологий водоподготовки и очистки сточных вод. В стенах комплекса работают бакалавры, магистры и аспиранты, обучающиеся по направлениям 022000 «Экология и природопользование», 280700 «Техносферная безопасность», 220700 «Автоматизация технологических процессов и производств», 220400 «Управление в технических системах», 270112 «Водоснабжение и водоотведение».

Результаты и их обсуждения

Научно-исследовательский комплекс состоит из:

- ♦ лаборатории, в которой смонтированы модули для проведения экспериментальных исследований;
- ♦ лаборатории для приготовления исходных растворов и анализа конечных продуктов;

- ♦ операторской комнаты, где установлено компьютерное оборудование для контроля процессов очистки и цифровой обработки результатов работы;
- ♦ учебного класса;
- ♦ служебных помещений.

Каждый из модулей, предназначенных для экспериментальных исследований, представляет собой законченную установку для очистки воды в соответствии с определённой технологией. Установки частично или полностью автоматизированы, каждая оснащена шкафом управления. На шкафах управления установлены панели оператора, обеспечивающие управление и контроль над процессом очистки. Шкафы управления объединены локальной сетью с терминалом – компьютером с установленной на нём SCADA-системой, который расположен в комнате оператора. Это позволяет контролировать процесс очистки из операторской, в реальном времени обрабатывать результаты эксперимента и корректировать режимы работы установок, а также сохранять параметры проведённых экспериментов в архив, в том числе идентификационные данные экспериментатора. Такая система значительно упрощает процесс проведения лабораторных работ студентов, поскольку большинство параметров эксперимента сохраняются в цифровом виде. Это облегчает их обработку, которая может производиться студентами во время проведения работ. Данный момент крайне важен для экономии времени, отведённого на практические занятия. Кроме того, руководитель может наблюдать одновременно за всеми запущенными установками и оперативно вмешиваться в работу студентов. Такая система автоматизированного

Е.В. Ковалева*,

аспирант,
ФГБОУ ВПО
Владимирский
государственный
университет
им. Александра
Григорьевича
и Николая
Григорьевича
Столетовых;
инженер-
проектировщик,
ООО Альтаир

Т.А. Трифонова,

доктор биологических
наук, профессор, зав.
кафедрой экологии,
ФГБОУ ВПО
Владимирский
государственный
университет
им. Александра
Григорьевича
и Николая
Григорьевича
Столетовых

* Адрес для корреспонденции: mailkve@mail.ru

накопления экспериментальных данных, несомненно, полезна и для аспирантов, занимающихся экспериментальной частью диссертационной работы. Кроме этого, модули позволяют подбирать методику, разрабатывать технологию очистки стоков промышленных предприятий, если в качестве исходного раствора использовать пробы стоков. Этот момент является одним из тех немногих, что сближает современное образование и науку с промышленностью, что крайне важно для обеих сторон, способствует повышению эффективности производства и даёт новые темы для научных исследований. Одной из задач образования является подготовка кадров для промышленных предприятий. К сожалению, часто вчерашним выпускникам приходится многому доучиваться уже на производстве (в том числе и теоретическим положениям). Более тесное сотрудничество образовательных учреждений и работодателей во многом решает эту проблему. Итак, комплекс включает в себя шесть модулей:

- ◆ адсорбции и ионного обмена;
- ◆ электрохимических методов очистки;
- ◆ выпаривания и кристаллизации;
- ◆ механической обработки;
- ◆ ультрафильтрации;
- ◆ обратного осмоса.

Модули могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетаниях. Например, в качестве этапа предочистки раствор можно пропустить через установку механической фильтрации, для выделения чистой воды полученный фильтрат подвергнуть обработке на обратном осмосе, а осмотический концентрат кристаллизовать на модуле выпаривания и кристаллизации, получив тем самым только твёрдые отходы.

С помощью модулей можно моделировать промышленные линии очистки воды, для чего служат полностью автоматизированные части установок; модули дают возможность импровизации с режимами, для чего используются частично автоматизированные части установок.

Для конкретизации этого положения рассмотрим один из модулей.

К числу наиболее часто используемых методов очистки воды в промышленности относится обратный осмос. Технологии этого процесса практически не описываются в современной литературе, поэтому модуль обратного осмоса наиболее привлекателен для получения полезных навыков. Структурная схема установки обратного осмоса приведена на *рис. 1*, внешний вид – на *рис. 2*.

Установка условно разделена на две самостоятельные части – узел, работающий в авто-

Ключевые слова:

экология,
обучение,
очистка воды,
обратный осмос,
автоматизация

матическом режиме, и узел, работающий в ручном режиме, что позволяет наиболее полно изучить процесс очистки.

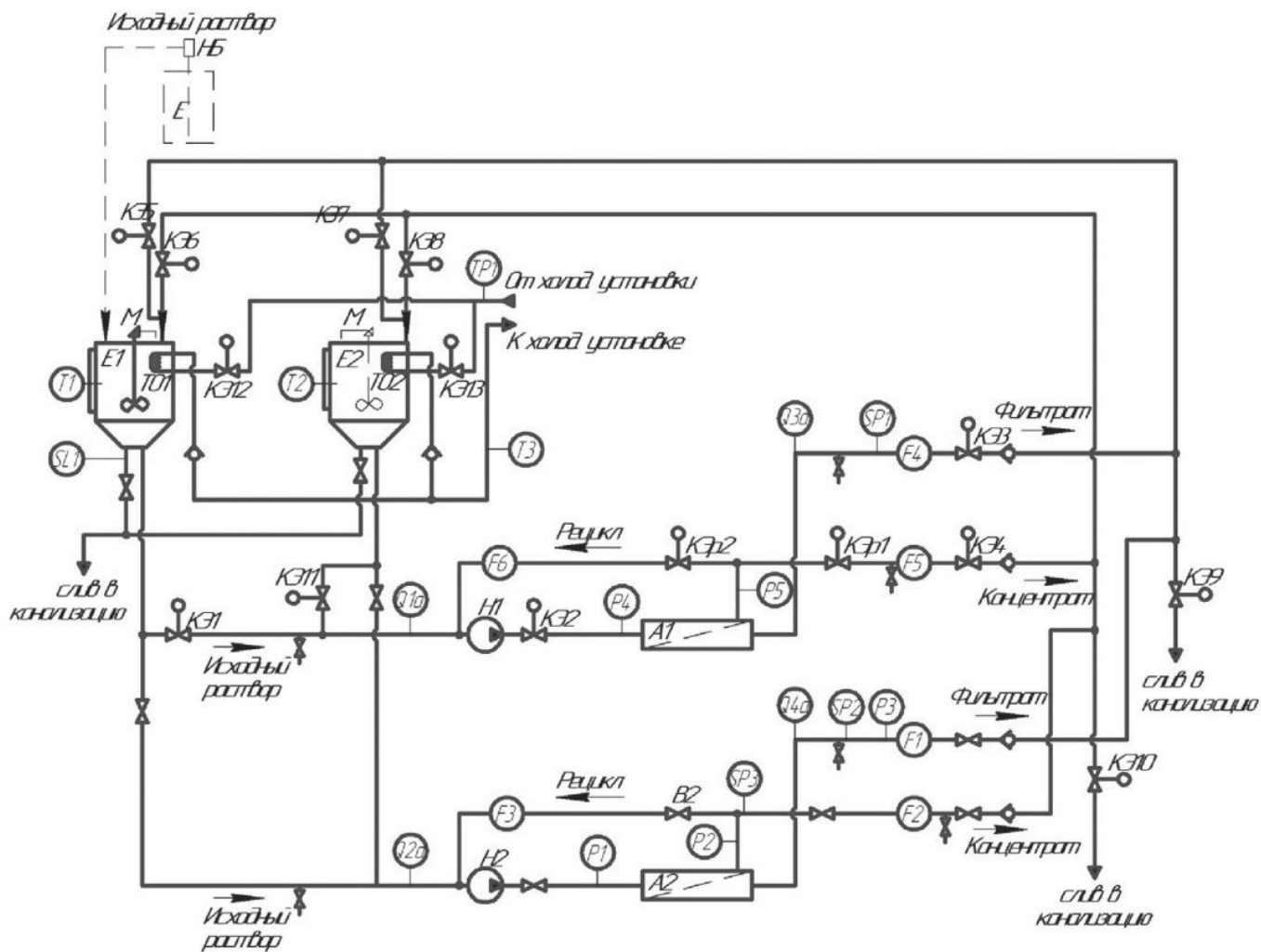
Во время очистки вода проходит по контуру $E1 \rightarrow A1$ (или $A2$) $\rightarrow E1$, $E2$, дренаж. Таким образом, если целью очистки является получение чистой воды, то оператор накапливает фильтрат в ёмкости $E2$, а концентрат возвращает в $E1$ или сливает в дренаж. Если цель очистки – концентрирование раствора, то фильтрат сбрасывается в дренаж, а концентрат накапливается в ёмкости $E1$. Если оператор задался целью подобрать режим работы установки обратного осмоса для непрерывной или периодической очистки воды на промышленном предприятии и для этого использует пробы, отобранные на этом предприятии, то рациональнее возвращать и фильтрат и концентрат в исходную ёмкость $E1$. Это позволяет тщательно подобрать значения потоков и давлений в системе и тем самым достичь требуемой производительности установки и качества получаемой воды. На части модуля, работающей в ручном режиме, оператор контролирует параметры процесса на панели оператора:

- ◆ температура в ёмкостях $E1$ и $E2$ по показаниям датчиков $T1$ и $T2$;
- ◆ электропроводность исходного раствора и фильтрата по показаниям датчиков $Q2a$ и $Q4a$;
- ◆ визуально: давление на входе в мембрану ($P1$), давление концентрата ($P2$), давление фильтрата ($P3$); расход фильтрата ($F1$), расход концентрата ($F2$), расход на рециркуляцию ($F3$).

На части стенда, работающей в автоматизированном режиме, контролируются следующие параметры процесса:

- ◆ температура в ёмкостях $E1$ и $E2$ по показаниям датчиков $T1$ и $T2$;
- ◆ электропроводность исходной воды ($Q1a$), электропроводность фильтрата ($Q3a$);
- ◆ давление на входе в мембрану ($P4$), давление фильтрата ($P5$), давление концентрата ($P6$);
- ◆ расход исходной воды ($F4$), расход концентрата ($F5$), расход на рециркуляцию ($F6$).

Управление процессом мембранного разделения на части стенда, работающей в автоматизированном режиме, осуществляется по следующим алгоритмам: разделение при регулировании давления на входе мембранного элемента и разделение при регулировании потока концентрата. Для первого режима задаются значения давления на входе мембранного элемента и потока рециркуляции, для второго – потоков концентрата и рециркуляции. В каждом режиме перечи-



↑ **Рис. 1.** Схема технологическая установки очистки воды с помощью обратного осмоса, где

- A1, A2 – аппараты мембранные;
- H1, H2 – насосы центробежные;
- H6 – насос бочковой;
- E, E1, E2 – ёмкости;
- F1, F2 – ротаметры;
- F3, ..., F6 – расходомеры;
- SP1, SP2 – реле давления;
- SP3 – манометр электроконтактный;
- P1, P2, P3 – манометры;
- P4, P5 – датчики давления;
- TP1 – термоманометр;
- T1, T2 – датчики температуры;
- T3 – термометр;
- SL1 – датчик уровня;
- КЭр1, КЭр2 – клапаны регулируемые;
- КЭ1, ..., КЭ13 – клапаны электромагнитные;
- Q1a, ..., Q4a – датчики электропроводности;
- ТО1, ТО2 – теплообменники;



↑ **Рис. 2.** Установка очистки воды с помощью обратного осмоса.

сленные параметры поддерживаются на заданном уровне. Задание параметров можно менять, не останавливая процесс очистки, что даёт возможность оценивать зависимость селективности мембраны (по отношению электропроводности фильтрата к электропроводности исходной жидкости) от давления на входе мембраны, потока концентрата, а также потока рециркуляции.

Варьируя концентрацию загрязняющих веществ в исходном растворе (это делать нетрудно, поскольку в состав комплекса входит аналитическая лаборатория) и изменяя значение потока исходной жидкости, можно с достаточной точностью моделировать процессы очистки, проводимые на промышленных предприятиях. Основным режимом работы промышленной установки является автоматический, т.е. такой, при котором вмешательство оператора в процесс минимально; именно такой процесс можно отлаживать на части модуля, работающего в автоматическом режиме (определиться с необходимостью предподготовки, подобрать рабочее давление, периодичность мойки и т.д.).

Комплекс является неотъемлемой составляющей процесса обучения студентов и

объектом научных разработок аспирантов нескольких факультетов Владимирского государственного университета.

Заключение

Описанный комплекс уже сейчас интенсивно используется несколькими кафедрами университета, но на этом его потенциал не исчерпан. На базе комплекса планируется создать пилотные мобильные установки, с помощью которых можно было бы производить пробные сессии очистки воды на территории промышленных предприятий. Это чрезвычайно актуально, поскольку система, работающая on-line, реагирует на параметры исходной воды – поток, давление, характеристики качества, их абсолютное значение и скорость изменения. Подобный эксперимент невозможно провести в лабораторных условиях. Часто установки, спроектированные исключительно на основе лабораторных тестов, не могут устойчиво работать в реальных условиях на предприятии.



E.V. Kovaleva, T.A. Trifonova

PECULIARITIES OF AUTOMATION OF WATER PURIFICATION EQUIPMENT FOR EDUCATIONAL AND SCIENTIFIC PURPOSES

The present article is concerned with research and development complex constructed for Vladimir State University in particular one of water purification equipment. Operation principles of the equipment and peculiarities of automation are viewed.

Key words: ecology, education, water treatment, inverse osmosis, automation

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 4-НОНИЛФЕНОЛА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ высокоэффективной ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Предложена методика определения 4-нонилфенола в природных водах, основанная на излечении его хлористым метиленом при pH 2 и использовании йодида калия в качестве высаливателя, с последующим анализом методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Проведена оценка содержания 4-нонилфенола в природных водах Приморского края.

Введение

Соединения группы алкилфенолов присутствуют в сточных водах крупных промышленных центров, и их содержание может достигать высоких значений в прибрежных морских акваториях [1]. Соединения этого класса оказывают негативное влияние на живые организмы. Одним из представителей класса алкилфенолов является 4-нонилфенол, запрещенный к сбросу в Российской Федерации [2]. По данным исследований, проведенных в различных регионах, содержание алкилфенолов в природных водах и донных отложениях варьирует от 0,1 до 1000 нг/кг [3–6]. Аналитическое определение алкилфенолов затрудняется из-за их невысокой концентрации в исследуемых объектах, разбавлением и зачастую высоким солевым фоном образца. Поэтому перед определением 4-нонилфенола необходимо его предварительное концентрирование. Методы выделения и концентрирования алкилфенолов обычно сводятся к применению экстракции органическими растворителями [7]. Целью настоящей работы является исследование влияния различных факторов (экстрагирующего растворителя, кислотности среды, высаливателя) на полноту экстракции 4-нонилфенола из растворов с высоким солевым фоном и определение его содержания в природных водах.

Материалы и методы исследования

Для контроля кислотности среды использовали pH-метр «HANNA pH-2010». Разделение компонентов анализируемых смесей проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Shimadzu LC-10 ADV» (Япония), с флуоресцентным детектором RF-10AXL (длины волн: возбуждения – 230 нм, эмиссии – 320 нм), колонка Discovery C18 (25 см × 0,46 см, 5 мкм). Элюент ацетонитрил:вода (90:10 об./об).

Для проведения экстракции применяли: хлористый метилен (хч), четыреххлористый углерод (осч), бензол (хч), гексан (хч), н-пентанол (хч). Основной стандартный раствор концентрацией 1000 мкг/мл (Сисх) готовили растворением точной навески 4-нонилфенола в ацетонитриле и хранили при температуре -18 °С не более 10 сут. В качестве модельной среды использовали искусственную морскую воду (ИМВ), приготовленную согласно [8]. Для этого навески сухих солей (табл. 1) растворяли в 500 мл дистиллированной воды.

Таблица 1

Содержание солей в ИМВ (в пересчете на 10 л воды)

Компонент	Навеска, г
NaCl	276,0
MgSO ₄ · 6H ₂ O	69,0
CaCl ₂ · 2H ₂ O	13,8
MgCl ₂ · 6H ₂ O	54,0
KCl	6,0
NaHCO ₃	2,1

А.С. Кондакова*,
аспирант Школы
естественных наук,
ФГАОУ ВПО
Дальневосточный
федеральный
университет

А.П. Черняев,
кандидат химических
наук, старший
научный сотрудник,
ФГУП
«ТИНРО-Центр»

Л.И. Соколова,
кандидат химических
наук, профессор
кафедры физической
и аналитической химии
Школы естественных
наук ФГАОУ ВПО
Дальневосточный
федеральный
университет

* Адрес для корреспонденции: kondakovasasha@mail.ru

Полученный раствор помещали на ультразвуковую баню на 5 мин и разбавляли дистиллированной водой до 10 л. Экстракцию проводили из пробы воды объемом 1 л. В две параллельные пробы вносили по 100 мкл раствора 4-нонилфенола с концентрацией 1000 мкг/мл, третья – контрольная. 4-нонилфенол экстрагировали двумя порциями растворителя по 20 мл. Органический слой отделяли от анализируемой пробы с помощью делительной воронки. Полученные экстракты фильтровали через слой безводного сульфата натрия и упаривали досуха на ротаторном испарителе при пониженном давлении на водяной бане. Полученный сухой остаток перерастворяли в 1 мл ацетонитрила. Для изучения влияния кислотности среды на полноту экстракции готовили серию модельных растворов с различным значением pH. Исследование влияния высаливателей проводили добавлением солей калия с концентрацией 0,2 моль/л. В 1 л ИМВ, содержащей 100 нг 4-нонилфенола добавляли концентрированную соляную кислоту до pH 2, затем вносили рассчитанную навеску соли (табл. 2).

Таблица 2

Масса высаливателя

Соль	Мг, г/моль	$m_{\text{навески}}, \text{ г}$
KBr	119	23,8
KCl	74,5	14,9
KI	166	33,2

Результаты и их обсуждение

Выбор условий хроматографического разделения

Основную роль в выборе условий хроматографического разделения играют физико-химические свойства определяемого вещества. Алкилфенолы обычно разделяют, используя сорбенты, модифицированные алкильными группами (C_8 , C_{18}). Это позволяет вести анализ высоко полярных соединений, а также широко варьировать полярностью элюента. Хроматографическое определение 4-нонилфенола проводили в обращенно-фазовом режиме. При выборе элюента исследованы различные подвижные фазы: содержащие метиловый, этиловый спирты, ацетонитрил, воду и уксусную кислоту при различном соотношении компонентов. Исследованные элюенты представлены в табл. 3. При использовании водно-спиртовой смеси аналитическое определение затруднено из-за несимметричности пика

Ключевые слова:

4-нонилфенол,
ОФ ВЭЖХ,
природные воды

4-нонилфенола. Использование фазы ацетонитрил – этиловый спирт – вода – уксусная кислота (50:30:19:1, об/об) также не дало положительных результатов из-за невозможности детектирования пика 4-нонилфенола. По-видимому, понижение значения pH элюента снижает степень диссоциации 4-нонилфенола и увеличивает содержание молекулярной формы, что в свою очередь приводит к увеличению времени удерживания.

При использовании подкисленных элюентов эффективность разделения низкая, а пики несимметричны. Оптимальный вариант достигали при использовании системы ацетонитрил – вода (90:10, об/об), при этом форма пика симметрична, а параметры удерживания оптимальны (рис. 1).

Выбор длины волны

Практически все алкилфенолы имеют высокий коэффициент молярного поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Выбор длины волны основан на спектре поглощения 4-нонилфенола (рис. 2).

Таблица 3

Характеристика подвижных фаз при определении 4-нонилфенола

Подвижная фаза	Фактор емкости 4-нонилфенола k'
Этиловый спирт – вода – уксусная кислота (48:50:2)	Вершина пика «размыта»
Ацетонитрил – вода – уксусная кислота (50:49:1)	Вершина пика «размыта»
Ацетонитрил – вода (90:10)	0,66
Ацетонитрил – вода (95:5)	0,33
Ацетонитрил (100)	0,21
Ацетонитрил – этиловый спирт – вода – уксусная кислота (50:30:19:1)	Отсутствие пика на хроматограмме

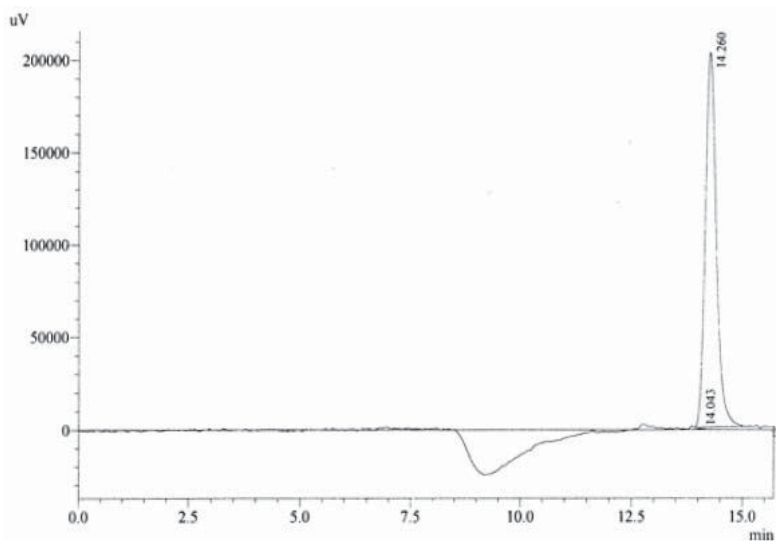


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора 4-нонилфенола.

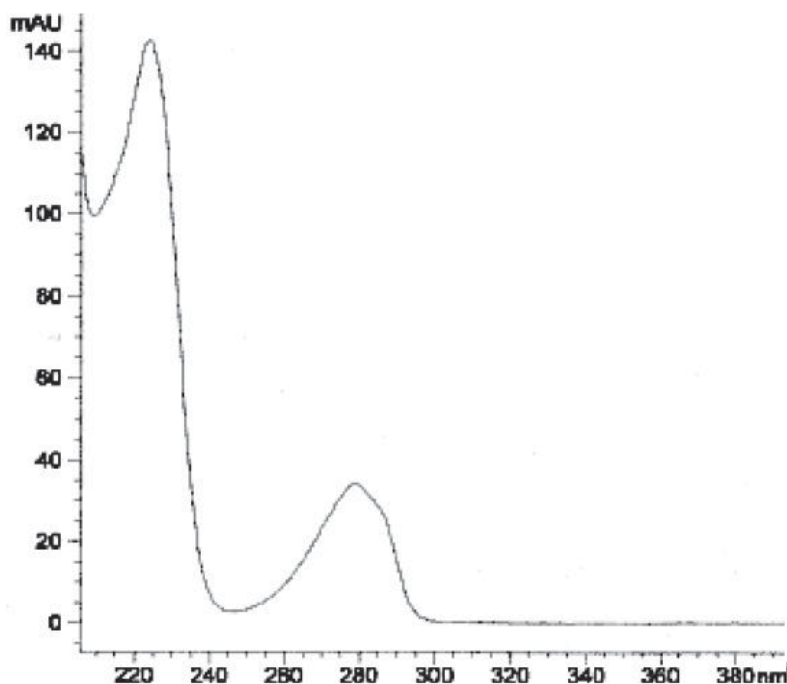


Рис. 2. Спектр поглощения 4-нонилфенола в УФ-области.

Спектр имеет два максимума поглощения в ультрафиолетовой области – 224 и 273 нм. Использование длин волн до 230 нм связано с определенными трудностями, поэтому анализ проводили при длине волны 273 нм.

Определение минимально-детектируемого количества

Минимально-детектируемым количеством считали количество 4-нонилфенола, при котором соотношение сигнал:шум не превышало 3;1. Определяли минимально-детектируемые количества 4-нонилфенола для двух детекторов.

Минимально-детектируемое количество 4-нонилфенола при использовании диодной матрицы составило 18,2 нг, при использовании флуоресцентного детектора – 1 нг. Таким образом, при определении 4-нонилфенола использование флуоресцентного детектора позволяет увеличить предел обнаружения анализируемого соединения.

Выбор условий экстракции 4-нонилфенола

Определяли степень извлечения 4-нонилфенола при использовании различных экстрагентов. В качестве модельного раствора использовали ИМВ, в качестве экстрагентов – бензол, гексан, н-пентанол, четыреххлористый углерод, хлористый метилен.

На рис. 3 представлен график зависимости степени извлечения 4-нонилфенола от диэлектрической проницаемости используемого растворителя.

Наиболее полное извлечение наблюдалось при использовании н-пентанола, имеющего

наиболее высокое значение диэлектрической проницаемости. Однако н-пентанол образует плохо разделяющиеся эмульсии, что делает результаты извлечения невозпроизводимыми. Наиболее оптимальным в качестве экстрагента является хлористый метилен – он не образует эмульсий с водой, степень извлечения целевого компонента близка по степени извлечения с н-пентанолом.

Влияние pH среды

При изучении влияния pH среды на степень извлечения 4-нонилфенола варьировали значения pH от 1 до 14. На рис. 4 представлена кривая зависимости влияния значения pH среды на полноту извлечения 4-нонилфенола и рассчитанные значения степени диссоциации 4-нонилфенола в ИМВ. При значении pH от 1 до 11 степень извлечения не изменяется, при $\text{pH} > 11$ – уменьшается. По-видимому, недиссоциированные молекулы 4-нонилфенола и его ионы неодинаково экстрагируются органическими растворителями из водных растворов ($\text{pK}_a = 10,7 \pm 1,0$) [9].

При экстракции недиссоциированные молекулы переходят в органическую фазу, а гидратированные ионы остаются в водной фазе. На поведение кривой, описывающей зависимость, оказывает влияние «солевой фон» ИМВ. Наиболее эффективное извлечение наблюдается при значении pH среды до 3, т.к. на этом участке диссоциация 4-нонилфенола практически полностью подавлена и извлечение проходит максимально эффективно. Однако при $\text{pH} < 2$ наблюдается значительный разброс результатов эксперимента. Оптимальным для экстракции 4-нонилфенола было выбрано значение pH 2.

Рис. 3. Зависимость степени извлечения (R) 4-нонилфенола от полярности (ϵ') экстрагентов.

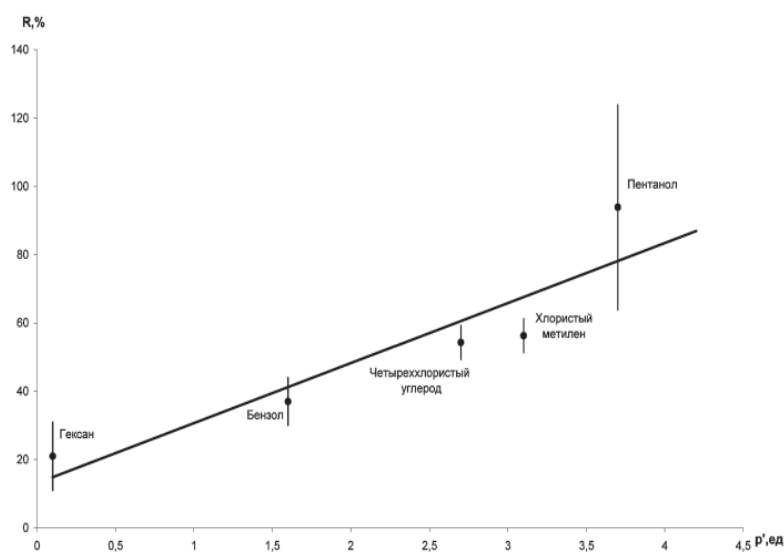


Таблица 4

Метрологическая характеристика количественного определения 4-нонилфенола

n	f	\bar{X}	S ²	S	S _r	P, %	t (p, f)	Δ	ε, %
9	8	99,00	24,01	4,9	0,0495	95	2,306	3,77	3,73

где n – количество измерений;
 f – число степеней свободы (f = n - 1);
 \bar{X} – среднее значение концентрации 4-нонилфенола, мкг/мл;
 S² – дисперсия выборки;
 S – среднее квадратичное отклонение;
 S_r – относительное стандартное отклонение;
 P – доверительная вероятность;
 t (p, f) – коэффициент Стьюдента;
 Δ – систематическая погрешность (правильность);
 ε – ошибка определения.

Влияние сильных электролитов

Прибавление сильных электролитов к водному раствору исследуемого вещества может понижать или повышать его растворимость в воде. Высаливание объясняется химическим взаимодействием высаливателей и высаливаемых веществ в экстракционных системах. В результате этого могут образовываться соединения или комплексы, хорошо растворимые в воде, которые не экстрагируются органическими растворителями.

В качестве высаливателей использовали соли калия, концентрация солей в модельной среде составляла 0,2 М. Ионы высаливателя с малым радиусом имеют большую плотность заряда, чем ионы с большим радиусом. Поэтому ионы с малым радиусом гидратируются лучше, а их высаливающее действие меньше, чем у крупных ионов. Максимальный радиус из исследуемых анионов-высаливателей имеет йодид-ион, минимальный – хлорид-ион. Причем увеличение

радиуса анионов с 1,81 до 2,16 приводит к увеличению степени извлечения 4-нонилфенола более чем в три раза. Поэтому целесообразно использовать в качестве высаливателя йодид калия.

Метрологическая характеристика количественного определения 4-нонилфенола приведена в табл. 4.

Содержание 4-нонилфенола в природных водах Приморского края

Предложенная методика применена для определения содержания 4-нонилфенола в природных водах Приморского края. Пробы воды отбирали в теплый период (апрель-ноябрь 2010 г.) на станциях, представленных на рис. 5.

Пробы природных вод отбирали в стеклянные бутылки, консервировали 1 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл хлороформа. Результаты исследования представлены в табл. 5.

Показано, что наименее загрязненной 4-нонилфенолом из исследуемых акваторий является центральная часть и западное побережье Амурского залива. Восточное побережье в плане загрязнения относительно благополучно, а наиболее загрязненными являются бухта Золотой Рог и р. Объяснения.

Воды залива Петра Великого загрязняются сбросами недостаточно очищенных хозяйственно-бытовых стоков населенных пунктов и сточных вод промышленных предприятий. Основными загрязнителями являются предприятия электроэнергетики, коммунального хозяйства, химической промышленности, машиностроения и металлообработки.

В течение года в воды Амурского залива и прилегающие акватории происходит сброс большого количества сточных вод. По данным государственной статистики в Амурский залив ежегодно поступает 46332,96 тыс. м³, в бухту Золотой Рог – 23480,27 тыс. м³, из них 8222,83 тыс. м³ со стоком р. Объяснения. Все сбрасываемые сточные воды отнесены к категории «загрязненные, без очистки» в их состав входят такие загрязняющие вещества, как углеводороды (29,9 т/г.), фенолы (2,96 т/г.), СПАВ (86,37 т/г.) и др.

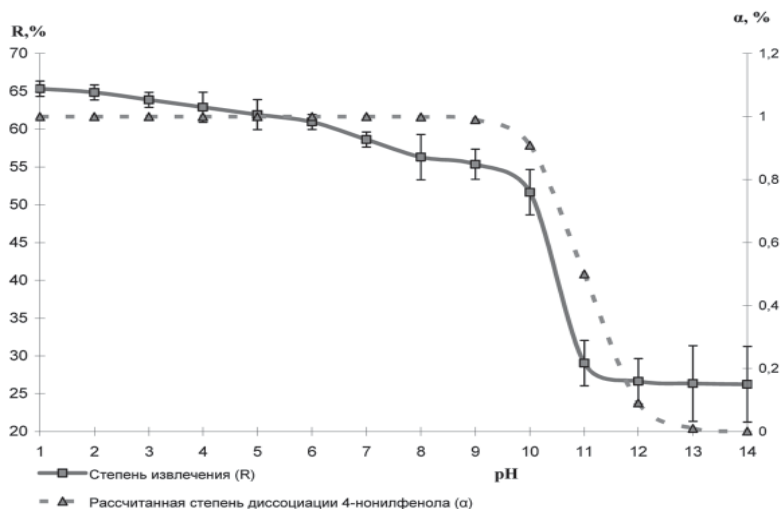


Рис. 4. Влияние pH среды на полноту извлечения 4-нонилфенола.



Рис. 5. Карта расположения станций отбора проб.

Таблица 5

Содержание 4-нонилфенола в природных водах Приморского края

Место пробоотбора, № станции	Содержание (мкг/л)
Бухта Золотой Рог, № 1, 2	1,2
Р. Объяснения, № 3	1,235
Амурский залив, № 4-7	0,44
Р. Кневичанка, № 8	< 0,001
Р. Артемовка, № 9	< 0,001
Р. Шкотовка, № 10	< 0,001
Р. Суходол, № 11	< 0,001

В результате проведенных исследований установлено, что содержание 4-нонилфенола в районе восточного побережья Амурского залива (Спортивная гавань) составляет 0,435 мкг/л. Одним из источников поступления 4-нонилфенола является картонная фабрика, расположенная в г. Уссурийск, постоянно сбрасывающая сильнозагрязненные органическими веществами сточные воды в р. Раздольная. Дополнительными источниками загрязнения могут служить промышленные стоки некоторых других производств, а также хозяйственно-бытовые стоки. Воды р. Раздольная по результатам комплексной оценки в 2003 г. отнесены к «очень грязным», ПДК (предельно допустимая концентрация) по фенолам в ней превышалась до 6 раз. Эта река поставляет в Амурский залив загрязнений в 26–28 раз больше, чем все промышленно-бытовые городские стоки г. Владивосток. Течение несет воды р. Раздольная вдоль восточного побережья, что объясняет присутствие в районе Спортивной гавани относительно невысоких концентраций 4-нонилфенола.

В центральной части Амурского залива и в районе западного побережья содержание 4-нонилфенола находится ниже предела обнаружения. Вероятно, это обусловлено большой площадью, глубиной залива и системой поверхностных и подводных циркуляционных течений, благодаря которым происходит значительное разбавление загрязненных вод, а также значительной удаленностью источников эмиссии 4-нонилфенола.

Содержание 4-нонилфенола в бухте Золотой Рог составляет 1,22 мкг/л. Специфика данной бухты в отношении антропогенного воздействия заключается в том, что она является одной из староосвоенных и поэтому наиболее подвержена влиянию городских стоков. В бухту поступают сточные воды городской канализации. Огромное негативное воздействие оказывают городские порты и судоремонтные заводы, сбрасывающие в воду технические масла, топливо и хозяйственно-бытовые стоки. Существенный вклад в загрязнение бухты вносит р. Объяснения, в водах которой содержание 4-нонилфенола составляет 1,235 мкг/л. Одним из основных источников загрязнения им, вероятнее всего, является ТЭЦ-2. С электростанции в реку без специальной очистки поступает огромное количество сточных вод от охлаждения и продувочных вод из систем обратного водоснабжения, зачастую загрязненные компонентами трансформаторных масел. Известно, что многие составные части материалов трансформаторов изготавливаются из фенолформальдегидных смол, содержащих 4-нонилфенол. Замена трансформаторов и их разрушение, возможно, приводит к неконтролируемому попаданию токсичных компонентов в окружающую среду.

Заключение

В результате проведенных исследований была предложена методика определения содержания 4-нонилфенола в природных водах с использованием в качестве экстрагента хлористого метилена, при pH 2 и в присутствии йодида калия в качестве высаливателя с последующим анализом методом ОФ ВЭЖХ. Предложенная методика использована для определения содержания 4-нонилфенола в природных водах Приморского края. Существующие концентрации 4-нонилфенола в водах Амурского залива не способны оказывать существенное негативное влияние на эндокринную систему гидробионтов, а тем более вызывать их гибель. В бухте Золотой Рог и р. Объясне-

ния содержание 4-нонилфенола находится на субкритическом уровне, способном вызывать изменения в структуре сообществ морских организмов. Гидробионты являются одним из основных звеньев в пищевой цепочке, по которой токсиканты попадают в организм человека, чем вызывается необходимость проведения полноценных мониторинговых работ, выявление и классификацию источников загрязнения природной среды алкилфенолами.

Литература

1. Berryman D. Nonylphenolic compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: a survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life / Berryman D., Houde F., DeBlois C., O'Shea M. // *Chemosphere*. 2004, V. 56. P. 247–255.
2. Постановление Правительства РФ № 251 от 24.03.2000.
3. Li D. Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea / Li D., Kim M., Shim W.J., Yim U.H., Oh J., Kwon Y. // *Chemosphere*, 2004, V. 56. P. 1–6.
4. Li Z. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake, Korea / Li Z., Li D., Oh J., Je J. // *Chemosphere*. 2004. V. 56. P. 611–618.
5. Pojana G. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon / Pojana G., Gomiero A., Jonkers N., Marcomini A. // *Environment International*, 2007. V. 33. P. 929–936.
6. Peng X. Simultaneous determination of endocrine-disrupting phenols and steroid estrogens in sediment by gas chromatography–mass spectrometry / Peng X., Wang Z., Yang C., Chen F., Mai B. // *Journal of Chromatography A*, 2006. V. 1116. P. 51–56.
7. Helaleh M. Gas chromatographic-mass spectrometric method for separation and detection of endocrine disruptors from environmental water samples / Helaleh M., Takabayashi Y., Fujii S., Korenaga T. // *Analytica Chimica Acta*, 2001. V. 428. P. 227–234.
8. Тихий океан. Химия Тихого океана. / Под общ. ред. В.Г. Крота. М.: Наука, 1966. 360 с.
9. Vazquez-Duhalt R. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant / Vazquez-Duhalt R., Marquez-Rocha F., Ponce E., Licea A., Viana M. // *Applied Ecology and Environmental Research*, 2005. V. 4 (1). P. 1–25.



A.S. Kondakova, A.P. Chernyaev, L.I. Sokolova

DETERMINATION OF 4-NONYLPHENOL IN NATURAL WATER BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

A method of 4-nonylphenol determination in natural water was suggested. It is based on 4-nonylphenol extraction by methylene chloride (pH 2) and potassium iodide is used as salting-out agent after that reversed phase high-performance liquid chromatography is carried out. 4-nonylphenol concentrations in natural water of Primorski Krai were estimated.

Key words: 4-nonylphenol, RP HPLC, natural water

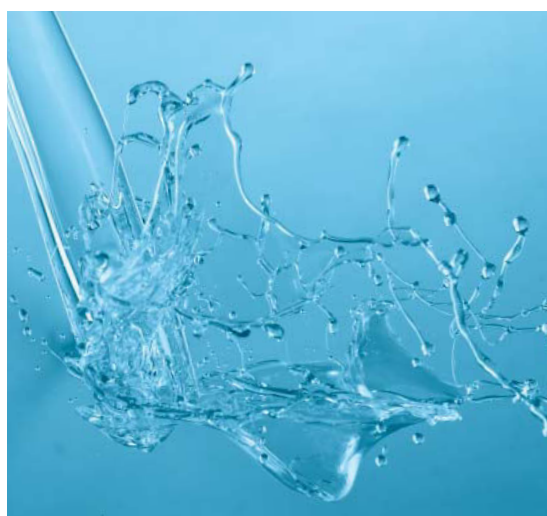
РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕЖДУРЕЧЬЯ ЮНЬЯХИ И ЕНЗОРЬЯХИ (восточный склон Полярного Урала)

Рассмотрены особенности состава вод междуречья Ензорьяхи и Юньяхи и приведены данные об уровнях содержания редкоземельных элементов в подземных, речных, озерных и карьерных водах. Рассмотрена зависимость содержания редкоземельных элементов и их формы миграции от параметров геохимической среды. Проанализированы процессы их перераспределения в системе вода – порода и выявлена особая роль степени обогащения вод органическими веществами и времени взаимодействия в данной системе.

Введение

В настоящее время распространенность редкоземельных элементов (РЗЭ) в природных водах рассмотрена в большом количестве работ. Среди них необходимо отметить публикации зарубежных исследователей, посвященные поведению РЗЭ в поверхностных водотоках [1-3], природных и техногенных озерах районов активного вулканизма и площадей с высокой антропогенной нагрузкой [4, 5]. Однако в публикациях практически не затронутыми остались вопросы поведения РЗЭ в ультрапресных водах, обогащенных органическим веществом, районов распространения многолетней мерзлоты. Тем не менее, в некоторых публикациях отмечена особая роль органического вещества в миграции РЗЭ [6-9] и представлены результаты исследований, посвященных поведению РЗЭ в водах районов распространения многолетней мерзлоты [10, 11]. Первые работы российских ученых о геохимии РЗЭ появились в 70-е годы прошлого века [12, 13]. Наиболее крупными работами последних лет являются исследования, посвященные анализу поведения РЗЭ в

Н.В. Гусева*,
кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии, Институт природных ресурсов, ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет



поверхностных водах суши и в океане [14], минеральных и поверхностных водах Приморья [15, 16] и шахтных водах [17]. Целью данной работы является исследование поведения РЗЭ в ультрапресных водах районов многолетней мерзлоты на примере междуречья Ензорьяхи и Юньяхи, восточный склон Полярного Урала.

Результаты и их обсуждение

На водораздельном пространстве рек Ензорьяха и Юньяха наиболее распространены ультрапресные воды с минерализацией от 11 до 100 мг/л, на фоне которых более локально проявлены воды с минерализацией до 500 мг/л. Геохимическая обстановка исследуемой территории может быть в целом оценена как типичная для про-

* Адрес для корреспонденции: Guseva24@yandex.ru

межучасточных сред – болотных и грунтовых вод. Она характеризуется значениями pH от 3,3 до 9,7 и Eh от -68 до 347 mV, при наиболее часто встречающихся значениях 150–200 mV. По соотношению основных ионов воды преимущественно HCO_3^- –Mg–Ca, HCO_3^- –Ca–Mg, реже HCO_3^- –Ca–Na. Катионный состав вод во многом отражает состав вмещающих отложений: в пределах интрузивных массивов среди катионов преобладает магний, на участках распространения карбонатных отложений – кальций. Воды карьеров, где активно протекают процессы окисления сульфидных руд, значительно возрастает доля SO_4^{2-} (до 25 %-экв) и воды становятся HCO_3^- – SO_4^{2-} –Ca [18]. При этом приуроченность карьеров к карбонатным отложениям определила не типичные относительно повышенные значения pH, в среднем 8,3 (табл. 1).

Особенностью состава изученных вод является накопление в растворе кремния и таких элементов-гидролизатов, как Fe, Mn, Al, Ni, содержание которых выше средних для вод тундровых ландшафтов [19] (табл. 1).

Содержание Σ РЗЭ в природных водах восточного склона Полярного Урала составляет от 0,04 до 229,87 мкг/л. Среднее содержание РЗЭ по мере увеличения атомного веса уменьшается от Y до Lu, что вполне согласуется с известной закономерностью поведения химических элементов в геологических оболочках Земли. При этом содержание РЗЭ с четными номерами по таблице Д.И. Менделеева выше, чем с нечетными, что является яркой иллюстрацией закона Оддо-Гаркинса. В целом, уровень концентраций РЗЭ в водах междуречья Ензорьяхи и Юньяхи значительно превышает кларк речных вод. Это характерно для всех элементов данной группы кроме Y (табл. 2). При этом концентрации РЗЭ в водах деятельного слоя вдвое выше, чем в озерных и речных.

Согласно анализу профилей распределения РЗЭ в природных водах отмечается идентичность их поведения в этих объектах (рис. 1). Во всех водах наблюдается относительно небольшое обогащение средними РЗЭ и положительная аномалия гольмия, которая наиболее ярко проявляется в водах деятельного слоя. В водах карьеров также отмечается небольшое обогащение средними РЗЭ, наблюдаются небольшие аномалии гольмия, тулия и лютеция. Аномалия лютеция проявляется и в природных водах, но не столь ярко.

Распространенность РЗЭ в водах во многом определяется параметрами геохимической обстановки, основными среди которых являются pH и Eh. Как показано на рис. 2 А, с ростом pH происходит снижение суммарно-

Ю.Г. Копылова,
кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии, Институт природных ресурсов, ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет

С.К. Леушина,
магистрант, Институт природных ресурсов, ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет

го содержания РЗЭ в водах, что является весьма типичным для элементов-гидролизатов. Изменение окислительно-восстановительных условий не оказывает значительного влияния на поведение РЗЭ (рис. 2Б). Увеличение минерализации в незначительной степени приводит к снижению их суммарного содержания в водах (рис. 2В).

Кислотно-щелочные условия вод также оказывают значительное влияние на миграционную способность РЗЭ. В слабокислых и кислых водах, обогащенных органическими веществами, большая часть РЗЭ мигрирует в форме органических комплексов с гуминовыми и фульвовыми кислотами [8]. Миграция РЗЭ в водах, содержащих органические соединения в незначительных количествах, осуществляется в большей степени в форме неорганических комплексных соединений, соотношение которых в водах определяется в большей степени величиной pH и наличием в растворе соответствующих лигандов [1]. Учитывая геохимические особенности вод изучаемой территории, с помощью программного продукта HydroGeo (автор М.Б. Букаты) рассчитаны формы миграции РЗЭ в речных и озерных водах. Изменение форм миграции РЗЭ в водах при различных значениях pH можно проследить на примере Ce^{3+} и Yb^{3+} . Как показано на рис. 3, в кислых водах ведущими формами являются трехвалентный катион (РЗЭ^{3+}), гидрокарбонатный комплекс (РЗЭНСO_3^{2+}) и комплексы с фтором (РЗЭF_2^{+} и РЗЭF_2^{+}).

Доля гидрооксокомплексов (РЗЭОН^+) в кислых водах невелика, но по мере увеличения pH их содержание возрастает и достигает максимума в нейтральных водах (рис. 3). В щелочных водах роль указанных комплексов уменьшается, а карбонатных (РЗЭСО_3^+) и комплексов с кислородом (РЗЭO^+) возрастает. Формирование комплексов с Cl^- и SO_4^{2-} зависит от наличия в растворе соответ-

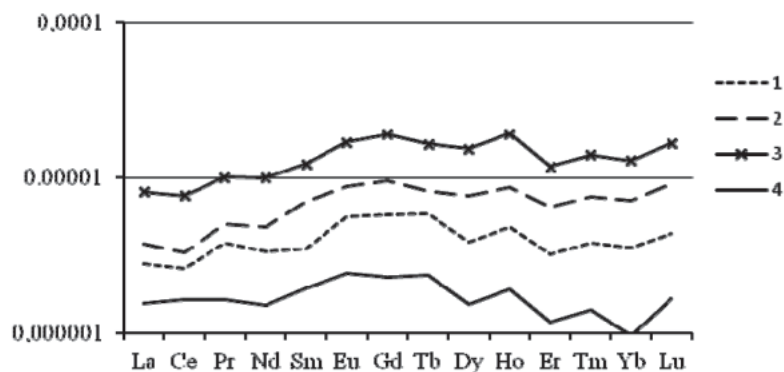


Рис. 1. Нормализованные по NASC концентрации РЗЭ в водах междуречья Ензорьяхи и Юньяхи. 1 – озера, 2 – реки, 3 – воды деятельного слоя, 4 – карьеры.

Таблица 1

Химический состав подземных и поверхностных вод междуречья
р. Юньяха и р. Энзорьяха, мг/л

Компо- ненты	Содержание					Среднее содержание в водах тундрового ландшафта [19]
	Воды деятель- ного слоя	Реки	Озера	Карьеры	Среднее	
pH	<u>3,3–8,8</u> 6,0	<u>3,8–8,2</u> 6,9	<u>5,3–9,2</u> 7,3	<u>4,3–8,9</u> 8,3	<u>3,3–9,2</u> 6,5	6,5
Eh, мВ	<u>-59–344</u> 185	<u>-68–347</u> 170	<u>47–341</u> 175	<u>15,7–388</u> 162	<u>-59–347</u> 178	–
HCO ₃ ⁻	<u>4,7–324,5</u> 46,8	<u>7,4–293,5</u> 64,8	<u>11,1–193,0</u> 56,6	<u>2,63–330,42</u> 133,63	<u>2,63–324,5</u> 65,0	61,5
Cl ⁻	<u>0,1–5,6</u> 0,40	<u>0,14–4,65</u> 0,38	<u>0,22–0,45</u> 0,30	<u>0,56–6,3</u> 2,92	<u>0,1–6,3</u> 0,35	4,03
SO ₄ ²⁻	<u>0,05–100</u> 0,44	<u>0,05–47</u> 1,77	<u>0,05–56</u> 0,24	<u>0,1–122</u> 12,81	<u>0,05–100</u> 4	4,84
Ca	<u>0,93–85,87</u> 8,60	<u>1,47–66,13</u> 10,99	<u>1,01–28,39</u> 5,41	<u>7,22–92,25</u> 47,76	<u>0,93–178,3</u> 11,46	13,0
Mg	<u>0,61–32,17</u> 4,51	<u>0,61–21,66</u> 4,16	<u>0,52–17,11</u> 3,68	<u>0,5–10,98</u> 3,14	<u>0,5–32,17</u> 4,61	5,4
Na	<u>0,05–42,49</u> 1,89	<u>0,53–19,01</u> 1,97	<u>0,51–13,41</u> 2,02	<u>0,43–15,87</u> 1,76	<u>0,05–42,49</u> 2,76	4,28
K	<u>0,015–7,31</u> 0,34	<u>0,014–1,20</u> 0,17	<u>0,06–1,24</u> 0,28	<u>0,068–5,69</u> 0,41	<u>0,015–7,31</u> 0,49	0,84
∑ _{солей}	<u>13–500</u> 85	<u>17–385</u> 80	<u>11–193</u> 57	<u>45–438</u> 218	<u>11–500</u> 156,31	102
Si	<u>0,04–74,41</u> 3,69	<u>0,17–18,64</u> 2,32	<u>0,12–5,60</u> 0,67	<u>0,11–8,68</u> 1,12	<u>0,04–74,4</u> 2,9	3,54
Fe	<u>0,044–278,94</u> 1,37	<u>0,024–12,58</u> 0,401	<u>0,087–1,96</u> 0,404	<u>0,054–5,19</u> 0,349	<u>0,05–278,94</u> 0,25	0,2
Al	<u>0,0007–42,09</u> 0,146	<u>0,007–51,44</u> 0,126	<u>0,013–1,30</u> 0,078	<u>0,0005–2,48</u> 0,0038	<u>0,01–42,09</u> 0,029	0,160
Mn	<u>0,0006–37,08</u> 0,137	<u>0,058–4,16</u> 0,026	<u>0,005–0,31</u> 0,03	<u>0,028–0,258</u> 0,004	<u>0,0006–37,08</u> 0,021	0,012
Число точек	193	330	164	11	693	–

Примечание: в числителе – минимальное и максимальное содержание, в знаменателе – среднее значение, «–» – данные отсутствуют, ∑_{солей} – минерализация.

ствующих лигандов. Выявленные закономерности характерны для всех РЗЭ как в озерных, так и в речных водах.

Формирование геохимической обстановки природных вод тесно связано с процессами взаимодействия в системе вода – порода [20]. В рассматриваемом районе преимущественно распространены алюмосиликатные породы с подчиненным развитием карбонатных. Это позволяет предполагать, что основное обогащение вод химическими элементами происходит за счет процессов гидролиза первичных алюмосиликатов и в меньшей степени – растворения карбонатов. Термодинамический анализ состояния равновесия природных вод относительно породообразующих минералов показал [20], что все без исключения рассма-

триваемые воды не равновесны с эндогенными алюмосиликатами и находятся в состоянии равновесия со вторичными минералами (окислами алюминия, железа, каолинитом, монтмориллонитом, кальцитом, родохрозитом, доломитом). По состоянию равновесия вод [20] с каолинитом, монтмориллонитом и карбонатами с учетом высоких концентраций органических веществ выделены пять геохимических типов вод.

Выделенные геохимические типы вод по ионному составу – гидрокарбонатные, преимущественно кальциево-магниевые и, вместе с тем, они различаются по минерализации, pH, концентрациям типоморфных элементов: алюминия, железа, кремния, кальция (табл. 3) [21].

Таблица 2

Среднее содержание РЗЭ в природных водах междуречья Юнь-ячи и Ензорьяхи, мкг/л

Компонент	Озера	Реки	Воды деятельного слоя	Карьеры	Среднее	Кларк речной воды
Y	0,10	0,18	0,36	0,036	0,17	0,70
La	0,09	0,12	0,26	0,05	0,13	0,05
Ce	0,19	0,24	0,56	0,12	0,27	0,08
Pr	0,03	0,04	0,08	0,013	0,04	0,01
Nd	0,11	0,16	0,33	0,05	0,17	0,04
Sm	0,02	0,04	0,07	0,011	0,04	0,01
Eu	0,007	0,011	0,021	0,003	0,011	0,001
Gd	0,03	0,050	0,099	0,012	0,05	0,01
Tb	0,005	0,007	0,014	0,002	0,007	0,001
Dy	0,02	0,04	0,08	0,008	0,04	0,01
Ho	0,005	0,009	0,02	0,002	0,009	0,001
Er	0,011	0,022	0,04	0,004	0,021	0,004
Tm	0,0019	0,0038	0,007	0,0007	0,004	0,001
Yb	0,011	0,022	0,04	0,003	0,020	0,004
Lu	0,0021	0,0044	0,008	0,0008	0,0042	0,001

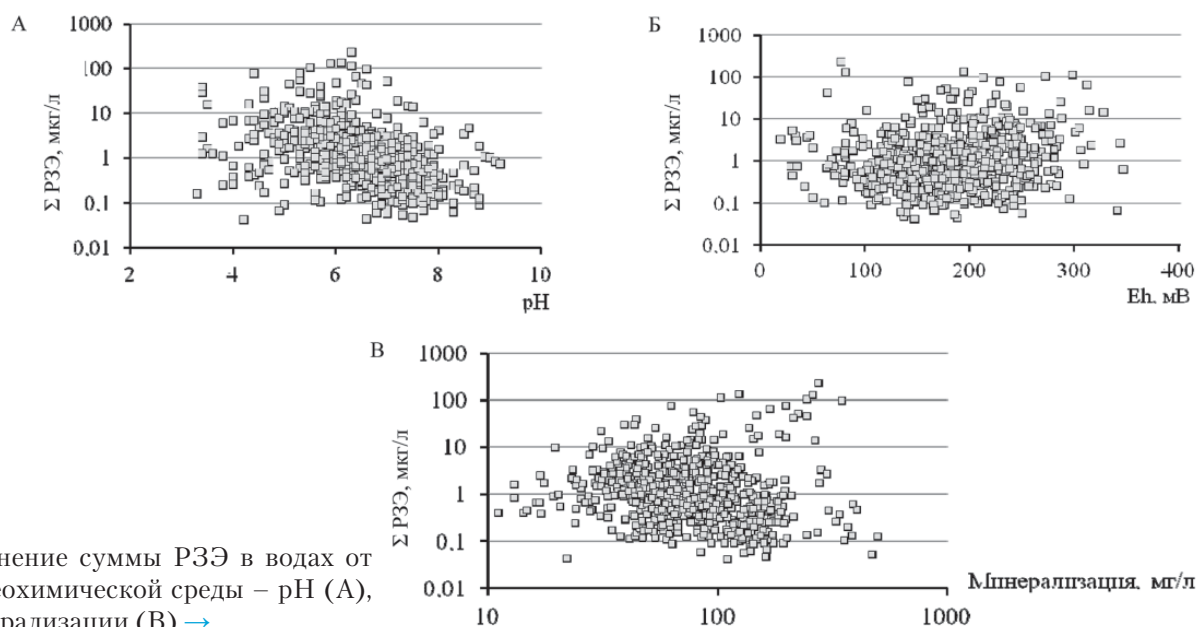


Рис. 2. Изменение суммы РЗЭ в водах от параметров геохимической среды – pH (А), Eh (Б) и минерализации (В) →.

↓ **Рис. 3.** Изменение формы миграции Ce (А) и Yb (Б) при различных значениях pH.

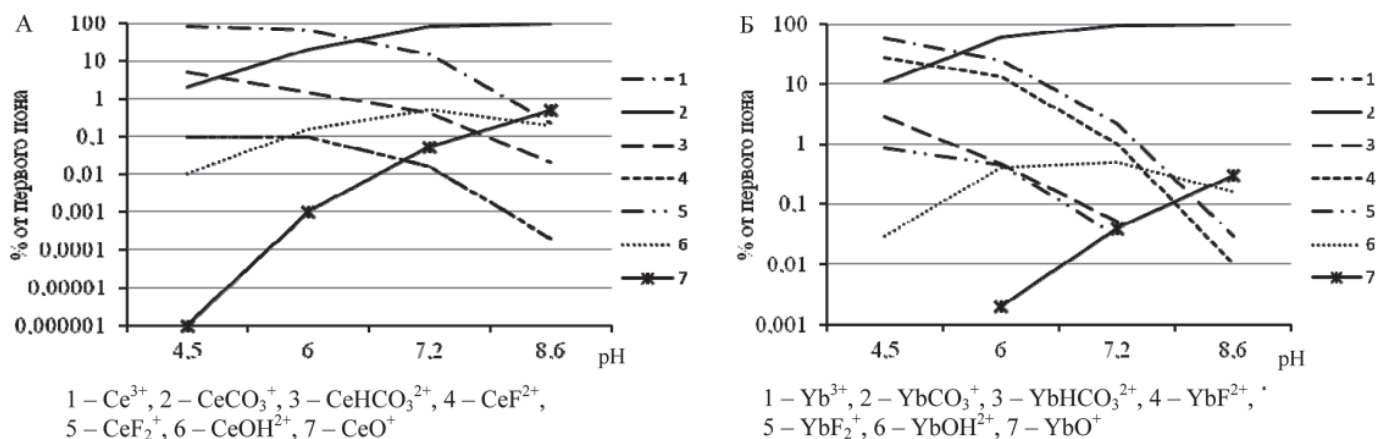


Таблица 3

Характеристика геохимических типов вод междуречья Ензорья и Юньяхи, мг/л

Компоненты	Геохимические типы вод				
	Кислый органический	Кислый кремнисто-органический	Алюминиево-кремнистый тип	Кремнистый кальциевый	Кремнисто-кальциево-марганцевый
Необходимое химическое условие	Равновесие с гидроксидами железа, алюминия	Равновесие с каолинитом, высокое содержание органических веществ	Равновесие с каолинитом	Равновесие с Са-монтмориллонитом	Равновесие с кальцитом, родохрозитом, доломитом
pH	6,4	5,6	6,4	7,0	7,9
Eh, mV	161	185	188	156	173
HCO ₃ ⁻	38,9	57,5	60,3	129,4	138,5
SO ₄ ²⁻	1	4	3	11	15
Cl ⁻	0,31	0,70	0,28	0,35	0,49
Na ⁺	1,4	1,9	2,0	3,5	2,6
Mg ²⁺	3,1	4,6	5,0	8,9	5,9
K ⁺	0,23	0,99	0,17	0,57	0,30
Ca ²⁺	4,8	7,5	8,6	26,9	34,8
Сумма ионов	51	80	81	174	190
Si	1,08	4,90	3,95	7,07	3,73
ФК	10,29	12,58	4,84	3,89	4,52
ГК	1,42	1,56	0,77	0,55	0,66
Fe	0,77	9,24	0,46	1,45	0,35
Mn	0,057	1,417	0,052	0,309	0,019
Y*	0,14	0,92	0,19	0,20	0,05
La*	0,11	0,79	0,14	0,24	0,04
Ce*	0,25	2,22	0,28	0,47	0,08
Pr*	0,04	0,25	0,05	0,06	0,01
Nd*	0,15	1,07	0,19	0,25	0,04
Sm*	0,03	0,23	0,04	0,05	0,01
Eu*	0,009	0,077	0,011	0,014	0,003
Gd*	0,05	0,32	0,06	0,07	0,01
Tb*	0,007	0,044	0,008	0,008	0,002
Dy*	0,03	0,23	0,04	0,05	0,01
Ho*	0,008	0,045	0,010	0,010	0,002
Er*	0,02	0,13	0,02	0,02	0,004
Tm*	0,003	0,021	0,004	0,005	0,001
Yb*	0,02	0,13	0,02	0,02	0,004
Lu*	0,003	0,020	0,004	0,004	0,001
∑РЗЭ*	0,87	6,50	1,07	1,48	0,27
Объем выборки, точки	213	56	344	44	43

Примечание: * – содержание в мкг/л.

Распределение РЗЭ в водах различных геохимических типов вод является отражением соотношения процессов накопления элементов в растворе и их выноса со вновь формирующейся вторичной фазой на различных этапах взаимодействия в системе вода – порода. Перераспределение элементов между раствором и вторичной фазой определяется степенью обогащения вод химическими элементами за счет их поступления из первичной породы, особенностью миграции элементов в растворе, сорбционной способностью вновь образующейся вторичной фазы. На сорбционную способность, в частности, глинистых минералов положительно влияют их структурный тип (максимум – для монтмориллонита, в меньшей степени для каолинита), рост рН раствора, несовершенство структуры и высокая дисперсность минерала [22].

Концентрации РЗЭ в геохимических типах вод увеличиваются в следующей последовательности: кислый кремнисто-органогенный тип (равновесие с каолинитом) > кремнистый кальциевый тип (равновесие с монтмориллонитом) > кислый органогенный тип (равновесие с гетитом) и алюминиево-кремнистый тип (равновесие с каолинитом) > кремнисто-кальциево-марганцевый тип (равновесие с кальцитом). Так, из анализа рис. 4 следует, что воды, равновесные с глинистыми минералами, обогащены РЗЭ.

Самые высокие концентрации РЗЭ содержат воды кислого кремнисто-органогенного типа, суммарное содержание которых составляет в среднем 6,50 мкг/л. Для вод рассматриваемого типа характерны низкие значения рН (около 5,9) и высокие концентрации органических веществ (с содержанием фульвокислот до 11,05 мг/л) [21]. Эти факторы определяют благоприятные условия для миграции РЗЭ как элементов-ком-

плексообразователей. По результатам исследований американских ученых показана особая роль органического вещества в миграции РЗЭ в подземных водах – например, Eu образует устойчивые комплексы с фульвовыми и гуминовыми кислотами в околонейтральных водах [8]. Формирование органических комплексных соединений РЗЭ в кислом кремнисто-органогенном типе вод улучшает их миграционную способность и позволяет «сопротивляться» процессам сорбции глинистыми минералами [12] и накапливаться в водах до значительных концентраций.

В водах кислого кремнисто-органогенного типа наиболее ярко проявлены процессы дифференциации РЗЭ, выражающиеся в их обогащении средними РЗЭ (рис. 4). Подобные процессы обогащения вод с высоким содержанием органических веществ средними РЗЭ отмечались при исследованиях болот штата Вирджиния, США [8]. Анализ соотношения легких и тяжелых РЗЭ в водах кислого кремнисто-органогенного типа показал относительное обеднение La, Ce, Pr, Nd и обогащение Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, на фоне которых отмечается отрицательная аномалия Eu. По данным некоторых исследователей [22] это может быть связано с избирательной сорбционной способностью глинистых минералов, обеспечивающей преимущественную сорбцию каолинитом легких РЗЭ.

Воды кремнистого кальциевого типа в меньшей степени обогащены РЗЭ, среднее суммарное содержание которых в водах данного типа составляет 1,48 мкг/л, что существенно ниже их содержаний в водах кислого кремнисто-органогенного типа. Возможно, это связано с процессами выноса РЗЭ с формируемыми монтмориллонитами, обладающими относительно каолинита большей



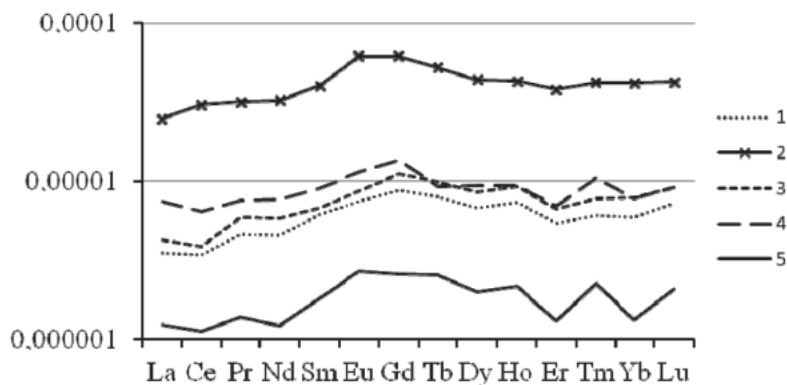


Рис. 4. Нормализованные по NASC концентрации РЗЭ в геохимических типах вод междуречья Ензорьяхи и Юньяхи. 1 – кислый органогенный тип; 2 – кислый кремнисто-органогенный тип; 3 – алюминиево-кремнистый тип; 4 – кремнистый кальциевый тип; 5 – кремнисто-кальциево-марганцевый тип.

обменной емкостью и способностью к сорбированию.

Практически равное суммарное содержание РЗЭ отмечается в водах кислого органогенного и алюминиево-кремнистого типов (0,87 и 1,07 мкг/л, соответственно). Однако уровень накопления РЗЭ в этих типах вод обусловлен различными геохимическими процессами. Воды железисто-алюминиевого типа обогащены органическим веществом ($ФК_{ср} = 10,29$ мг/л, $ГК_{ср} = 1,42$ мг/л), что также как и в водах кислого кремнисто-органогенного типа способствует водной миграции РЗЭ, но их содержание в данном типе вод в 8 раз меньше. Столь низкий уровень накопления РЗЭ в водах обусловлен снижением масштабов поступления их в раствор из-за малого времени взаимодействия в системе вода – порода. Воды алюминиево-кремнистого типа находятся на той же стадии развития системы вода – порода, что и воды кислого кремнисто-органогенного типа, но низкое содержание органических

веществ ($ФК_{ср} = 4,84$ мг/л, $ГК_{ср} = 0,77$ мг/л) в этих водах не позволяет РЗЭ накапливаться в значительном количестве.

В водах кремнисто-кальциево-марганцевого типа отмечается минимальное среди всех геохимических типов вод суммарное содержание РЗЭ (0,27 мкг/л), что соответствует уровню кларка речных вод. По оценкам некоторых исследователей иногда в слабощелочных водах может складываться благоприятная обстановка для водной миграции РЗЭ [12]. Этому способствует образование комплексных соединений РЗЭ с карбонатными ионами, что повышает их миграционную способность. Воды рассматриваемого типа характеризуются наибольшим временем взаимодействия в системе вода – порода, что, наряду с благоприятными условиями миграции, должно приводить к значительному обогащению вод РЗЭ. Необходимо помнить и об активно протекающих в рассматриваемом типе вод сорбционных процессах, приводящих к выносу из раствора компонентов со вторичной фазой, что препятствует их накоплению в растворе.

Зачастую рассматриваемые природные воды являются источниками водоснабжения местного населения и в этой связи встает вопрос оценки их качества, в том числе и по содержанию в них РЗЭ. Токсичность этих элементов невелика, однако согласно нормативным документам [23] среди всех РЗЭ нормируются лишь два элемента – самарий и европий, нормы которых составляют 0,024 и 0,3 мг/л, соответственно. Относительно рассматриваемых вод можно сказать, что по содержанию самария и европия они соответствуют требованиям, предъявляемым к водам источников централизованного водоснабжения. Вместе с тем для рассматриваемых вод, имеющих очень низкую минерализацию, следовало бы говорить о нижних пределах биологически



значимых концентраций РЗЭ, однако для этих элементов они не установлены, их биологическая роль изучена слабо и этот вопрос остается открытым.

Заключение

Таким образом, уровень накопления РЗЭ в ультрапресных водах междуречья Ензорьяхи и Юньяхи превышает кларк речных вод. Основным фактором, определяющим распространенность и формы миграции РЗЭ в рассматриваемых водах, являются кислотно-щелочные свойства. В процессе взаимодействия в системе вода – порода происходит фракционирование и избирательное накопление РЗЭ в геохимических типах вод, характеризующихся высоким содержанием органических веществ и достаточно длительным временем взаимодействия в системе вода – порода. Наименьшим уровнем обогащения РЗЭ характеризуются воды с более высокими рН, равновесными с карбонатными минералами, обладающими высокими сорбционными свойствами. Оценка содержания РЗЭ относительно нормативов для вод централизованного водоснабжения указывает также на их низкий уровень, но так как биологическая ценность этих элементов изучена недостаточно, встает вопрос о необходимости определения для рассматриваемых вод нижних пределов биологически значимых концентраций РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» ГК 11.519.11.6044 от 20.06.2012 и РФФИ 11-05-98032-р_сибирь_a, 11-05-00929-а

Литература

1. Biddau R. Rare earth elements in waters from the albitite-bearing granodiorites of Central Sardinia, Italy / R. Biddau, R.Cidu, F.Frau // *Chemical Geology*. 2002. V. 182. № 1. P. 1-14.
2. Leybourne M.I. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE + Y patterns in the surface environment / M.I. Leybourne, K.H. Johannesson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. № 24. P. 5962-5983.
3. Ferreira da Silva E. Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream

Ключевые слова:

редкоземельные
элементы,
Полярный Урал,
геохимические
типы вод

sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal) / E. Ferreira da Silva, I. Bobos, J.X. Matos, C. Patinha, A.P. Reis, E. Cardoso Fonseca // *Applied Geochemistry*. 2009. V. 24. № 3. P. 383-401.

4. Bozau E. Light Rare Earth Elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany) / E. Bozau, M. Leblanc, J.L. Seidel, H.J. Stärk // *Geothermics*. 2005. V.15. № 2. P. 151-175.
5. Gammons C.H. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina / C.H. Gammons, S.A. Wood, F. Pedrozo, J.C. Varekamp, B.J. Nelson, C.L. Shope, G. Baffico // *Chemical Geology*. 2002. V. 162. № 2. P. 29-45.
6. Ronnback P. Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden / P. Ronnback, M. Astroma, J.P. Gustafsson // *Applied Geochemistry*. 2008. V. 23, № 7. P. 1862-1880.
7. Davranche M. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption / M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, D. Jin, D. Gaertner // *Chemical Geology*. 2008. V. 247. № 1–2. P. 154-170.
8. Johannesson K.H. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA / K.H. Johannesson, J. Tang, J.M. Daniels, W.J. Bounds, D.J. Burdige // *Chemical Geology*. 2004. V. 209. № 3-4. P. 271-294.
9. Steinmann M. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic–granitic catchment basin (Massif Central, France) / M. Steinmann, P. Stille // *Chemical Geology*. 2008. V. 254. № 1–2. P. 1-18.
10. Bagard M.L. Seasonal variability of element fluxes in two Central Siberian rivers draining high latitude permafrost dominated areas / M.L. Bagard, F. Chabaux, O.S. Pokrovsky, J. Viers, A.S. Prokushkin, P. Stille, S. Rihs, A. Schmitt, B. Dupre // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75. № 12. P. 3335-3357.
11. Pokrovsky O.S. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia / O.S. Pokrovsky, J. Schott, B. Dupre // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. № 13. P. 3239-3260.
12. Крайнов С.П. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 1973. 295 с.

13. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Недра, 1976. 268 с.
14. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М: Недра, 2006. 360 с.
15. Чудаев О.В. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов углекислых вод Сихотэ-Алиня / О.В. Чудаев, В.А. Чудаева // Гидрохимия осадочных бассейнов. Труды Российской научной конференции, Томск: НТЛ, 2007. С. 168-173.
16. Чудаева В.А. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах дальнего востока в условиях природных и антропогенных аномалий / В.А. Чудаева, О.В. Чудаев // Геохимия. 2011. № 5. С. 523-549.
17. Табаксблат Л.С. Распространение и миграционные возможности редкоземельных элементов в глубокотрансформированных шахтных водах Кизеловского угольного бассейна // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. 2010. № 13. С. 300-306.
18. Гусева Н.В. Химический состав природных вод междуречья рек Энзорьяха и Юньяха (восточный склон Полярного Урала) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова // Вестник Томского государственного университета. 2009. № 327. С. 224-229.
19. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
20. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т.2: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев и др. Издательство СО РАН. 2007. 389 с.
21. Гусева Н.В. Гидрогеохимические поиски золотого оруденения на междуречье Энзорьяха и Юньяхи (восточный склон Полярного Урала) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.Л. Шварцев // Разведка и охрана недр. 2010. № 11. С. 54-58.
22. Бурков В.В. Литофильные редкие элементы в корках выветривания. М.: ИМГРЭ, 1996. 238 с.
23. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества»



N.V. Guseva, Yu.G. Kopylova, S.K. Leushina

DISPERSAL OF RARE EARTH ELEMENTS IN NATURAL WATER OF INTERSTREAM AREA OF THE RIVERS YUN'YAKHA AND ENZOR'YAKHA (EAST HANG OF THE POLAR URALS)

Peculiarities of water composition of interstream area of the rivers Yun'yakha and Enzor'yakha are viewed and data on rare earth element concentrations in underground, river, lake and quarry water are represented. It is shown that the rare earth element content and their migration forms depend on geochemical environment. Processes of rare earth element redistribution in system «water-rock» are analyzed and special role of degree of water enrichment by organic materials and interaction time in system «water-rock» are detected.

Key words: rare earth elements, Polar Ural, geochemical water type

ВОДНЫЕ МАКРОФИТЫ

КАК БИОСОРБЕНТЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ

Работа посвящена изучению роголистника погруженного и элодеи канадской как биосорбентов для удаления ионов тяжелых металлов из воды. Определено, что при соответствующих значениях pH исследуемые растения хорошо удаляют ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} из воды до концентраций ниже ПДК. Отмечена экстракция ионов Cr^{6+} из растений в растворы. Определены математические модели, описывающие зависимости концентраций ионов тяжелых металлов в растворах от значения pH и массы высушенных растений.

Введение

С увеличением масштабов промышленного производства все большее негативное влияние на природу оказывают тяжелые металлы (ТМ). Одним из основных источников их поступления в окружающую среду являются сточные воды. Их очистка представляет собой наиболее актуальную в настоящее время проблему. Традиционные методы очистки, такие как осаждение, окисление – восстановление, ионный обмен, фильтрация, химически-электрическая очистка, мембранная технология и выпаривание, как правило, дороги или малоэффективны, в особенности, когда концентрация ТМ низкая, в пределах от 1 до 100 мг/л [1]. Напротив, применение биосорбентов из водных макрофитов даёт более эффективные результаты и требует небольших материальных затрат. При исследовании такого метода очистки показано, что использование биосорбентов из водных макрофитов имеет многие преимущества [1]:

◆ биосорбенты из водных макрофитов могут селективно и эффективно удалять ионы ТМ из воды при их низкой концентрации до принятых уровней (например, ПДК), поэтому использовать их можно на этапе доочистки

вод традиционными методами или при очистке загрязненных поверхностных и подземных вод с низкой концентрацией ионов ТМ. Это приводит к восстановлению и повторному использованию ионов ТМ биомассой растений, для чего необходимо их извлечение из биосорбента с помощью низкого или высокого значения pH раствора, или других способов, например сушки или сжигания;

◆ биосорбенты имеют слабое сродство к ионам кальция и магния, что является их большим преимуществом по сравнению с ионообменными смолами в жесткой воде;

◆ затраты на разработку и использование биосорбентов из водных макрофитов небольшие. Кроме этого такие препараты могут применяться в широких пределах значений pH (3–9) и температуры (4–90 °С).

Настоящая работа посвящена исследованию водных макрофитов как биосорбентов для удаления ТМ из воды. Ее целью является изучение способности роголистника погруженного и элодеи канадской поглощать некоторые ионы ТМ (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+}) из воды.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследований использовались водные макрофиты роголистник погруженный (*Ceratophyllum demersum* L.) и элодея канадская (*Eloдея canadensis* Michx.). Растения выращивались в лабораторных условиях в аквариумах при искусственном освещении при 12-часовом световом дне, для чего применялись люминесцентные лампы (3500 Лк).

Чан Хоан Куок*,

аспирант,
ФГОУ ВПО
Астраханский
государственный
технический
университет

И.В. Мельник,

кандидат
биологических наук,
доцент, заместитель
директора Института
рыбного хозяйства,
биологии и
природопользования,
ФГОУ ВПО
Астраханский
государственный
технический
университет

* Адрес для корреспонденции: ecology_h@mail.ru

Температура воды в течение эксперимента составляла от +19 до 26 °С, воздуха – от +20 до 32 °С.

Растения из аквариумов были собраны и высушены в термошкафу при температуре 85 °С, затем измельчены в порошок диаметром не более 0,5 мм с помощью мельницы лабораторной ЛЗМ-1.

Для приготовления растворов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{6+} с определенными концентрациями (2 мг/л; 1,5 мг/л и 0,1 мг/л, соответственно) применялись стандартные образцы ионов ТМ, а для растворов с определенными значениями рН – буферные растворы. Значения рН растворов составляли 3,5; 4,5; 5,5; 7; 9.

В мерный стакан заливалось 50 мл раствора ТМ определенной концентрации и определенным значением рН, куда помещалась определенная масса порошка высушенных растений, после чего раствор обрабатывался на мешалке в течение 30 мин. По литературным данным такой промежуток времени необходим для получения эквивалентной абсорбции [3].

Определение концентрации ионов ТМ в фильтрате осуществлялось стандартными методами [2] с помощью фотометра Эксперт-003 (Россия) в трех повторностях. В качестве контроля использовались растворы без добавления растений.

Результаты экспериментов обработаны с помощью программы STATISTICA 8 и Microsoft Excel 2003. Уровень достоверности при статистической обработке данных 0,05. Для проверки значимости коэффициентов корреляции использована t-статистика, а для проверки значимости математического уравнения – F-статистика.

Таблица 1

Остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в растворах при различных значениях рН и массах высушенных растений (мг/л)

рН Масса высушенных растений (г)	3,5		4,5		5,5		7		9	
	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О
Роголистник погруженный										
0,05	2	1,907	2	1,9	2	1,335	2	1,32	2	1,197
0,1	2	1,905	2	1,89	2	1,156	2	1,142	2	1,165
0,15	2	1,901	2	1,89	2	1,149	2	1,105	2	1,075
0,2	2	1,9	2	1,88	2	1,137	2	0,801	2	1,005
Элодея канадская										
0,05	2	1,125	2	1,14	2	0,8	2	0,83	2	0,705
0,1	2	1,085	2	1,07	2	0,78	2	0,74	2	0,7
0,15	2	0,898	2	0,953	2	0,775	2	0,656	2	0,605
0,2	2	0,765	2	0,975	2	0,77	2	0,498	2	0,593

Примечание: К – контроль; О – опыт.

Результаты и их обсуждение

Остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в растворах при различных значениях рН и массах высушенных растений представлена в *табл. 1*.

В контрольных растворах (при отсутствии растений) концентрация ионов Cu^{2+} оставалась неизменной на уровне 2 мг/л. Во всех опытных растворах (с растениями) остаточная концентрация ионов Cu^{2+} уменьшалась в зависимости от значения рН и массы растений.

Представленные данные свидетельствуют о том, что с увеличением массы высушенных растений остаточная концентрация ионов Cu^{2+} постепенно уменьшалась в зависимости от значения рН. Для роголистника погруженного при рН 3,5 и 4,5 концентрация ионов Cu^{2+} в опытных растворах снижалась незначительно по сравнению с контролем. В вариантах при рН 5,5; 7 и 9 уменьшение данного показателя было более выраженным. Следует отметить, что только в варианте при рН 7 с увеличением массы высушенных растений наблюдалось заметное уменьшение концентрации ионов Cu^{2+} в опытных растворах.

Минимальная концентрация ионов Cu^{2+} (0,801 мг/л) достигалась при рН 7 и массе высушенных растений 0,2 г, что ниже значения ПДК меди для питьевой воды (1 мг/л) [2]. По результатам исследований [3] при рН 5,5 и массе высушенного роголистника погруженного 0,1 г концентрация ионов Cu^{2+} в опытных растворах уменьшалась с 6,3 мг/л до 3,9 мг/л. Однако в данной работе не рассматривалось влияние рН на адсорбционную способность роголистника погруженного.

В отличие от роголистника погруженного для элодеи канадской концентрация ионов

Cu^{2+} в наших экспериментах значительно уменьшалась во всех опытных растворах с увеличением массы высушенных растений. При этом, как и у роголистника погруженно-го, для элодеи канадской минимальная концентрация ионов Cu^{2+} (0,498 мг/л) достигалась при pH 7 и массе высушенных растений 0,2 г.

С помощью STATISTICA 8 при использовании t-статистика и F-статистика определены следующие математические модели, описывающие зависимости остаточной концентрации ионов Cu^{2+} в растворах от значения pH и массы высушенных растений:

• для роголистника погруженного

$$z = -33,83 + 26,57x - 1,46xy - 7,04x^2 + 119,13y^2 + 0,79x^3 - 354,3y^3 - 0,03x^4 - 0,03y^4 + 0,07x^4y^4;$$

$$R^2 = 0,942;$$

• для элодеи канадской

$$z = -11,92 + 10,19x - 43,88y - 2,65x^2 + 640,83y^2 - 3810y^3 + 7866,67y^4;$$

$$R^2 = 0,98,$$

где z – концентрация ионов Cu^{2+} в растворах (мг/л); x – значение pH растворов; y – масса высушенных растений (г); R^2 – коэффициент детерминации.

Полученные модели для роголистника погруженного и элодеи канадской со значительным коэффициентом детерминации с высокой степенью адекватности описывают изменения остаточной концентрации ионов Cu^{2+} в растворах в зависимости от значения pH и массы высушенных растений.

Таблица 2

Остаточная концентрация ионов Fe^{3+} в растворах при различных значениях pH и массе высушенных растений (мг/л)

pH Масса высушенных растений (г)	3,5		4,5		5,5		7		9	
	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О
Роголистник погруженный										
0,05	1,5	0,82	1,5	0,616	1,5	0,765	1,5	0,687	1,5	0,712
0,1	1,5	0,523	1,5	0,538	1,5	0,688	1,5	0,447	1,5	0,611
0,15	1,5	0,367	1,5	0,485	1,5	0,65	1,5	0,222	1,5	0,529
0,2	1,5	0,283	1,5	0,43	1,5	0,638	1,5	0,196	1,5	0,324
Элодея канадская										
0,05	1,5	0,904	1,5	0,805	1,5	0,578	1,5	1,741	1,5	1,413
0,1	1,5	0,673	1,5	1,013	1,5	0,924	1,5	2,189	1,5	1,105
0,15	1,5	0,582	1,5	0,937	1,5	1,031	1,5	2,421	1,5	0,51
0,2	1,5	0,569	1,5	1,211	1,5	1,278	1,5	2,532	1,5	0,46

Примечание: К – контроль; О – опыт.

Ключевые слова:

биосорбент,
роголистник
погруженный,
элодея канадская,
тяжелые металлы

В работе также исследовалось изменение концентрации ионов Fe^{3+} в растворах при различных значениях pH и массах высушенных растений. Остаточная концентрация ионов Fe^{3+} в растворах по различным опытным вариантам представлена в *табл. 2*.

Из *табл. 2* видно, что при добавлении порошка высушенного роголистника погруженного наблюдалось заметное понижение концентрации ионов Fe^{3+} в опытных растворах. Уже при массе высушенных растений 0,05 г концентрация ионов Fe^{3+} уменьшалась примерно на 50 % по сравнению с контролем. С увеличением массы растений отмечалось значительное снижение концентрации ионов Fe^{3+} в растворах при всех значениях pH. При этом, также как и в опытах с ионами Cu^{2+} , минимальная концентрация ионов Fe^{3+} в опытных растворах (0,196 мг/л) достигалась при значении pH 7 и массе роголистника погруженного 0,2 г, что ниже ПДК железа для питьевой воды (0,3 мг/л) [4].

В вариантах опыта с элодеей канадской наблюдалась другая картина. При значениях pH 3,5 и 9 отмечено понижение концентрации ионов Fe^{3+} в опытных растворах. С увеличением массы добавленных растений наблюдалось понижение концентрации ионов Fe^{3+} до определенного уровня. При pH 4,5 и 5,5 сначала большая часть ионов Fe^{3+} адсорбировалась растениями, а с увеличением массы порошка концентрация ионов Fe^{3+} стала увеличиваться.

Для элодеи канадской отмечен особый случай: при pH 7 наблюдалось значительное повышение концентрации ионов Fe^{3+} в опытных растворах. Это происходило из-за экстракции ионов Fe^{3+} из растений в растворы.

Таким образом, данные *табл. 2* свидетельствуют о том, что чем больше добавленных растений, тем выше концентрация ионов Fe^{3+} в опытных растворах.

Таблица 3

Остаточная концентрация ионов Cr^{6+} при различных значениях рН и массы высушенных растений (мг/л)

рН Масса высушенных растений (г)	3,5		4,5		5,5		7		9	
	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О
	Роголистник погруженный									
0,05	0,1	0,12	0,1	0,201	0,1	0,367	0,1	0,552	0,1	0,52
0,1	0,1	0,206	0,1	0,285	0,1	0,406	0,1	0,554	0,1	0,703
0,15	0,1	0,295	0,1	0,361	0,1	0,524	0,1	0,555	0,1	0,972
0,2	0,1	0,352	0,1	0,573	0,1	0,847	0,1	0,633	0,1	1,118
	Элодея канадская									
0,05	0,1	0,131	0,1	0,23	0,1	0,403	0,1	0,279	0,1	0,307
0,1	0,1	0,186	0,1	0,235	0,1	0,52	0,1	0,31	0,1	0,396
0,15	0,1	0,178	0,1	0,317	0,1	0,603	0,1	0,465	0,1	0,714
0,2	0,1	0,245	0,1	0,318	0,1	0,587	0,1	0,565	0,1	0,877

Примечание: К - контроль; О - опыт.

С помощью STATISTICA 8 и статистических критериев определены математические модели высушенных растений:

• для роголистника погруженного

$$z = 16,7 - 11,8x - 28,2y + 3,28x^2 + 341,7y^2 - 0,38x^3 + 0,02x^4; \\ R^2 = 0,97;$$

• для элодеи канадской

$$z = -30,15 + 23,72x - 44,60y + 5,07xy - 6,04x^2 + 0,55x^3 - 0,0016x^5 - 0,0004x^5y; \\ R^2 = 0,92,$$

где z – концентрация ионов Fe^{3+} растворов (мг/л); x – значение рН растворов; y – масса высушенных растений (г); R^2 – коэффициент детерминации.

Высокие коэффициенты детерминации показали, что такие модели хорошо объясняют изменения концентрации ионов Fe^{3+} в растворах в зависимости от значения рН и массы высушенных растений у роголистника погруженного и элодеи канадской.

В табл. 3 показано изменение концентрации ионов Cr^{6+} в растворах при различных значениях рН и массы высушенных растений.

Данные табл. 3 показывают, что увеличением массы высушенных растений заметно увеличилась концентрация ионов Cr^{6+} в опытных растворах. С добавлением роголистника погруженного максимальная концентрация ионов Cr^{6+} (1,118 мг/л) достигалась при рН 9 и массы растений 0,2 г, что примерно в 11 раз выше первоначальной концентрация ионов Cr^{6+} (0,1 мг/л). Для опытных растворов с добавлением элодеи канадской максимальная концентрация

ионов Cr^{6+} (0,877 мг/л) также достигалась при рН 9 и массы растений 0,2 г, что примерно в 9 раз выше первоначальной концентрация ионов Cr^{6+} (0,1 мг/л). Таким образом, данные экспериментов подтверждают факт экстракции ионов Cr^{6+} из растений в растворы. Такая тенденция характерна как для роголистника погруженного, так и для элодеи канадской.

Экстракция ионов ТМ в растворы при определенных условиях наблюдалась и в исследованиях других авторов [5-7]. Это обстоятельство является важной характеристикой биосорбента в практике обратного извлечения ценных металлов из биосорбента после адсорбции [8].

В нашей работе определены математические модели, описывающие зависимости концентрации ионов Cr^{6+} в растворах от значения рН и массы высушенных растений:

• для роголистника погруженного

$$z = 0,54xy; R^2 = 0,90;$$

• для элодеи канадской

$$z = 14,32 - 10,95x + 0,56xy + 3,02x^2 - 0,35x^3 + 0,015x^4; \\ R^2 = 0,954,$$

где z – концентрация ионов Cr^{6+} в растворах (мг/л); x – значение рН растворов; y – масса высушенных растений (г); R^2 – коэффициент детерминации.

Такие модели также хорошо объясняют изменения концентраций ионов Cr^{6+} в растворах в зависимости от значения рН и массы высушенных растений у роголистника погруженного и элодеи канадской благодаря высоким коэффициентам детерминации.

Заключение

Таким образом, данные экспериментов показали, что при подходящих значениях pH и массы высушенных растений у роголистника погруженного и элодеи канадской наблюдается высокая способность к удалению ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} из воды. Напротив, в опытах с ионами Cr^{6+} у обоих видов растений во всех изучаемых случаях концентрации металла в растворах повышаются. Данное обстоятельство может быть использовано для извлечения ионов Cr^{6+} из биосорбентов с целью дальнейшего их применения. В работе определены математические модели, описывающие зависимости концентрации ионов ТМ в растворах от значения pH и массы высушенных растений. Такие модели имеют высокие коэффициенты детерминации.

Литература

1. Kuyack N. Biosorption of algal biomass / Kuyack N., Voleksy B. Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton. 1990. P. 174-198.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

3. Ivo Andre H. Schneider. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. / Ivo Andre H. Schneider, Jorge Rubio // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 2213-2217.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Минздрав России. М.: Изд-во стандартов. 2002. 84 с.
5. Mahamadi C. Water hyacinth as a biosorbent: A review // African Journal of Environmental Science and Technology 2011. V. 5 (13). P. 1137-1145.
6. Reza Marandi. Bioextraction of Cu (II) ions from acid mine drainage by *Bacillus Thuringiensis* // International Journal of Biological Engineering. 2011. V. 1. P. 11-17.
7. Stirk W.A. Desorption of cadmium and the reuse of brown seaweed derived products as biosorbents / Stirk W.A., Van Staden // J. Botanica Marina. 2002. V. 45, P. 9-16.
8. Jianlong Wang. Biosorbents for heavy metals removal and their future / Jianlong Wang, Can Chen // Biotechnology Advances. 2009. V. 27. P. 195-226.



Chan Khoan Kuok, I.V. Mel'nik

HYDRIC MACROPHYTES AS BIORBENTS FOR HEAVY METALS REMOVAL FROM WATER

The article is concerned with study of *Ceratophyllum demersum* and *Elodea Canadensis* as biosorbents for heavy metal removal from water. Cu^{2+} and Fe^{3+} removal from water up to concentrations less than maximum allowable concentrations was detected. Cr^{6+} extraction from plants in solution is described. Mathematical models describing dependence of concentrations of heavy metal ions on pH value of solutions and dried plant mass.

Key words: Biosorbent, *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis*, heavy metals.