

Название журнала		ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство		Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2012	Том	Номер выпуска	2		
Название статьи					Страницы	Цит.
ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ						
	ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ ГОРНОРУДНЫХ РАЙОНОВ ЮЖНОГО УРАЛА Абрахманов Р.Ф., Носарева С.П.				3-10	0
	АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА НА УСТЬЕВЫЕ ОБЛАСТИ РЕК ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ Никаноров А.М., Валентина Александровна Б., Косменко Л.С., Даниленко А.О.				11-17	0
	АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОСТОМУКШСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ С УЧЕТОМ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ ФОРМИРОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ ВОД Кулакова Н.Е., Лозовик П.А.				18-25	1
МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ						
	ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ В ИСТОЧНИКАХ НЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ НА ТЕРРИТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА Фоменко А.И.				26-32	2
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД						
	БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА МОДЕЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПИВОВАРЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ОКСИДАНТА Габленко М.В., Кручинина Н.Е., Кузнецов А.Е., Иванцова Н.А.				33-37	1
НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ						
	УТИЛИЗАЦИЯ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ГОРОДЕ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ БИОТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ Щеголькова Н.М.				38-44	1
ГИДРОБИОЛОГИЯ						
	РЕАЛИЗАЦИЯ БИОМАТЕМАТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ БИОЦЕНОЗА АКТИВНОГО ИЛА В ПРОЦЕССАХ ПРОДЛЕННОЙ АЭРАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Балымова Е.С., Ахмадуллина Ф.Ю., Закиров Р.К.				50-56	0
	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ СУБСТРАТОВ ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕКАХ ПО ВИДОВОМУ СОСТАВУ ДОННЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ Астахов М.В.				57-62	0
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ						
	ОСВЕТЛЕНИЕ ШЛАМОВЫХ ВОД И СГУЩЕНИЕ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ Еремеев Д.Н.				63-66	2
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ						
	ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПОВЕРХНОСТНОЙ, ГРУНТОВОЙ И ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ Амелин В.Г., Никешина Т.Б., Третьяков А.В.				68-75	0
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ						
	ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ Жданова А.В., Вялых Е.А., Дёгтев М.И., Иларионов С.А.				76-82	1
SHORT COMMUNICATIONS						
	ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЗЕМЕЛЬ, ОРОШАЕМЫХ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИМИ СТОКАМИ В РЕСПУБЛИКЕ БАШКОРТОСТАН Комиссаров А.В., Ковшов Ю.А.				83-86	0



	КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛ ТЭС С РАСТВОРАМИ ХЛОРИДА КАЛИЯ <i>Синякова М.А., Прудников М.К.</i>	87-91	0
	ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ И УСЛОВИЯ ВОДОСНАБЖЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ МАРИЙ ЭЛ С ГИГИЕНИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЙ <i>Иванов А.В., Тафеева Е.А., Давлетова Н.Х., Вавашкин К.В.</i>	93-97	0

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ экологической ситуации ГОРНОРУДНЫХ РАЙОНОВ ЮЖНОГО УРАЛА

Южный Урал – классическая провинция распространения девонских колчеданных месторождений. В вулканогенно-осадочных породах восточной горнорудной провинции Южного Урала (Магнитогорская мегазона) содержатся трещинные и трещинно-жильные подземные воды. В зонах окисления медноколчеданных месторождений Магнитогорского бассейна формируются кислые сульфатные полиметалльные воды, которые являются серьезным источником загрязнения геологической среды.

Введение

Южный Урал является старейшим рудодобывающим регионом страны. Здесь в составе колчеданного рудного пояса Восточно-Уральской провинции Южного Урала выделяются медноколчеданные месторождения Уральского типа (рис. 1). Такие месторождения как Учалинское, Баймакское, Сибайское, Подольское и др. стали эталонами медноколчеданных месторождений в составе Магнитогорской мегазоны. Подземные воды являются важным и самым уязвимым компонентом геологической среды. Особенности их распространения, миграции и формирования химического состава во многом определены предыдущим геохимическим развитием водовмещающего литосубстрата. В рамках настоящей работы рассматриваются подземные воды, относящиеся к Магнитогорскому бассейну трещинно-жильных вод. Для этого бассейна характерно широкое развитие эвгеосинклинальных вулканогенных и вулканогенно-осадочных образований – эффузивов, туфов, туфобрекчий, туфопесчаников и др. Преимущественным развитием в бассейне пользуются регионально-трещинные и трещинно-жильные воды в гидрогеологических массивах и интермассивах, соответствующие выходам на поверхность кислых

Р.Ф. Абдрахманов*,

доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке, главный научный сотрудник лаборатории гидрогеологии и геоэкологии, ФГБУН Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук

С.П. Носарева,

кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук



(граниты, гранито-гнейсы), средних (диориты, андезиты, порфириты), основных (базальты, диабазы) и ультраосновных (перидотиты, пироксениты, серпентиниты) пород.

Наиболее трещиноватыми являются вулканогенно-осадочные породы (Уральская площадь). О распространении трещин на медноколчеданных месторождениях Южного Урала свидетельствуют водопритоки в карьерах. В трещинных зонах, прослеживающихся на глубину до 800 м и более, формируются трещинно-жильные воды, частично разгружающиеся в виде высокодебитных пресных источников в понижениях рельефа. Питаются они, в основном, за счет перетоков вод из зоны экзогенной трещиноватости. В глубоких частях этих зон, находящихся в обстановке затрудненного водообмена, вне сферы дренирующего воздействия рек, заключены высокоминерализованные воды.

Решающее значение в формировании глубинной гидрогеохимической зональности горных

* Адрес для корреспонденции: hydro@anrb.ru

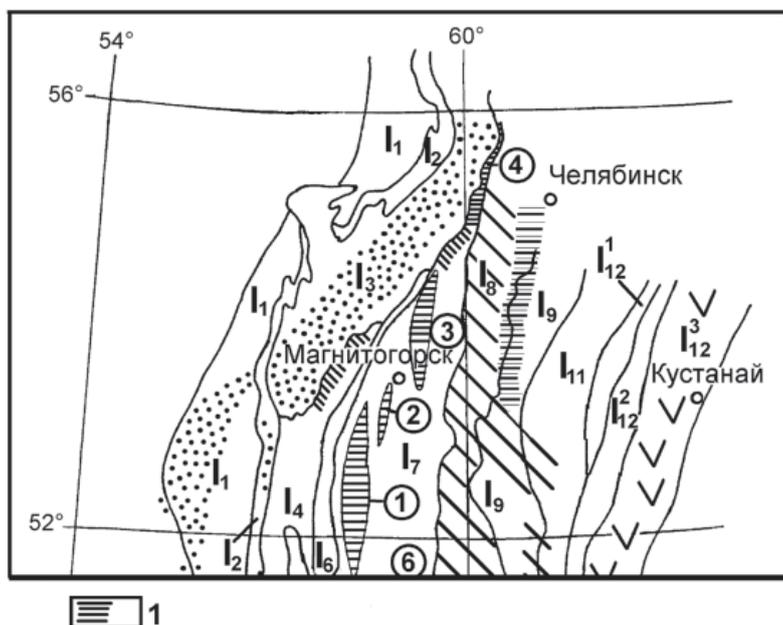


Рис. 1. Рудные пояса Южного Урала (по [1]).

1 – колчеданный рудный пояс. Колчеданоносные зоны (цифры в кружках): 1 – Тубинско-Гайская, 2 – Бакрузяк-Сибайская, 3 – Учалинско-Александринская.

Структурно-формационные зоны: I₇ – Магнитогорская мегазона.

стран отводится динамике подземных вод. Важную роль в жизни подземных вод в пределах всех структурно-формационных зон Южного Урала играют исключительно процессы седиментогенеза, складкообразования, а также ландшафтно-климатические, геолого-тектонические и другие факторы.

Предгорные и равнинные районы Магнитогорского бассейна находятся в условиях засушливого климата и недостаточного увлажнения ($K_{увл} < 1$). По мере понижения рельефа и формирования глинистой коры выветривания увеличивается протяженность путей фильтрации инфильтрационных вод и снижаются их скорости. Все большую роль приобретают процессы не только физического, но и химического выветривания пород.

В результате воздействия инфильтрующихся атмосферных осадков на различные по литологии и генезису породы на Южном Урале формируются холодные (4–6 °С) кислородно-азотные пресные воды разнообразного ионно-солевого состава. Атмосферные осадки служат не только основным источником питания подземных вод, но и существенным источником привноса в них растворённых веществ. Средняя годовая минерализация осадков на Южном Урале составляет 20 мг/л. Они имеют смешанный состав главных ионов, среди которых преобладающими являются сульфатный (50,0–51,3 % или 4,9–7,2 мг/л) и кальциевый (37,7–48,1 % или 1,2–2,8 мг/л). Среди анионов второе место

занимает хлор – 26,5–28,9 % (1,9–3,0 мг/л), третье – гидрокарбонат (20,1–23,5 % или 2,9–3,6 мг/л), а среди катионов – соответственно, натрий – 29,2–31,4 % (1,4–2,3 мг/л) и магний – 22,7–30,8 % (0,6–0,8 мг/л). Согласно гидрогеохимической классификации [2] атмосферные воды относятся ко второму (сульфатно-натриевому) типу. Величина их pH изменяется в пределах 5,8–6,2, содержание CO₂ 9–16, O₂ 3–10 мг/л. Количество Ca(HCO₃)₂ (соли континентального происхождения) составляет 17–46 %, CaSO₄ и MgSO₄ (солей смешанного континентально-техногенного происхождения) – 35–60 %, а NaCl (соли морского происхождения) – 14–31 %. В Магнитогорском мегасинклинии состав подземных вод разнообразен. Здесь наряду с гидрокарбонатными водами встречаются сульфатно-хлоридные и хлоридные воды смешанного трехкомпонентного состава. Минерализация изменяется от 0,5–0,7 до 2–3, иногда до 5 г/л.

В северной и средней его частях (до широты г. Баймак) воды в основном питаются атмосферными осадками. Подземные воды вулканогенных и вулканогено-осадочных образований силура и девона (баймак-бурибаевская, ирендыкская, улутауская и другие свиты) по анионному составу гидрокарбонатные, реже сульфатно-гидрокарбонатные – содержание HCO₃⁻ до 80–95 %, SO₄²⁻ до 30–35 %. Хлориды занимают резко подчинённое положение – 5–7 %. Среди анионов обычно доминирует кальций (45–70 %), за ним следуют магний (20–30 %) и натрий (5–25 %). Минерализация вод источников составляет 0,05–0,4 г/л, а неглубоких (до 80–100 м) скважин, вскрывающих менее трещиноватые и проницаемые породы в нижней части зоны выветривания – 0,4–0,7 г/л. В порфиритах и диабазов часто встречаются воды с преобладанием натрия (до 50–67 %), принадлежащие к слабовыраженному содовому типу (табл. 1, №№ 3, 5–12). Содержание NaHCO₃ в них изменяется в пределах 10–12, иногда до 37 % [3].

Наименее минерализованные (<0,2 г/л) гидрокарбонатные щелочноземельные воды чаще всего приурочены к вулканогенным кремнистым и кварцевым породам (сланцам, яшмам, порфиритам и их туфам), обладающим в обычных условиях очень низкой растворимостью. Концентрация кремнезема в них не превышает нескольких миллиграммов в литре. Поэтому присутствие SiO₂ в столь малых количествах не отражается на общем ионно-солевом составе воды, представленном преимущественно бикарбонатами кальция и магния. В качестве примера приводятся показатели химического состава

Таблица 1

Химический состав подземных вод Магнитогорского мегасинк-линория

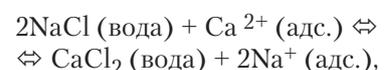
№ п/п	Абс. отм., м	Водовм. порода, возраст	Дебит, л/с Инт. опроб., м	М, мг/л	Ингредиенты, мг/л, %-экв						Индекс состава воды
					НСО ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Источники											
1	451	Порфириты, S+D	<u>2,5</u> -	279	244,07 83,9	13,93 6,1	17,01 10,0	45,69 50,0	25,78 46,3	3,91 3,7	C_{IIIa}^{MgCa}
2	437	Туфы, S+D	<u>11,5</u> -	551	109,83 89,6	10,09 10,4	- 0	29,66 69,5	6,93 26,8	1,84 3,7	C_{II}^{MgCa}
3	520	Диабазы, S+D	<u>1</u> -	335	317,29 92,9	10,09 3,7	6,74 3,4	50,70 44,8	7,66 11,2	57,03 44,0	C_I^{NaCa}
4	440	Диабазовые порфириты, S+D	<u>0,75</u> -	756	195,26 90,4	13,93 8,2	1,77 1,4	38,68 54,5	8,14 18,9	21,62 26,6	C_I^{NaCa}
5	525	Диабазы с линзами яшм, S+D	<u>1,6</u> -	258	109,83 65,7	40,35 30,7	3,55 3,6	21,04 37,9	3,16 9,4	33,57 52,7	SC_I^{NaCa}
Скважины											
6	567	Глины и порфириты кварцевые, S+D	<u>0,48</u> 4,5-52,4	456	317,3 90,0	3,84 1,4	17,73 8,6	48,1 41,5	9,73 13,8	59,33 44,7	C_I^{NaCa}
7	440	Туфы, кора выветривания, S+D	<u>1,6</u> 23-25	385	268,5 89,1	12,97 5,4	9,57 5,5	42,28 43,2	13,98 23,5	37,49 33,3	C_I^{MgNaCa}
8	540	Порфириты плагиоклазовые, S+D	<u>0,55</u> 14,5-46	258	183,1 92,0	10,09 6,5	1,77 1,5	40,08 60,1	8,51 21,0	14,49 18,9	C_I^{MgCa}
9	420	Туфы, туфобрекчи, S+D	<u>1,54</u> 10,7-37,5	281	201,4 93,2	8,56 5,4	1,77 1,4	38,28 52,5	10,46 23,6	20,01 23,9	C_I^{NaMgCa}
10	400	Глины, порфириты, S+D	<u>0,44</u> 3,7-23,13	287	192,2 84,2	19,69 11,0	6,38 4,8	24,45 32,5	16,05 35,1	28,06 32,4	C_I^{NaCaMg}
11	390	Порфириты, S+D	<u>0,45</u> 9-45,3	429	244,1 68,7	39,87 14,3	35,10 17,0	35,07 30,1	20,67 29,2	54,5 40,7	C_I^{MgCaNa}
12	356	Туфы порфиритов, S+D	<u>0,5</u> 16-42,3	475	195,3 47,9	74,93 23,4	68,08 28,7	17,44 13,04	16,05 19,8	103,0 67,2	$SCIC_I^{NaCa}$

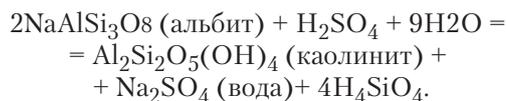
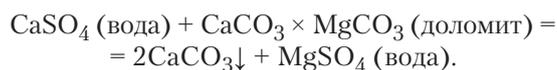
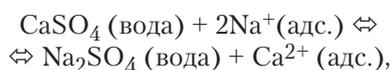
вод, вскрытых скважиной на глубине 1,5 м в яшмах и кварцевых альбитофирах (%): НСО₃ – 81, SO₄ – 16, Cl – 3, Ca – 56, Mg – 26, Na – 18.

В осадочных терригенных породах зилаирской (D_3-C_{1T}), флишевых уртазымской (C_2m) и карбонатных кизильской (C_{1v2-n}) свит формируются пресные (0,1–0,5 г/л) гидрокарбонатные воды.

В большинстве случаев воды вулканогенных и вулканогенно-осадочных толщ палеозоя пяти- и шестикомпонентные – сульфатно-хлоридные магниевое-кальциевое-натриевые, гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные кальциевое-магниевое-натриевые и др. В подобной гидрогеохимической ситуации сложен и солевой состав вод, представленный

практически всеми солевыми ассоциациями. Но главную роль среди них всё же играют NaCl, Ca(HCO₃)₂ и MgSO₄, а подчинённую – CaSO₄, Na₂SO₄, Mg(HCO₃)₂, MgCl₂, иногда CaCl₂. При этом первичными солями, поступающими в раствор путём их непосредственного конгруэнтного выщелачивания из пород, являются хлориды натрия, сульфаты кальция, а также гидрокарбонаты кальция и магния. Остальные соли имеют вторичное происхождение; они образуются в результате метаморфизации исходных первичных вод за счёт процессов обменной адсорбции, дедолоритизации и др.:





В последнем случае сернокислотного выщелачивания натриевого полевого шпата серная кислота, участвующая в реакции, своим происхождением обязана процессам окисления сульфидных минералов. Однако эти процессы наиболее значимы для медноколчеданных месторождений Южного Урала. Рудные тела, представленные пиритом, халькопиритом, сфалеритом и другими минералами, связаны с диабазово-риолитовой формацией девона и залегают на глубине от нескольких десятков до 500–700 м. В естественных условиях в районах сульфидных месторождений распространены преимущественно гидрокарбонатные кальциевые воды с минерализацией <1 г/л и величиной pH 6,5–8,1. Разработка месторождений вызвала коренные изменения геохимического облика вод. Вблизи рудных тел под влиянием окисляющихся сульфидов металлов сформировались очень кислые (pH 2,0–4,0) сульфатные воды (до 80–96 % SO_4^{2-}) пёстрого катионного состава с минерализацией до 8–20 г/л. В высоких концентрациях в них присутствуют железо, медь, цинк и другие металлы. Примером рудничных «полиметальных» вод являются воды Учалинского месторождения следующего состава (мг/л): Fe – 0,75, Cu – 0,175, Zn – 0,58, Mn – 0,028; минерализация 11,9 мг/л, pH 4,1. Содержание компонентов составляет (%): SO_4 – 96, Cl – 4, Na – 50, Mg – 26, Ca – 24.



Ключевые слова:
геологическая среда,
горнорудный район,
колчеданные
месторождения,
микрокомпоненты,
подземные воды,
подотвальные воды,
рудообразующие
элементы,
отвалы,
рудничные воды

Подобные очень кислые (pH 2–5) сульфатные воды с минерализацией до 20 г/л, высокими концентрациями железа, меди, марганца и других металлов установлены на Сибайском, Маканском, Бурибайском, Гайском и других колчеданных месторождениях Южного Урала.

В сравнении с водами, находящимися вне рудных тел и его литохимических ореолов, водные ореолы вблизи рудной минерализации в породах характеризуются повышенным содержанием рудообразующих элементов и их спутников, а также повышенным содержанием сульфат-иона и пониженным значением pH.

Результаты и их обсуждение

Одной из основных исторически сложившихся отраслей экономики Южного Урала является добыча и переработка горнорудного минерального сырья. На территории изучаемого региона известно свыше пятисот месторождений меди, цинка, железа, марганца, золота и других рудных полезных ископаемых. Колчеданные месторождения являются серьезным источником загрязнения геологической среды, что приводит к формированию специфического «сернокислого техногенного ландшафта», оказывающего негативное воздействие на всю окружающую среду.

Спектр элементов в литосубстрате региона определяется набором минералов. Главными рудными минералами колчеданных месторождений являются пирит, халькопирит и сфалерит, а в подчиненном количестве присутствуют магнетит, теннантит, борнит, арсенипирит и пирротин. Эти минералы кроме собственного химического состава обладают определенным набором сопутствующих элементов, которые в условиях активного воздействия агентов окружающей среды могут переходить в подвижное состояние и вовлекаться в миграцию.

Фоновые (наиболее часто встречающиеся в водах на Южном Урале) содержания микроэлементов (при pH вод 6,3–8) приведены в *табл. 2*.

В водных ореолах колчеданных месторождений обнаруживаются повышенные относительно фона содержания Cu, Zn, Pb, Mo, As, Mn, Al, Ni, Co, Ag, Ba, Sn, V, Sb, P. Степень аномальности содержания перечисленных компонентов в водном ореоле определяется процессами разрушения рудных тел, химическим составом руд и пород. По химическим признакам в составе водных ореолов выделяются три зоны: зона вод рудного тела,

Таблица 2

Распределение отдельных микрокомпонентов в околорудных подземных водах колчеданосных рудных районов (по [4])

Элемент	Содержание, мг/л, минимум – максимум среднее			ПДК химических элементов в питьевых водах (СанПиН 2.1.4.1074-01)*
	Учалинский район	Баймакский район	Бурибай-Гайский район	
Cu	<u>Сл. – 32,0</u> 0,1	<u>Сл. – 120,0</u> 0,5	<u>Сл. – 674,0</u> 0,5	1,0
Zn	<u>0,05 – 110,0</u> 0,8	<u>0,005 – 175,0</u> 0,4	<u>0,002 – 9145</u> 1,2	5,0
Pb	<u>Сл. – 0,074</u> 0,02	<u>Сл. – 0,2</u> 0,01	<u>Сл. – 15,8</u> 0,08	0,03
As	<u>Сл. – 0,001</u> Сл.	<u>Сл. – 0,002</u> 0,0005	<u>Сл. – 0,02</u> 0,0005	0,05
Sb	<u>Сл. – 0,01</u> 0,001	<u>Сл. – 0,01</u> Сл.	<u>Сл. – 0,01</u> 0,001	0,05
Mn	<u>Сл. – 0,5</u> 0,1	<u>Сл. – 4,6</u> 0,2	<u>0,1 – 22,0</u> 0,5	0,1
Ni	<u>Сл. – 1,0</u> 0,001	<u>Сл. – 1,5</u> 0,001	<u>Сл. – 5,0</u> 0,01	0,1
Cr	<u>Сл. – 0,01</u> Сл.	<u>Сл. – 0,01</u> 0,001	<u>Сл. – 0,01</u> 0,001	0,05
Mo	<u>Сл. – 0,01</u> Сл.	<u>Сл. – 2,0</u> 0,001	<u>Сл. – 1,1</u> 0,003	0,25
Be	Сл.	<u>Сл. – 0,0003</u> Сл.	<u>Сл. – 0,0005</u> Сл.	0,0002
Sr	<u>Сл. – 1,5</u> 0,01	<u>Сл. – 6,0</u> 0,01	<u>Сл. – 1,6</u> 0,01	7,0
Ba	<u>Сл. – 0,001</u> Сл.	<u>Сл. – 0,001</u> Сл.	<u>Сл. – 0,01</u> 0,001	0,1
V	<u>Сл. – 0,01</u> Сл.	<u>Сл. – 0,2</u> 0,001	<u>Сл. – 0,2</u> 0,001	0,1
Bi	<u>Сл. – 0,002</u> Сл.	<u>Сл. – 0,01</u> 0,001	<u>Сл. – 0,02</u> 0,001	0,1

*СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества. М., 2001

зона вод первичного ореола и зона вод вторичного литохимического ореола.

Концентрация металлов в водах зависит от многих причин, важнейшими из которых являются металлогенические особенности района, состав водовмещающих пород, интенсивность водообмена и тип вод. Например, в Учалинском районе фоновые содержания мышьяка в природных водах в 5–10 раз выше, чем в водах других районов Южного Урала (до 0,005 мг/л) [5]. Воды в серпентинитах за пределами влияния месторождений в Баймакском и Хайбуллинском районах отличаются более высоким содержанием никеля (в 3–5 раз). Фоновые содержания меди, цинка и молибдена в поверхностных водах на площади Магнитогорской мегазоны примерно в 2 раза ниже, чем в подземных [6].

Для вод зоны рудного тела характерны аномальные содержания большинства элементов и фоновое содержание молибдена и мышьяка. Воды первичного ореола отличаются от предыдущих фоновой концентрацией алюминия и мышьяка, а также аномально высоким содержанием молибдена.

Техногенная деградация подземной гидросферы горнорудных районов обусловлена накоплением твердых отходов и сбросом жидких промстоков. Трещинный и трещинно-жильный характер подземных вод и слабое развитие перекрывающих пород способствуют беспрепятственному проникновению концентрированных растворов, содержащих тяжелые металлы, в водоносные горизонты. Все это приводит к формированию на территории горнорудных узлов техногенных гид-

рогеохимических полей трансформированных вод. На Бурибайском, Сибайском, Учалинском и других сульфидных месторождениях формируются очень кислые (рН 2–5) сульфатные воды с минерализацией до 20 г/л и высокими концентрациями железа (до 375 мг/л), меди (до 140 мг/л), цинка (до 110 мг/л) и других металлов.

По данным [7] геологическая среда в пределах горного производства в основном затрагивает и изменяет две экологические функции – ресурсную (истощение сырьевых запасов) и геохимическую (перераспределение химического вещества в природе). Масштабы и интенсивность антропогенных геохимических аномалий во много раз превышают природные геохимические аномалии. Химический состав пород и руд является определяющим для природных вод, которые их дренируют.

Среди элементов, присутствующих в сточных водах горных предприятий, экологически наиболее опасны не сами типоморфные элементы месторождений (медь, цинк, свинец), а микроэлементы-спутники, такие как кадмий, ртуть, мышьяк, сурьма, имеющие минимальные ПДК в питьевой воде. Эти элементы опасны еще в связи с тем, что большая их часть подвержена процессам метилирования с образованием различных форм $Cd(CH_3)^+$, $Hg(CH_3)^+$, $As(CH_3)_3$, токсичность которых на порядок и более выше, чем у простых катионных форм. По данным [8]), в связи с распространением этих элементов в подземных водах известны массовые случаи отравления населения мышьяком и ртутью (на Урале и в некоторых рудных районах западных штатов США).

Различен и опасен состав рудничных вод в пределах колчеданных месторождений Магнитогорской мегазоны. В пределах

Сибайского месторождения формируются преимущественно гидрокарбонатные кальциевые и натриевые воды с минерализацией 0,26–0,95 г/л и величиной рН 6,8–7,7 [6]. Содержания микрокомпонентов в воде (Cu 0,5–1,0; Zn 1,3–11,0; Pb 0,1–0,2; Mn 0,4; Hg 0,01 мг/л) близки к фоновым. В зоне влияния месторождения на подземные воды в результате смешения с рудными водами состав воды становится гидрокарбонатно-сульфатным и возрастает содержание микрокомпонентов (мг/л): железа до 45; меди 0,002–0,6; цинка 0,03–2,0 и др. На Сибайском и других медноколчеданных месторождениях вблизи рудных тел, залегающих среди туфогенных пород кислого состава, под влиянием окисляющихся сульфидов формируются кислые (рН 3,6–4,3) почти исключительно сульфатные воды (до 96 % SO_4^{2-}) пестрого катионного состава с минерализацией до 8–12 г/л. В них установлены: Fe^{2+} 0,2–200; Fe^{3+} 0,2–19,5; Cu 8,4–175; Zn 174–576 мг/л и др. Анализ гидрогеохимических данных за последние 30 лет свидетельствует о росте минерализации рудничных вод и концентрации в них металлов [9]. В зонах, примыкающих к рудным телам, формируются сульфатные воды с минерализацией 0,66–1,5 г/л, рН от 6,7 до 7,6 и широким спектром микрокомпонентов (мг/л): железо 1,5–160; медь 0,007–1,75; цинк 0,04–2,5; молибден до 0,003 и др. Состав вод Бурибаевского месторождения сульфатный с минерализацией до 4,7 г/л; рН 3–5,2; содержание железа окисного до 225, железа закисного до 375, меди до 140, цинка до 66, молибдена до 1,1 мг/л и др. Компонентный состав следующий (%): SO_4 – 86, Cl – 14, Ca – 45, Mg – 37, Na – 18.

В районе Учалинского месторождения распространены пресные гидрокарбонатные кальциевые, реже натриевые воды с минера-



Таблица 3

Коэффициент водной миграции халькофильных элементов в подотвальных водах колчеданных месторождений Южного Урала [11]

Месторождение	Минерализация воды, г/л	Коэффициент водной миграции					
		Fe	Cu	Zn	Cd	Se	As
Баймакский район							
Сибайское	515,24	0,181	1,883	7,058	10,38	-	0,0002
Учалинский район							
Учалинское	346,02	0,194	1,582	2,463	2,546	0,012	0,0027
Имени XIX партсъезда	9,27	0,154	0,925	0,574	0,862	0,086	0,027

лизацией 0,65 г/л, рН 6,4–7,2; вблизи рудных тел под влиянием окисляющихся сульфидов формируются сульфатные воды с минерализацией 1,0–3,0 г/л и рН 4–6,5. В этих водах содержится в повышенных количествах (мг/л): железо закисное 0,2–200, железо окисное 0,2–19,5, медь 0,01–7,6, цинк 0,4–110, свинец 0,012–0,074, молибден до 0,002, марганец до 0,5 и др. Кислые рудничные воды (рН 3–6) принадлежат, как правило, к типу IV ($\text{HCO}_3^- = 0$), а при более высоких значениях рН – к типу II. Концентрации железа и других металлов в них достигают столь больших величин, что они замещают ионы кальция и магния в формуле ионного состава.

Самыми высокотоксичными являются жидкие стоки хвостохранилищ, которые загрязнены тяжелыми металлами (мг/л): Hg до 0,09, Pb до 0,681, Cu до 12,31, Zn до 12,055, Fe до 0,419 [10]. Содержание ртути в 30 раз выше максимальной концентрации в подземных водах.

Огромные объемы отвалов обеспечивают столь же большие массы токсичных подотвальных вод. Последние представляют собой минеральное сырье, в котором по уровню концентраций содержание главных элементов соизмеримо со средними содержаниями в рудах, в то же время высокие концентрации металлов определяют высокую токсичность подотвальных вод. По комплексу и концентрациям многих элементов отвалы даже более активны, чем многие рудные месторождения [8].

В подотвальных водах Баймакского медносерного комбината содержится более 0,2 мг/л меди, до 0,04 мг/л цинка, более 10 мг марганца, до 0,2 мг/л никеля. Минерализация их нередко превышает минерализацию рудничных вод, а огромные объемы отвалов обеспечивают столь же большие массы подотвальных вод [9]. Высоки коэффициенты водной миграции типоморфных элементов (табл. 3).

Подотвальные воды колчеданных месторождений также характеризуются низкими значениями рН и высокими Eh. Почти повсеместно отсутствует гидрокарбонат-ион. Несмотря на невысокие содержания редких, редкоземельных и радиоактивных элементов (уран, торий) в литосубстрате процессы техногенеза приводят к их накоплению в сточных водах, в том числе токсикантов первого класса опасности (мг/л): Cd до 31,4; Tl до 0,01; U до 1; Th до 0,8; Be до 0,13.

Заключение

Очевиден вывод о том, что поверхностные и подземные воды горнорудной провинции Южного Урала (Баймакский, Учалинский, Сибайский и другие рудные районы) в условиях интенсивно проявляющегося техногенеза нуждаются в защите. Особенно сильное воздействие испытывают поверхностные водотоки, которые являются основным источником водообеспечения предприятий и населения. Подземные воды также испытывают техногенную нагрузку. Характерной особенностью техногенеза горнорудного профиля является глубокое проникновение техногенных процессов в геологическую среду (до 2000 м). Наиболее интенсивно эти процессы проявляются на территориях, где одновременно производится промышленное освоение целой группы близко расположенных друг к другу месторождений полезных ископаемых (Баймакский, Учалинский и другие рудные районы). Трещинный и трещинно-жильный характер подземных вод и слабое развитие перекрывающих пород способствует беспрепятственному проникновению концентрированных растворов, содержащих тяжелые металлы, и приводит к формированию техногенных гидрогеохимических полей трансформированных вод [9]. Сложный и многоаспектный характер загрязнения подземной гидросфе-

ры диктует необходимость создания гидрогеологических полигонов. Это предполагает создание современной системы мониторинга, разработки высокопроизводительных и эффективных технологий очистки и утилизации твердых и жидких отходов горнорудных предприятий.

Литература

1. Серавкин И.Б. Металлогения Южного Урала и Центрального Казахстана. Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. 284 с.
2. Алёкин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 442 с.
3. Абдрахманов Р.Ф. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала / Р.Ф. Абдрахманов, В.Г. Попов // Отв. ред. чл.-корр. РАН В.Н.Пучков. Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. 420 с.
4. Черняев А.М. Гидрохимия малых, редких и рассеянных элементов (Южный Урал, Зауралье и Казахстан) / А.М. Черняев, Л.Е. Черняева, В.Н. Бабченко. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 164 с.
5. Засухин Г.Н. Опыт применения геохимических методов поисков колчеданных месторождений на Южном Урале / Г.Н. Засухин, Л.А. Логинова. М.: Госгеолиздат, 1963. 204 с.

6. Черняев А.М. Очерки по гидрохимии подземных вод (Ю. Урал и Зауралье) / А.М. Черняев, Л.Е. Черняева / Свердловск: Средне-Уральское кн. изд-во, 1973. Вып. 2. 196 с.
7. Трофимов В.Т. Итоги и задачи развития экологической геологии // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. 2004. С. 44–51.
8. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. М.: Наука, 2004. 677 с.
9. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. Уфа: Информреклама, 2005. 344 с.
10. Зайнуллин Х.Н. Обращение с отходами производства и потребления / Х.Н. Зайнуллин, Р.Ф. Абдрахманов, У.Г. Ибатуллин и др. Уфа: Диалог, 2005. 292 с.
11. Емлин Э.Ф. Кадмий в геотехносфере Урала. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1997. 283 с.



R.F. Abdrakhmanov, S.P. Nosareva

GROUNDWATERS AS INDICATOR OF ENVIRONMENTAL SITUATION OF MINING AREA IN SOUTH URAL

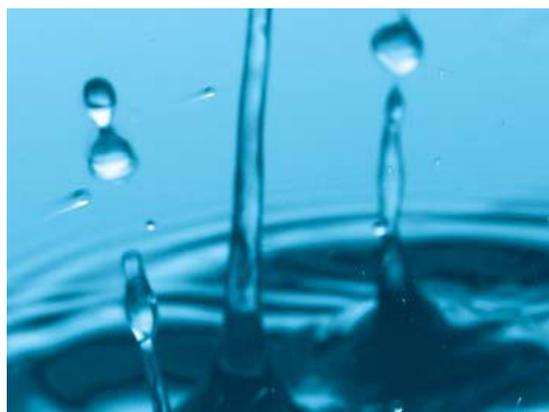
South Ural is a classical region of distribution of Devonian massive sulfide deposits. In the volcanic-sedimentary rocks of the eastern provinces of South Ural Mining (Magnitogorsk megazone) developed cracks and fracture-vein underground

water. In the oxidation zones of chalcopyrite deposits of the Magnitogorsk basin formed by acid sulfate polymetallic water, which are a major source of pollution of the geological environment.

Key words: geological environment, mining district, massive-sulphide deposits, microcomponents, groundwater, ore-forming elements, dumps, mine waters

АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА НА УСТЬЕВЫЕ ОБЛАСТИ РЕК ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Впервые на основе многолетней режимной гидрохимической информации Государственной службы наблюдений проведен расчет притока растворенных химических веществ на замыкающие створы рек Дальнего Востока. Прослежены тенденции изменения степени загрязненности воды и накопления в устьевых областях биогенных соединений и загрязняющих веществ. Показано, что уровень антропогенной нагрузки значительно различается и устьевые экосистемы испытывают антропогенную нагрузку от малой до высокой и даже экстремальной.



Введение

Речной сток является постоянно действующим фактором, во многом определяющим особенности гидрологического режима устьевой области и компонентного состава ее водной среды. С другой стороны, на речной сток накладывается влияние целого ряда морских факторов, от которых зависят и внутрисистемные биохимические процессы в переходной зоне «река-море», и которые, в свою очередь, формируются и протекают в зависимости от климатических, географических и геологических региональных особенностей функционирования речных экосистем на их нижних участках [1, 2]. С точки зрения расположения, климатических условий, экономики Дальневосточный регион сильно отличается от других российских регионов. Специфика его природных условий определяется географическим положением на стыке двух крупных структур Земного шара – Тихого океана и Евразийского континента. Физико-географические особенности Дальневосточного региона определили разнообразие природно-климатических условий – от резко континентального до муссонного климата, что вызвало неравномерность заселения и освоения региона.

А.М. Никаноров*,
чл.-корр. РАН,
доктор геолого-
минералогических
наук, директор, ФГБУ
«Гидрохимический
институт»

В.А. Брызгалю,
кандидат химических
наук, ведущий
научный сотрудник,
ФГБУ
«Гидрохимический
институт»

В настоящее время Дальний Восток – высокоиндустриальный регион, базирующийся на использовании руд цветных металлов и минералов, рыбных и лесных ресурсов, развитии водного и наземного транспорта, обеспечивающего внешнеэкономические связи страны [3]. Все это предполагает активное вовлечение в производство местных природных ресурсов. Однако особенности и характер их использования часто не соответствуют устойчивому развитию региона, приводя к трансформации наземных и водных экосистем.

Современное состояние речных экосистем Дальнего Востока, в том числе и устьевых областей, обусловлено целым комплексом факторов природного и антропогенного происхождения. Природные факторы связаны с неустойчивостью водного режима рек в условиях муссонных черт климата, слабой способностью водных экосистем к самовосстановлению и особенностями формирования химического состава воды в пределах различных ландшафтов.

Антропогенные факторы обусловлены крупномасштабной добычей полезных ископае-

* Адрес для корреспонденции: ghi@aanet.ru

мых, в основном открытым способом, интенсивными, зачастую незаконными, рубками леса, приводящими к нарушению процессов естественного лесовосстановления, загрязнением речных и морских прибрежных экосистем. Важнейшим фактором, влияющим на качество водной среды рек в южной части региона, в течение продолжительного времени остается трансграничный перенос загрязняющих веществ с территории Китая [4].

В связи с этим вопрос изучения региональной специфики компонентного состава, а также пространственной и временной изменчивости притока растворенных химических веществ с последующей оценкой антропогенной нагрузки на устьевые области за счет речного стока является актуальным.

В качестве материала исследования использовалась многолетняя режимная гидрохимическая информация Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (ГСН) на замыкающих створах рек бассейнов Охотского и Японского морей, Тихого Океана. В матрицу данных включена информация за период с 1985 по 2007 гг. [5-7] по замыкающим створам рек Камчатка (г. Ключи), Средняя Авача (г. Елизово), Паратунка (урочище Микижа), Амур (с. Богородское), Тауй (с. Талон), Раздольная (с. Тереховка).

Оценка пространственно-временной изменчивости компонентного состава водной среды исследуемых речных систем проведена по таким гидрохимическим показателям, как:

- концентрация в водной среде азота аммонийного, нитритного, нитратного и фосфора общего и фосфатного, кремнекислоты;
- режим растворенного в воде кислорода, концентрация легкоокисляемых органических веществ (ЛООВ) по БПК₅, приори-

Л.С. Косменко,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ «Гидрохимический институт»

А.О. Даниленко,
младший научный сотрудник, ФГБУ «Гидрохимический институт»

тетных загрязняющих веществ (фенолов, нефтепродуктов, соединений железа, меди, цинка, никеля), хлоридов и сульфатов.

Антропогенная трансформация состояния водной среды на замыкающих створах рек

Длительная антропогенная нагрузка на исследуемые устьевые области проявляется, в первую очередь, в систематическом превышении предельно допустимых концентраций (ПДК) по многим гидрохимическим показателям. Такое повышение степени загрязненности водной среды на фоне достаточно слабой самоочищающей способности исследуемых рек Дальнего Востока приводит к изменению экологического состояния устьевых экосистем. Неравномерность хозяйственного освоения территорий Дальневосточного региона, а также неоднородность природных условий обуславливают существенные пространственные колебания в распределении загрязняющих веществ.

Анализ многолетней режимной информации ГСН показал, что приоритетными загрязняющими веществами на замыкающих створах исследуемых рек являются (табл. 1):

- для рек полуострова Камчатка – соединения железа, меди, азот нитритный, нефтепродукты и фенолы, максимальная концентрация которых периодически достигала в р. Камчатка 20-520 ПДК, 25-188 ПДК в р. Авача и 12-105 ПДК в р. Паратунка;
- для рек южной части Дальневосточного региона – соединения меди и железа, фенолы, нефтепродукты, азот нитритный, максимальная концентрация которых в водах р. Амур периодически достигала 13-180 ПДК, а в р. Раздольная – 39-65 ПДК;
- для рек северо-восточной части Дальневосточного региона – фенолы, нефтепродукты, азот нитритный и аммонийный, соединения



Таблица 1

Пространственно-временная изменчивость компонентного состава водной среды на замыкающих створах рек Дальнего Востока

Ингредиент (ПДК, мг/л)	Диапазон колебания концентрации, мг/л:					
	р. Камчатка, г. Ключи	р. Авача, г. Елизово	р. Паратунка, ур. Микижа	р. Амур, с Богородское	р. Раздольная, г. Уссурийск	р. Тауй, с. Талон
Хлориды (300)	1,60-8,20	0,70-10,7	1,00-9,60	1,00-22,0	1,80-124	0,50-12,8
Сульфаты (100)	1,80-22,7	2,00-22,8	3,70-40,3	н.о.-77,7	1,40-53,4	0,90-28,1
ЛООВ по БПК ₅ (2,0)	0,30-2,86	0,14-6,54	0,16-4,16	0,13-14,5	0,06-23,0	0,14-4,39
Азот аммонийный (0,39)	н.о.*-0,200	н.о.-1,12	н.о.-0,450	н.о.-3,60	н.о.-8,10	н.о.-6,11
Азот нитритный (0,020)	н.о.-0,021	н.о.-0,560	н.о.-0,243	н.о.-0,277	н.о.-0,286	н.о.-0,025
Азот нитратный (9,0)	н.о.-0,360	н.о.-3,36	н.о.-0,600	н.о.-1,01	н.о.-2,18	н.о.-0,780
Фосфор фосфатный (0,2)	0,003-0,197	н.о.-0,154	н.о.-0,066	н.о.-0,276	н.о.-2,00	н.о.-0,080
Кремнекислота	4,70-20,8	3,70-28,5	2,50-29,9	н.о.-22,7	0,80-15,1	н.о.-10,6
Фенолы (0,001)	н.о.-0,022	н.о.-0,025	н.о.-0,023	н.о.-0,067	н.о.-0,048	н.о.-0,042
Нефтепродукты (0,05)	н.о.-1,00	н.о.-1,70	н.о.-0,35	н.о.-1,14	н.о.-1,40	н.о.-2,45
Соединения железа (0,100)	н.о.-52,0	н.о.-18,8	н.о.-10,5	0,04-4,25	0,05-4,86	н.о.-1,64
Соединения меди (0,001)	н.о.-0,032	н.о.-0,038	н.о.-0,049	н.о.-0,180	н.о.-0,045	н.о.-0,049
Соединения цинка (0,010)	н.о.-0,052	н.о.-0,064	н.о.-0,144	н.о.-0,810	0,017-0,081	н.о.-0,076
Соединения никеля (0,010)	н.о.-0,009	н.о.-0,007	н.о.-0,009	н.о.-0,015	н.о.-0,018	нет данных

* н.о. – ниже предела обнаружения

железа и меди, максимальная концентрация которых в р. Тауй периодически достигала 13-49 ПДК.

Анализ пространственной и межгодовой изменчивости удельного комбинаторного индекса загрязненности [8] водной среды на устьевых участках исследуемых рек показал, что на фоне накопления перечисленных выше приоритетных загрязняющих веществ отчетливо прослеживается тенденция перехода некоторых из них в критические показатели загрязненности. К числу последних можно отнести (табл. 2):

- для рек полуострова Камчатка – соединения железа, меди и азота нитритного на фоне переходной степени загрязненности водной среды от загрязненной к очень загрязненной;
- для рек северо-восточной части Дальневосточного региона – соединения железа, меди цинка, азота аммонийного, фенолы, нефтепродукты на фоне тенденции перехода степени загрязненности водной среды р. Тауй от очень загрязненной к грязной;
- для рек южной части Дальневосточного региона – азот аммонийный, азот нитритный, ЛООВ, соединения железа, меди, цинка, фенолы. При этом степень загрязненности водной среды р. Раздольная остается стабильно грязной, а для р. Амур наблюдает-

ся тенденция перехода степени загрязненности от грязной к очень грязной.

Изменчивость речного притока загрязняющих веществ в устьевые области рек

Показанный выше характер и уровень антропогенной трансформации компонентного состава водной среды в низовьях исследуемых рек находит свое отражение в изменчивости притока растворенных химических веществ в их устьевые области. Эти данные позволяют оценить возможное загрязнение прибрежных районов морских экосистем за счет влияния речного стока на формирование состояния устьевых областей.

Для сравнительной оценки роли антропогенного фактора в формировании притока химических веществ и его межсистемной неоднородности использован модуль среднегодового притока химических веществ (тонн/км² в год) [9, 10], поскольку абсолютные их значения существенно различаются за счет различных объемов водного стока (от 0,82-1,58 км³ в р. Паратунка до 243-429 км³ р. Амур). Результаты расчета модуля притока показали, что (табл. 3):

- наиболее значительный приток хлоридов и сульфатов характерен для устьев рек полуострова Камчатка;

Временная изменчивость степени загрязненности (СЗ) водной среды и критические показатели загрязненности (КПЗ) на замыкающих створах рек Дальнего Востока

Река, пункт наблюдений	Показатель	Период наблюдений				
		1985-1989 гг.	1990-1994 гг.	1995-1999 гг.	2000-2004 гг.	2005-2007 гг.
Камчатка, г. Ключи	СЗ водной среды	загрязненная и очень загрязненная	загрязненная и слабо загрязненная	слабо загрязненная условно чистая	слабо загрязненная и загрязненная	загрязненная
	КПЗ	соединения Fe	нет	нет	нет	нет
Авача, г. Елизово	СЗ водной среды	загрязненная и очень загрязненная	загрязненная и слабо загрязненная	слабо загрязненная	переходная от слабо загрязненной к очень загрязненной	переходная от очень загрязненной к загрязненной
	КПЗ	соединения Cu	соединения Fe и Cu	нет	N(NO ₂ ⁻)	нет
Паратунка, ур. Микижа	СЗ водной среды	весьма загрязненная	весьма и слабо загрязненная	слабо загрязненная	слабо и весьма загрязненная	весьма загрязненная
	КПЗ	нет	нет	нет	нет	нет
Амур, с. Богородское	СЗ водной среды	переходная от загрязненной к грязной	переходная от грязной к очень грязной	переходная от грязной к очень грязной	грязная	грязная
	КПЗ	соединения Zn и Cu	соединения Cu и Zn, N(NO ₂ ⁻), фенолы	соединения Cu, Zn, Fe, фенолы	соединения Cu, Zn и Fe, фенолы	соединения Cu
Раздольная, с. Тереховка	СЗ водной среды	переходная от чрезвычайно грязной к грязной	грязная	грязная	грязная	грязная
	КПЗ	ЛООВ по БПК ₅ , N(NH ₄ ⁺), N(NO ₂ ⁻), фенолы, соединения Fe, Cu	ЛООВ по БПК ₅ , N(NO ₂ ⁻), соединения Fe, фенолы	соединения Fe, Cu, ЛООВ по БПК ₅ , N(NO ₂ ⁻), нефтепродукты	N(NH ₄ ⁺), N(NO ₂ ⁻), ЛООВ по БПК ₅ , соединения Fe	N(NO ₂ ⁻) соединения Fe, Cu, Zn, ЛООВ по БПК ₅
Тауй, с. Талон	СЗ водной среды	очень загрязненная	переходная от очень загрязненной к грязной	переходная от грязной к очень грязной	грязная	грязная
	КПЗ	соединения Cu, фенолы	соединения Cu и Zn, фенолы, N(NH ₄ ⁺)	соединения Cu, фенолы	нефтепродукты, соединения Cu	соединения Cu, нефтепродукты

Таблица 3

Пространственная изменчивость модулей притока растворенных химических веществ на замыкающие створы рек Дальнего Востока

Ингредиент	Модуль притока растворенных химических веществ, тонн/км ² в год:											
	р. Камчатка		р. Авача		р. Паратунка		р. Амур		р. Раздольная		р. Гауй	
	диапазон колебания	средне-много-летний	диапазон колебания	средне-много-летний	диапазон колебания	средне-много-летний	диапазон колебания	средне-много-летний	диапазон колебания	средне-много-летний	диапазон колебания	средне-много-летний
Хлориды	1,45-2,78	2,18	3,18-5,45	4,29	3,82-9,88	6,12	0,380-2,42	0,953	0,787-7,55	2,09	0,526-2,18	1,07
Сульфаты	2,37-7,92	4,30	4,78-12,0	7,14	8,55-29,7	17,8	1,08-6,77	1,99	0,716-4,59	2,14	0,745-6,65	3,24
ЛООВ по БПК ₅	0,329-0,809	0,550	0,918-2,53	1,59	1,84-3,47	2,37	0,213-1,78	0,523	0,260-3,04	1,16	0,108-0,793	0,365
Азот аммонийный	0,006-0,036	0,020	0,009-0,170	0,069	0,018-0,146	0,067	0,034-0,493	0,111	0,044-0,761	0,182	0,047-0,594	0,277
Азот нитритный	н.о.-0,003	0,0007	0,0004-0,047	0,015	н.о.-0,030	0,009	0,0003-0,013	0,004	0,003-0,019	0,011	н.о.-0,002	0,00008
Азот нитратный	0,020-0,084	0,046	0,109-0,410	0,238	0,215-0,866	0,443	0,007-0,088	0,026	0,009-0,139	0,047	0,009-0,127	0,051
Фосфор фосфатный	0,017-0,053	0,030	0,005-0,044	0,023	0,008-0,078	0,027	0,003-0,023	0,010	0,006-0,110	0,027	н.о.-0,012	0,005
Кремнекислота	4,56-7,68	5,79	6,99-16,8	9,87	10,2-21,0	14,1	0,147-0,907	0,519	0,306-1,81	0,884	0,801-4,10	1,96
Фенолы	0,0001-0,025	0,002	0,001-0,007	0,003	0,002-0,021	0,006	0,0001-0,004	0,001	0,0003-0,004	0,001	н.о.-0,009	0,002
Нефтепродукты	н.о.-0,281	0,043	н.о.-0,299	0,044	н.о.-0,336	0,058	н.о.-0,031	0,009	0,005-0,039	0,018	н.о.-0,629	0,170
Соединения железа	н.о.-0,697	0,243	н.о.-0,482	0,163	н.о.-1,01	0,415	0,052-0,385	0,131	0,069-0,490	0,217	0,062-0,414	0,221
Соединения меди	н.о.-0,003	0,001	н.о.-0,008	0,003	н.о.-0,014	0,004	0,0004-0,016	0,004	0,0001-0,003	0,001	0,0009-0,009	0,003
Соединения цинка	н.о.-0,003	0,002	н.о.-0,010	0,005	0,004-0,046	0,012	0,0009-0,060	0,011			0,001-0,015	0,007

Таблица 4

Классификатор антропогенной нагрузки по модулю притока загрязняющих веществ [10]

Антропогенная нагрузка	Диапазоны максимальных значений модуля химического притока, т/км ² в год		
	Азот аммонийный	ЛООВ по БПК ₅	Нефтепродукты
Малая	До 0,05	До 0,5	До 0,05
Умеренная	0,06-0,10	0,51-1,00	0,06-0,10
Критическая	0,11-0,20	1,1-1,5	0,11-0,30
Высокая	0,21-0,30	1,6-2,0	0,31-0,50
Очень высокая	0,31-0,60	2,1-3,0	0,6-1,0
Экстремальная	>0,6	>3,0	>1,0

• наибольшие значения модуля притока ЛООВ характерны для устьев рр. Паратунка и Авача, высокое среднемноголетнее значение модуля притока ЛООВ отмечено для устья р. Раздольная;

• наибольшие среднемноголетние значения модуля притока азота аммонийного характерны для устьев рр. Тауй и Амур, в то время как максимальный среднемноголетний модуль притока азота нитритного и нитратного свойственен устьям рр. Паратунка и Авача;

• для замыкающих створов рек полуострова Камчатка отмечены наибольшие значения модуля притока кремнекислоты и нефте-

родуктов. Что же касается соединений цинка и меди, то для этих рек значения модуля притока минимальны.

Сравнение результатов статистической обработки вариационных рядов значений модуля притока азота аммонийного, ЛООВ и нефтепродуктов с критериями предложенного авторами классификатора (табл. 4) позволило заключить, что устьевые области исследуемых рек испытывают антропогенную нагрузку по притоку (табл. 5):

• азота аммонийного от малой в устье р. Камчатка до переходной от очень высокой к экстремальной в устье р. Раздольная;

• ЛООВ – от умеренной в устье р. Камчатка до переходной от высокой к очень высокой в устье р. Авача;

• нефтепродуктов – от малой в устье р. Амур и р. Раздольная до переходной от высокой к очень высокой в устье р. Тауй.

Заключение

Анализ многолетней режимной гидрохимической информации ГСН показал повышение степени загрязненности водной среды и существенные пространственные колебания в распределении загрязняющих веществ на замыкающих створах рек Дальнего Востока.

Показано, что устьевые участки исследуемых рек функционируют в условиях различ-

Таблица 5

Антропогенная нагрузка по модулю притока загрязняющих веществ на устьевые области рек Дальнего Востока

Река, пункт	Азот аммонийный		ЛООВ		Нефтепродукты	
	Диапазон максимальных значений	Нагрузка	Диапазон максимальных значений	Нагрузка	Диапазон максимальных значений	Нагрузка
Камчатка, г. Ключи	0,03-0,04	Малая	0,57-0,81	умеренная	0,17-0,28	Критическая
Авача, г. Елизово	0,14-0,17	Критическая	1,6-2,5	Переходная от высокой к очень высокой	0,23-0,30	Критическая
Амур, с. Богородское	0,12-0,17	Критическая	1,3-1,8	Переходная от критической к высокой	0,02-0,03	Малая
Раздольная, с. Тереховка	0,42-0,76	Переходная от очень высокой к экстремальной	2,0-3,0	Высокая	0,03-0,04	Малая
Тауй, с. Талон	0,38-0,59	Очень высокая	0,55-0,79	Умеренная	0,27-0,63	Переходная от высокой к очень высокой

ной антропогенной нагрузки. Наиболее высокая степень загрязненности характерна для устьевых участков рек Раздольная, Амур и Тауй (СЗ – «грязная»). Для остальных водотоков этот показатель варьирует от «слабо загрязненной» до «загрязненной».

Впервые выполнен расчет многолетней изменчивости притока растворенных химических веществ на замыкающие створы рек Дальнего Востока. Уровень антропогенной нагрузки значительно различается. По таким приоритетным загрязняющим веществам, как азот аммонийный, ЛООВ и нефтепродукты устьевые экосистемы испытывают антропогенную нагрузку от малой до высокой и даже экстремальной. Заметные их количества могут поступать на нижние участки рек Охотского и Японского морей, Тихого океана и оказывать негативное влияние на экологическое состояние прибрежных акваторий.

Литература

1. Тищенко П.Я. Гидрохимические исследования эстуария река Раздольная – Амурский залив // В кн.: Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 53-58.
2. Гидрология морских устьев рек Дальнего Востока // Тр. ДВНИГМИ. 1989. Вып. 38. 183 с.
3. Коршун М.В. Экологические проблемы рек Амурской области / М.В. Коршун, И.С. Алексеенко // Материалы региональной научно-практической конференции: «Проблемы экологии и рационального использова-

Ключевые слова:

устьевые области рек
Дальнего Востока,
степень
загрязненности воды,
приток растворенных
химических веществ,
антропогенная
нагрузка

ния природных ресурсов Дальневосточного региона». Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2004. Т. 1. С. 155-158.

4. Водно-экологические проблемы бассейна реки Амур. Владивосток: ДВО РАН, 2003. 187 с.

5. Ежегодники качества поверхностных вод на территории деятельности Дальневосточного УГМС Росгидромета за 1985-2007 гг. Хабаровск, 1986-2008.

6. Ежегодники качества поверхностных вод на территории деятельности Приморского УГМС Росгидромета за 1985-2007 гг. Владивосток, 1986-2008.

7. Ежегодники качества поверхностных вод на территории деятельности Сахалинского УГМС Росгидромета за 1985-2007 гг. Южно-Сахалинск, 1986-2008.

8. РД. 52.24.643 – 2002. Методологические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеиздат. 2003. 49 с.

9. Брызгалов В.А. Сток растворенных веществ на замыкающих створах рек бассейнов арктических морей России. Многолетняя и сезонная изменчивость / В.А. Брызгалов, В.В. Иванов // Экологическая химия. СПб.: Издательство Теза, 2000. Т. 9. № 2. С. 76-89.

10. Никаноров А.М. Реки Российской Арктики в современных условиях антропогенного воздействия. / А.М. Никаноров, В.В. Иванов, В.А. Брызгалов. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2007. 280 с.



A.M. Nikanorov, V.A. Brizgalo, L.S. Kosmenko, A.O. Danilenko

ANTHROPOGENIC LOAD ON MOUTH AREA OF FAR EAST RIVERS

For the first time calculation of dissolved chemical inflow into rivers of the Far East has been carried out. Tendencies in fluctuations of water pollution as well as biogenic compound

contamination in mouth areas have been outlined. The level of anthropogenic load was shown to be quite different and mouth ecosystems are experiencing load ranging from low up to very extreme.

Key words: mouth areas of the Far East rivers, degree water pollution, inflow of the chemical substances, anthropogenic loading

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ в источниках нецентрализованного водоснабжения на территории **ПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА**

Изучен химический состав воды в источниках нецентрализованного питьевого водоснабжения сельских поселений на территории промышленного региона. Дана оценка соответствия санитарно-гигиеническим требованиям показателей качества воды в исследуемых источниках водоснабжения. Выявлено, что основными техногенными загрязнителями грунтовых вод, используемых для нецентрализованного питьевого водоснабжения на исследуемой территории, являются соединения азота и ионы свинца.

никах, используемых для нецентрализованного питьевого водоснабжения.

Целью проводимых исследований являлась оценка соответствия санитарно-гигиеническим требованиям показателей качества воды в источниках нецентрализованного водоснабжения на рассматриваемой территории. Кроме того, задачи исследования включали оценку санитарно-технического состояния существующих водозаборных сооружений и определение наиболее значимых факторов формирования состава грунтовых вод с повышенными или близкими к ПДК нормируемыми примесями.

Введение

Работа посвящена изучению химического состава грунтовых вод, используемых для нецентрализованного водоснабжения сельских поселений Вологодской области, расположенных в зоне техногенного воздействия предприятий Череповецкого промышленного комплекса, включающего производства металлургической, химической, энергетической и других отраслей. Возрастающая техногенная нагрузка на территории этого промышленного региона вызывает загрязнение природной среды по всем ее компонентам. Обобщение и анализ информации [1, 2] показали, что вода поверхностных водных объектов на территории района по качественному составу относится, в основном, к 3 (загрязненная) и 4 (грязная) классам. Качество грунтовых вод в районе Череповецкого промышленного узла по данным лабораторного контроля проб воды, отбираемых из скважин ведомственной наблюдательной сети предприятий промышленного комплекса, не соответствует гигиеническим требованиям на протяжении ряда лет [3, 4]. Это определяет актуальность задачи оценки качества грунтовых вод в источ-

А.И. Фоменко*,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной экологии, ГОУ ВПО Череповецкий государственный университет

Материалы и методы исследования

Методы исследований включали инвентаризацию источников нецентрализованного водоснабжения общего и индивидуального пользования на территории сельских поселений района, отбор проб воды из каждого учтенного в процессе инвентаризации источника и их анализ по санитарно-химическим показателям качества. Для выяснения влияния техногенных факторов на химический состав воды в источниках водоснабжения проводили отбор проб депонирующих загрязнения сопряженных сред (почвы, снежного покрова) и анализ их состава.

Инвентаризация источников нецентрализованного водоснабжения включала определение их соответствия требованиям СанПиН 2.1.4.1175-02 [5] к устройству и оборудованию водозаборных сооружений, выбору местоположения. Аналитические исследования состава проб грунтовых вод, отобранных из источников нецентрализованного водоснабжения на рассматриваемой

* Адрес для корреспонденции: fomenko@chsu.ru

территории, и проб сопряженных сред (почвы, снежного покрова) выполнены по нормативным методикам и в соответствии с методическими рекомендациями [6, 7] с использованием гравиметрического, спектрофотометрического, титриметрического, потенциометрического, турбидиметрического, меркуриметрического, флуориметрического, вольтамперометрического методов анализа. Спектрофотометрические измерения проведены на спектрофотометре КФК-3, средняя погрешность измерений не превышала $\pm 0,0005$ %. Потенциометрические измерения проведены с использованием иономера И-130М, суммарная погрешность метода была в пределах $\pm 0,005$ %. Флуориметрические измерения выполнены на анализаторе жидкости «Флюорат-02», средняя погрешность измерений не превышала $\pm 0,05$ %. Вольтамперометрический анализ выполнен с использованием анализатора «Полярограф АВС-1.1» со встроенным электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04» и компьютерной программой AVS, средняя погрешность измерений не превышала $\pm 0,05$ %.

Отобранные из учтенных в процессе инвентаризации источников пробы грунтовых вод (165 исследований) были проанализированы по 40 показателям химического состава и обобщенным показателям качества (цветность, мутность, прозрачность, водородный показатель рН, солесодержание, перманганатная окисляемость, жесткость, щелочность, растворенный кислород, БПК₅, ХПК, массовое содержание ионов кальция и магния, ионов натрия и калия, ионов аммония, нитрат- и нитрит-ионов, фторид-, сульфат-, хлорид-, фосфат-ионов, ионов алюминия, бора, железа общего (Fe^{2+} , Fe^{3+}), марганца, хрома общего (Cr^{3+} , Cr^{6+}), меди, кадмия,

свинца, цинка и ртути, анионных поверхностно-активных веществ, фенолов, формальдегида, нефтепродуктов. Перечень определяемых показателей включал химические вещества, наиболее часто встречающиеся в природных водах, а также вещества техногенного происхождения, получившие распространение на исследуемой территории. Данные результатов количественного химического анализа исследованных проб воды проанализированы по санитарно-химическим показателям качества на соответствие их требованиям СанПиН 2.1.4.1175-02 [5].

Пробы почвы и снежного покрова были отобраны на расстоянии от водозаборных сооружений в пределах 1,0 – 2,0 м. Отбор проб почвы был проведен методом «конверта». Пробы снега были отобраны на всю глубину снежного покрова.

Отобранные пробы почвы были проанализированы по 35 показателям, включающим содержание азота аммонийного, нитратного и нитритного, фосфатов, сульфатов, хлоридов, ионов фтора, валовых и подвижных форм тяжелых металлов (Fe общее, Mn , Cr общий, Cu вал, Cd вал, Pb вал, Zn вал, Cu подв, Cd подв, Pb подв, Zn подв, Hg), нефтепродуктов. Во всех отобранных пробах определяли тип почвы, рН водной вытяжки и рН солевой суспензии, гидролитическую кислотность и общую щелочность HCO_3^- , емкость катионного обмена. Определение качества талой воды снежного покрова проводили по всем 40 анализируемым для грунтовых вод показателям.

В ходе исследований влияние техногенных факторов на формирование химического состава воды с повышенными или близкими к ПДК нормируемыми токсичными примесями устанавливали расчетом коэффициента корреляции между содержанием компонен-



тов в грунтовых водах, в почве и в талых водах снежного покрова. Значения величины коэффициента корреляции, близкие к 1, давали основание предположить функциональную связь между величинами массовой концентрации определяемого компонента в грунтовых водах и в сопряженных средах (почве, снежном покрове). Выявленные в ходе анализа малые значения коэффициента корреляции служили основанием для заключения об отсутствии эффектов взаимодействия между факторами, положенными в основу исследования.

Результаты и их обсуждение

Результаты инвентаризации и количественного химического анализа состава проб воды и проб сопряженных сред обобщены и систематизированы по территории района согласно гидрологическому делению и по географическим направлениям с учетом розы ветров относительно промышленной зоны г. Череповец (рис. 1).

По гидрологическому делению в пределах административных границ Череповецкого района выделяют центральную, западную и восточную части. Центральная часть района расположена в северо-восточном, северном и северо-западном географических направлениях относительно г. Череповец. Западная часть района включает территорию западного и юго-западного географических направлений. Восточная часть района расположена в юго-восточном и восточном географических направлениях.

На рассматриваемой территории сельских поселений района основным источником питьевого водоснабжения являются шахтные колодцы, копирующие грунтовые воды. Их доля составляет более 90 % от общего числа учтенных нами в процессе инвентаризации водозаборов. Данные инвентаризации показали, что водозаборные сооружения источников нецентрализованного водоснабжения общего и индивидуального пользования на рассматриваемой территории большей частью не соответствуют требованиям СанПиН 2.1.4.1175-02 к устройству и оборудованию и выбору местоположения. Колодцы, в основном, расположены на незначительном расстоянии от проезжей части дороги. В ряде сельских поселений колодцы находятся в неудовлетворительном санитарно-техническом состоянии.

Анализ полученных данных химического состава исследованных проб воды показал, что для грунтовых вод в пределах рассматриваемой территории характерен комплекс

однотипных гидрогеохимических свойств. По величине водородного показателя рН все исследованные пробы воды относятся к нейтральным и слабощелочным. Значение рН изменялось в диапазоне от 6,53 до 8,08. Содержание растворенного кислорода находилось в пределах от 4,2 до 10,5 мг О₂/дм³. Вода в большинстве точек пробоотбора по содержанию макроэлементов относится к гидрокарбонатной магниевно-кальциевой. Изменение соотношений между содержанием ионов натрия и кальция в анализируемых водах не превышало единицу. Все исследованные пробы воды из учтенных нами водозаборов относятся к слабоминерализованным с солесодержанием до 1000 мг/дм³.

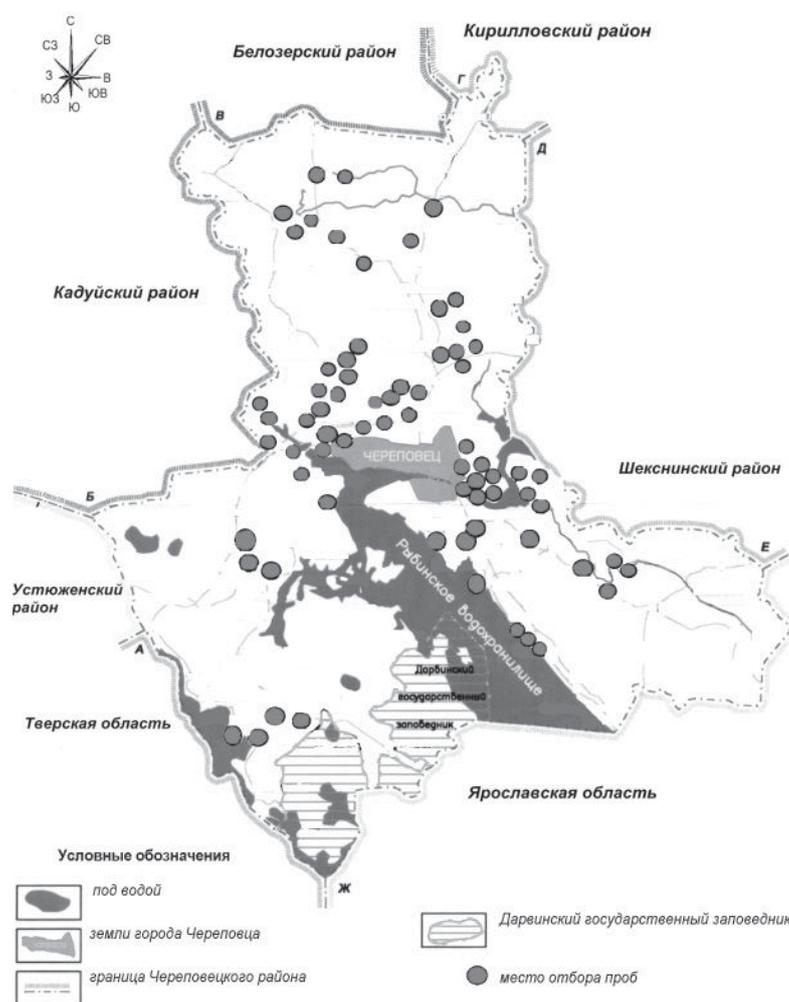


Рис. 1. Карта-схема Череповецкого района с указанием места отбора проб воды из источников нецентрализованного водоснабжения на территории сельских поселений.

Описание границ смежных землепользований

- От А до Б – земли Устюженского района Вологодской области
- От Б до В – земли Кадуйского района Вологодской области
- От В до Г – земли Белозерского района Вологодской области
- От Г до Д – земли Кирилловского района Вологодской области
- От Д до Е – земли Шекснинского района Вологодской области
- От Е до Ж – земли Ярославской области
- От Ж до А – земли Тверской области

Таблица 1

Среднее содержание ряда биологически активных компонентов в исследованных пробах воды

Определяемый показатель	Диапазон измерения	Санитарно-гигиенический норматив показателя	Исследуемая часть района								
			центральная			западная			восточная		
			Значение величины показателя, мг /дм ³								
			среднее	мини-мальное	макси-мальное	среднее	мини-мальное	макси-мальное	среднее	мини-мальное	макси-мальное
Ca ²⁺	1,0-100,0	не нормируется	79,3	29,9	149,3*	41,4	20,0	76,7	94,4	39,0	143,0*
Mg ²⁺	1,0-100,0	не более 500	31,5	9,7	76,5	24,5	4,7	36,5	32,9	1,2	57,6
Na ⁺	3,0-500	не более 500	15,6	3,4	63,3	19,3	11,2	41,9	27,5	11,2	47,0
K ⁺	0,5-500	не нормируется	6,8	0,6	51,4	18,0	1,6	39,0	3,6	1,0	13,1
F ⁻	0,1-23	не более 1,5	0,12	<	0,30	0,1**	<	<	0,17	0,1**	0,28

Примечание: * - Значения величины выше предела обнаружения определены методом разбавления аликвоты анализируемой пробы; ** - значения величины ниже предела обнаружения.

При этом на территории района широко распространены маломинерализованные воды (< 500 мг/дм³) с показателем жесткости значительно ниже нормативного (в 32,4 % опробованных источников). Содержание аниогенных элементов не превышало гигиенический норматив. Концентрация сульфатов установлена в пределах от 10,3 до 81,4 мг/дм³, хлоридов – в диапазоне 3,7 – 66,8 мг/дм³. Содержания бора, мышьяка, фтора в концентрациях, превышающих ПДК в питьевой воде, в исследованных пробах не установлено. Во всех опробованных источниках содержание бора находится в диапазоне от 0,1 до 0,5 ПДК. Содержание мышьяка в пределах 0,08 – 0,37 ПДК выявили в 10 % опробованных источников. Для остальных источников присут-

ствие этого компонента не установлено. Концентрация ионов фтора не превышала 0,3 мг/дм³, что значительно меньше нормируемого нижнего предела (0,7 мг/дм³). Среднее содержание ряда биологически активных компонентов в исследованных пробах воды приведено в *табл. 1*.

По ряду показателей на территории района проявляется гидрохимическая зональность (*табл. 2*).

В пределах западной части района наблюдаются более высокие средние значения показателей цветности, перманганатной окисляемости. Для этой части района характерны наиболее низкие показатели общей жесткости, солесодержания, концентрации ионов фтора.



Таблица 2

Обобщенные показатели качества исследованных проб воды

Определяемый показатель	Единица измерения	Диапазон измерения	Санитарно-гигиенический норматив показателя	Исследуемая часть района								
				центральная			западная			восточная		
				Значение величины показателя								
				среднее	минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное
Цветность	градус	1-70	не более 30	19	<	116*	45	14	89	26	3	75*
Мутность	ЕМ/дм ³	1-50	в пределах 2,6-3,5	2,2	<	16,7	5,6	1,6	21,7	7,3	1,6	24,5
Водородный показатель (рН)	ед. рН	1,0-14,0	в пределах 6,0-9,0	7,17	6,54	7,75	7,05	6,53	8,08	7,3	6,86	7,55
Жесткость	ммоль/дм ³	0,1-8,0	в пределах 7-10	7,6	4,0	11,4*	3,9	2,4	6,4	7,4	2,0	11,5*
Солесодержание	мг/дм ³	10-25000	в пределах 1000-1500	543	230	889	280	128	566	468	190	812
Перманганатная окисляемость	мг/дм ³	0,1-50	в пределах 5-7	2,9	1,2	11,8	7,5	1,2	13,5	3,0	1,4	6,7

Примечание: * - Значения величины выше предела обнаружения определены методом разбавления аликвоты анализируемой пробы.

Таблица 3

Содержание токсичных компонентов в исследованных пробах воды

Определяемый показатель	Диапазон измерения	Санитарно-гигиенический норматив показателя	Исследуемая часть района								
			центральная			западная			восточная		
			Значение величины показателя, мг/дм ³								
			среднее	минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное
NO ₃ ⁻	2,0-100	не более 45	28,5	1,6	110,4*	56,5	4,7	155,0*	8,4	2,0	25,3
NO ₂ ⁻	0,02-0,3	не более 3,0	0,11	<	0,85	0,08	<	0,17	0,13	<	0,60
NH ₄ ⁺	0,05-4,0	не более 1,5	1,3	<	5,4*	0,37	<	1,29	2,97	<	12,60*
Al ³⁺	0,01-5,0	не более 0,2	0,18	0,17	1,04	0,65	0,36	0,94	0,52	0,20	1,23
Fe _{общ}	0,05-2,0	не более 0,3	0,28	<	0,84	0,25	<	0,75	0,24	<	0,79
Mn ²⁺	0,05-1,5	не более 0,1	0,040	<	0,747	0,075	<	0,26	0,217	<	0,750
Zn ²⁺	0,01-0,5	не более 5,0	0,169	<	2,580	0,106	0,029	0,470	0,018	<	0,224
Cu ²⁺	0,001-0,3	не более 1,0	0,003	<	0,028	0,005	<	0,038	0,003	<	0,018
Pb ²⁺	0,0003-0,2	не более 0,03	0,022	<	0,069	0,007	<	0,038	0,018	<	0,095

Примечание: * - Значения величины выше предела обнаружения определены методом разбавления аликвоты анализируемой пробы; ** - значения величины ниже предела обнаружения

Функциональные территории района по уровню содержания ионных форм токсичных компонентов в грунтовых водах в целом слабо дифференцированы (табл. 3).

Повышенным уровнем загрязнения почвы и снежного покрова характеризуются территории сельских поселений, расположенных относительно промышленной зоны г. Череповец практически по всем направлениям розы ветров. Наиболее существенными и характерными загрязнениями почвы на территории сельских поселений являются нитраты. Загрязнение нефтепродуктами наиболее характерно для проб почвы, отобранных на территории сельских поселений, расположенных в северо-восточном, северном и восточном направлениях относительно промышленной зоны г. Череповец. Из анализируемых тяжелых металлов превышение нормативных требований по величине ПДКп установлено для ионов цинка, ртути, марганца, свинца. Средние значения их содержания в почве изменяются для различных направлений в значительных пределах. При исследованиях загрязнения снежного покрова выявлено, что приоритетными загрязнениями на территории всех населенных пунктов являются железо общее, нефтепродукты и соединения свинца. Частота встречаемости их концентраций, превышающих ПДК, составила более 75 %. В исследованных пробах грунтовых вод содержания ионов ртути не обнаружено, концентрации ионов цинка и нефтепродуктов не превышали гигиенический норматив.

Согласно проведенным расчетам из числа характерных загрязняющих веществ сильные корреляционные зависимости установлены по показателю содержания соединений азота в грунтовых водах и в почве. Коэффициент корреляции определяется величиной 0,88. Коэффициент корреляции 0,75 установлен по показателю концентрации ионов свинца в грунтовых водах в зависимости от его содержания в пробах талой воды снежного покрова. Эти значения корреляционного отношения показывают, что формирование состава грунтовых вод по этим показателям обусловлено, преимущественно, влиянием техногенного фактора. Превышение ПДК выявлено в 45 % опробованных источников.

По содержанию ионов марганца и ионов железа общего в анализируемых средах однозначно определяемой характерной зависимости не установлено. Зависимость содержания ионов железа общего и ионов марганца в грунтовых водах от их содержания в пробах талой воды снежного покрова оценивается коэффициентами корреляции 0,38 и

Ключевые слова:

вода питьевая,
качество
грунтовых вод,
источники
нецентрализованного
водоснабжения,
санитарно-
гигиенические
нормативы,
зона техногенного
загрязнения

0,32, соответственно. Полученный результат позволяет сделать вывод, что техногенный фактор является значимым в формировании состава грунтовых вод и в определении несоответствия концентрации данных ионов нормативным требованиям в водах населенных пунктов сельских поселений в пределах рассматриваемой территории, однако он не является основной причиной, определяющей увеличение концентрации этих ионов в грунтовых водах. Его доля в изменении функции составляет $0,382 = 0,14$ и $0,322 = 0,10$, соответственно. Остальной эффект обусловлен влиянием других факторов, в частности взаимодействием грунтовых вод с компонентами геологической среды, их тесной связью с болотными водами.

Наличие техногенного фактора в формировании состава грунтовых вод с высокими относительно ПДК показателями цветности (в 28,2 % опробованных источников), мутности (в 36,6 % источников) и ионов алюминия (в 88,7 % источников) на исследуемой территории не установлено. В формировании состава грунтовых вод исследуемой территории, не соответствующих по этим показателям требованиям СанПиН 2.1.4.1175-02, определяющими являются, в основном, природные факторы.

Заключение

На основании данных санитарного обследования источников водоснабжения, устройств и оборудования водозаборных сооружений, а также экспериментальных исследований показателей качества анализируемых сред установлено, что в пределах рассматриваемой территории формирование грунтовых вод с повышенными



содержаниями токсичных нормируемых примесей нельзя рассматривать только как результат их техногенного загрязнения. В современных условиях хозяйственного освоения территории основные существующие проблемы гигиены водопользования являются результатом сочетания естественных геохимических процессов с техногенными процессами и недостаточной санитарной надежностью существующих водозаборных сооружений.

Установлено, что основными показателями, характеризующими региональные особенности отклонений от гигиенических нормативов качества воды в источниках нецентрализованного питьевого водоснабжения сельских поселений на территории района, являются цветность, мутность, жесткость, высокие относительно ПДК концентрации ионов алюминия, железа общего, марганца, значительно менее нормируемого нижнего предела концентрации ионов фтора.

Определено, что в пределах территории района техногенные гидрохимические провинции формируются, в основном, по повышенным содержаниям соединений азота (нитрат-ионов и ионов аммония) и ионов свинца.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы» по ГК № П793.

Литература

1. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Вологодской области в 2008 году / Правительство Вологодской области, департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Вологодской области. Вологда, 2009. 232 с
2. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Вологодской области в 2009 году / Правительство Вологодской области, департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Вологодской области. Вологда, 2010. 236 с
3. Оперативный доклад о состоянии и охране окружающей среды Вологодской области в 2007 году / Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Вологодской области. Вологда, 2008. 64 с.
4. Алексеев В.С. Совершенствование и развитие водного хозяйства региона / В.С. Алексеев, С.Н. Ильин, С.Н. Куранов и др. Вологда: ООО ПФ «Полиграфист», 2001. 208 с.
5. СанПиН 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 32 с.
6. Унифицированные методы анализа: 2 изд., испр. / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.
7. Методика определения концентраций ионов с помощью ионселективных электродов «ЭКМ». М.: Эконикс, 1993. 74 с.



A.I. Fomenko

WATER QUALITY OF UNCENTRALIZED DRINKING WATER IN INDUSTRIAL REGION AREA

The structure of the water in the sources of uncentralized drinking water supply in rural settlements in the area of industrial region has been studied. The assessment of compliance of water quality rates in the sources of water supply with the hygiene and

sanitary requirements was given. The main anthropogenic pollutants of ground waters used for uncentralized drinking water supply in the area under consideration are nitrogen compounds and lead ions.

Key words: drinking water; ground waters quality; sources of uncentralized water supply; hygiene and sanitary standards; zone of anthropogenic pollution



УТИЛИЗАЦИЯ АЗОТ- И ФОСФОР-СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ГОРОДЕ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ **БИОТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Показано, что природно-техногенные циклы азота и фосфора являются в настоящее время «ключом» к запуску масштабных программ по производству биотоплива.

Показано, что сточные бытовые воды, осадки сточных вод, стоки животноводческих комплексов, твердые бытовые отходы являются важной частью реализации таких программ. Сделан расчет количества получаемого биотоплива на основе биогенных элементов, поступающих из отходов мегаполиса. Произведена оценка количества потенциально возможной электроэнергии, которую можно получить из биотоплива, используя уже разработанные, внедренные и перспективные технологии.



Введение

Среди путей энергосбережения наиболее перспективный – замена ископаемого топлива возобновляемым, то есть так называемым «биотопливом». Оценки экспертов предполагают, что в передовых европейских странах доля ископаемых ресурсов, заменяемых на биотопливо, в ближайшие 5-10 лет составит 10 %.

По способу получения исходной биомассы можно выделить два направления развития биотопливной энергетики:

- 1) получение биотоплива из органического вещества, уже произведенного природой или образующегося как отход жизнедеятельности людей в городских агломератах (органические бытовые и производственные отходы, биомасса древесных отходов города и т.д.);
- 2) производство биомассы из CO_2 (атмосферного или из состава продуктов сгорания органических топлив), когда требуется применение биогенных элементов (азота, фосфора и др.) и дальнейшая переработка полученной биомассы в биотопливо.

Биогенные элементы – кирпичики, составляющие биомассу. Соотношение их меняется

Н.М. Щеголькова*,
доктор биологических наук, главный специалист Инженерно-технологического центра, Московское государственное унитарное предприятие «Мосводоканал»

в зависимости от происхождения биомассы, но набор основных макроэлементов неизменен.

Углерод, необходимый для производства биомассы фотоавтотрофов, потребляется непосредственно из атмосферы или из выбросов энергетических предприятий. Это углекислый газ, избыток которого не первый год считается причиной изменения климата. Следующие по значимости макроэлементы – азот и фосфор.

Недооценка лимитирующей роли азота и фосфора для получения биотоплива сводит на «нет» все грандиозные планы по снижению потребления ископаемого топлива. Для технологии производства биомассы эти элементы могут поставляться с минеральными и органическими удобрениями, в том числе с теми, что получены из разного рода отходов. Цель работы: оценить возможности развития биотопливной энергетики, исходя из получения биотоплива на основе использования отходов мегаполиса (осадки водоочистных сооружений, сточные бытовые воды,

* Адрес для корреспонденции: NShegolkova@mail.ru

стоки животноводческих комплексов, твердые бытовые отходы) и определить, какая доля производимого электростанциями CO_2 может быть ассимилирована в биомассу при наличии ограничений на количество биогенных элементов.

Объекты исследования: массовые балансы азота и фосфора в природно-техногенных циклах крупного мегаполиса (на примере Москвы).

Материалы и методы исследования

Методология расчета необходимого количества азота и фосфора, необходимого для биотопливного производства

Атомарное соотношение элементов в биомассе фотоавтотрофов составляет $106\text{C}:16\text{N}:1\text{P}$. Исходя из этого соотношения для получения 1 кг сухой биомассы необходимо около 500 г углерода, 80 г азота и 13 г фосфора.

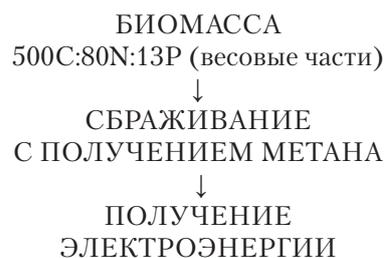
Фотоавтотрофные организмы (водоросли или наземные растения) получают азот и фосфор в виде минеральных соединений (азот – из аммонийных, нитритных или нитратных солей, фосфор – из фосфатов). При интенсивном растениеводстве невозможно избежать внесения азотных и фосфорных удобрений, так как эти элементы выносятся из почвы с биомассой. То же справедливо и для водорослевых реакторов – высокая продуктивность водорослей обеспечивается постоянным поступлением азота и фосфора в рабочий раствор фотобиореактора. Источниками поступления питательных элементов служат минеральные и органические удобрения, изготовленные на базе минерального сырья или отходов.

Сырьем для получения азотных удобрений (аммиачная селитра, карбамид, серноокислый аммоний и др.) является аммиак. Ранее аммиак получали из кокса и коксового газа, в последнее время на смену коксу и коксовому газу в качестве основного сырья для производства аммиака пришел природный газ. По объему производства аммиака Россия занимает четвертое место в мире после Китая, США и Индии, получая примерно 6 % этого вида продукции. Производство фосфорных удобрений основано на переработке фосфорного сырья – фосфоритов. Следует отметить, что для всей отрасли минеральных удобрений характерна высокая тепло- и энергоемкость (доля энергоносителей в себестоимости продукции составляет от 25 до 50 %).

В РФ в 2009 г. произведено всего 16207 тыс. т минеральных удобрений. [1]. Производство

удобрений в России – экспортно ориентированная отрасль. Наш расчет доли удобрений, остающихся для нужд сельскохозяйственного производства РФ, показал, что эта доля составляет всего около 10 %. Некоторые эксперты, впрочем, называют значение 20 % для остающихся в стране удобрений [2].

Для выяснения количества электроэнергии, которую возможно получить из биотоплива с применением производимых в стране минеральных удобрений, нами был проделан расчет по следующей технологической схеме:



Выбор данной технологической схемы обусловлен тем, что для получения биогаза уже существуют готовые технические решения, и данное направление интенсивно развивается в странах Европы.

При этом мы воспользовались общедоступными удельными показателями:

Чтобы оценить потенциал РФ по производству биотоплива, мы рассчитали потенциально возможное количество биомассы, которую можно получить из биогенных элементов всех производимых в стране минеральных удобрений за 1 год. Расчет делался по азотным удобрениям, так как соотношение N/P для всех производимых удобрений показывает, что лимитирующим элементом является азот. Количество электроэнергии, которое может быть получено из данной

При этом мы воспользовались общедоступными удельными показателями:

Показатель	Размерность	Значение показателя (источник)
удельный расход условного топлива	г у.т./кВт.ч	333 [1]
соотношение тонны метана к т.у.т. по удельной теплоте сгорания топлива	-	1,709
вес 1 м ³ метана при н.у.	кг	0,714
выход метана при сбраживании из 1 т сухой биомассы	м ³	250

биомассы, равно 78,2 млрд. кВт ч, что составляет 7,9 % от всей энергии, производимой в РФ [1]. Учитывая, что только 20 % удобрений остается для внутренних нужд, значения уменьшаются до 15,6 млрд. кВт ч и 1,6 %, соответственно. При этом необходимо иметь в виду, что остающаяся часть удобрений используется, прежде всего, для сельскохозяйственного производства, а не для производства биотоплива. Таким образом, производство биотоплива с применением минеральных удобрений в настоящее время возможно лишь в ничтожно малых количествах.

Сравнение с количеством биотоплива, получаемого без использования азотных и фосфорных удобрений

Получение биотоплива без использования минеральных удобрений тоже возможно. Это, например, производство топливных пеллет из отходов деревообработки, переработка отходов сельскохозяйственного производства (соломы) или других органических отходов, а также использование органического вещества любых отходов для конверсии его в биотопливо (метан, спирт и т.п.). В последнем случае микроорганизмы, используя энергию химической связи уже созданного ранее фотоавтотрофами органического вещества, производят биогаз или спирт. В данной работе мы рассматривали лишь технологии получения биотоплива, осуществимые в крупном городском агломерате, биотопливо из отходов лесного и сельскохозяйственного производства для таких территорий не имеет решающего значения.

Одной из задач являлось сравнение производимого количества энергии мини-ТЭС очистных сооружений, работающих на биогазе, с потенциально возможным получением энергии из биотоплива с использованием азота и фосфора городских отходов.



Ключевые слова:

азот,
фосфор,
биотопливо,
бытовые стоки,
осадки сточных вод,
твердые бытовые
отходы

Самым крупным источником органического вещества в городе, конвертируемого в биогаз для дальнейшего использования на мини-ТЭС, является избыточный активный или очистных сооружений и органическая часть стоков животноводческих комплексов. Технологии сбраживания органической массы в метантенках для получения биогаза уже реализованы в Москве и данные по выходу биогаза и получаемой электроэнергии известны [3]. На мини-ТЭС очистных сооружений такого города как Москва за счет использования биогаза очистных сооружений может быть получено 150 млн. кВт ч электроэнергии в год, что составляет половину всей энергии, затрачиваемой на технологию очистки воды. Получение электроэнергии на биогазе животноводческих комплексов только начинает внедряться в некоторых хозяйствах Московской области, поэтому данных по удельным характеристикам этих технологий нет. Однако, зная количество биогенных элементов всех стоков животноводческих комплексов (табл. 1), которые весьма близки по значениям к количеству биогенных элементов сооружений очистки (стоки и осадок в сумме), можно принять потенциально возможное количество получаемой энергии от биогаза всех животноводческих комплексов равным тому, что образуется на очистных сооружениях бытовых стоков, т. е. 150 млн. кВт ч электроэнергии в год.

Источники биогенных элементов для производства биотоплива

Выбор биомассы для биотоплива всегда зависит от специфики природно-экономических условий региона. Как ранее было доказано [4], биомасса, используемая на биотопливо, должна быть получена «не по плану биосферы». Лишь в этом случае имеет место глобальное энергосбережение и снижение выброса парниковых газов одновременно. Наиболее перспективной технологией получения биомассы является производство микроводорослей. В данной работе не рассчитывались массовые балансы по конкретным технологическим цепочкам, но принималось, что технология получения биомассы может быть как водорослевая, так и любая другая – например, полученная в результате выращивания быстрорастущих пород деревьев [5]. В статье оцениваются способы обеспечения растущей биомассы необходимыми биогенными элементами, полученными из следующих городских отходов:

1. загрязненные поверхностные стоки с городских или сельскохозяйственных территорий,

2. бытовые стоки городских очистных сооружений,
3. городские осадки сооружений водоочистки и водоподготовки,
4. газовые выбросы ТЭЦ мегаполиса [4],
5. золошлаки ТЭЦ,
6. выбросы автотранспорта,
7. твердые бытовые отходы,
8. древесные отходы,
9. отходы животноводческих комплексов.

Расчет материальных потоков, содержащих азот и фосфор, в мегаполисе

В соответствии с приведенным списком источников азота и фосфора для производства биомассы нами сделан расчет для Москвы по каждому из источников.

Методология расчетов

1. Количество азота и фосфора, поступающего в реку-водоприемник с городскими поверхностными диффузными стоками (помимо бытовых), было рассчитано по массовому расходу азота и фосфора через створ р. Москва, расположенный выше первого выпуска очистных сооружений бытовых стоков [6]. В реке в этом створе основную долю азота и фосфора составляют соединения, попавшие с загрязненным поверхностным стоком в городской черте. Расчет производился:

$$MP_{N, P \text{ река}} = \sum (C_{N, P} \times Q_{р.Москва}),$$

где $MP_{N, P}$ – массовый расход азота/фосфора (т/год);

$C_{N, P}$ – концентрация азота/фосфора в створе, определяемая ежемесячно (г/дм³);

$Q_{р.Москва}$ – расход реки через данный створ за месяц (тыс.м³).

2. Количество азота и фосфора в бытовых стоках города рассчитывалось:

$$MP_{N, P \text{ стоки}} = \sum (C_{N, P} \times Q_{сток}),$$

где $MP_{N, P}$ – массовый расход азота/фосфора в стоках (т/год);

$C_{N, P}$ – концентрация азота/фосфора в стоках, определяемая ежемесячно;

$Q_{сток}$ – месячный расход стоков (тыс.м³).

3. Масса азота и фосфора в осадках станций водоподготовки и водоочистки рассчитывалась:

$$M_{N, P \text{ осадки}} = \sum (C_{N, P(ОСВП)} \times M_{ОСВП}) + \sum (C_{N, P(ОСВО)} \times M_{ОСВО}),$$

где $M_{N, P}$ – масса азота/фосфора в осадках (т/год);

$C_{N, P(ОСВП)}$ – концентрация азота/фосфора в осадках станций водоподготовки, определяемая ежемесячно, г/кг;

$M_{ОСВП}$ – количество образующегося в месяц осадка станций водоподготовки (тыс.т);

$C_{N, P(ОСВО)}$ – концентрация азота/фосфора в осадках станций водоочистки, определяемая ежемесячно, г/кг;

$M_{ОСВО}$ – количество образующегося в месяц осадка станций водоочистки (тыс.т).

4-5. Данные по газовым выбросам и по отходам золы ТЭЦ взяты из измерений выбросов ТЭЦ (по формам 2 ТП) [7]. Содержание фосфора в золе ТЭЦ принималось равным 0,6% [8]. Необходимо учитывать, что использованные данные основаны на оценке образования золы в ситуации, когда большую часть топлива составляет природный газ. При сжигании угля для получения того же количества энергии содержание золы по оценочным расчетам составит 16,2 тыс. т в год.

6. Выбросы автотранспорта рассчитывались:

$$B_N = UB_N \times СП_{авто} \times K_{авто},$$

где B_N – выбросы азота всеми автомобилями, тыс. т/год;

UB_N – удельный выброс N одного автомобиля, г/час [9];

$СП_{авто}$ – средний пробег одного автомобиля в городе (принимался равным 3 часам в сутки),

$K_{авто}$ – количество зарегистрированных в Москве автомобилей на 2010 г (3 861 000) [10].

7. Содержание азота и фосфора в твердых бытовых отходах города рассчитывалось:

$$M_{N, P \text{ ТБО}} = ЧЖ \times НО \times СОФ \times C_{N, P \text{ ОФ}}$$

где ЧЖ – число жителей (12 млн. чел.);

НО – норматив отходов на 1 жителя (0,262 т/год);

СОФ – содержание органической фракции в ТБО, % [11];

$C_{N, P \text{ ОФ}}$ – содержание азота/фосфора в органической фракции ТБО, %.

8. Содержание азота и фосфора в древесных отходах города рассчитывалось, исходя из образования отходов (300 тыс. м³/год), плотности (500 кг/м³), влажности (50 %) и содержания азота на сухой вес (1 %) и фосфора (0,03 %).

9. Содержание азота и фосфора в отходах животноводческих и птицеводческих комплексов рассчитывалось исходя из данных по мощностям (поголовью) функционирующих комплексов в Московской области [1], а также из известных данных по суточному выделению и составу фекалий коров, свиней и птицы [12].

Таблица 1

Содержание азота и фосфора в потоках отходов мегаполиса, тыс.т/год (н/з – не значимо)

	Азот	Фосфор
В городской реке, загрязненной поверхностными стоками (без учета бытовых стоков)	5,34	0,22
В стоках очистных сооружений мегаполиса	35,2	4,1
В городских осадках сооружений водочистки и водоподготовки	10,8	8,0
В газовых выбросах ТЭЦ мегаполиса [5]	20,4	н/з
Золошлаки ТЭЦ [5]	н/з	0,007 (16,2 [*])
В выбросах автотранспорта	42,7	н/з
В твердых бытовых отходах	4,6	2,2
В древесных отходах города	0,8	0,023
В стоках животноводческих комплексов	42,2	8,8
ВСЕГО потенциально	162,1	39,6
Всего реально в настоящее время	114,0	23,2

* – в случае сжигания угля

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов представлены в *табл. 1*.

Поскольку золошлаки ТЭЦ утилизируются в основном в строительные материалы, содержание фосфора в них для получения биотоплива не учитывалось.

К источникам биогенных элементов, которые реально не могут быть использованы из-за отсутствия (в настоящее время) технологии сбора и утилизации данного отхода, относятся выбросы автотранспорта. Однако, имея в виду значительный вклад данного источника азота, технологические способы, позволяющие очищать выбросы автотранспорта и одновременно снабжать азотом процесс получения возобновляемого биотоплива, несомненно, появятся в дальнейшем.

Производство биомассы в загрязненной городской реке также пока является проблематичным, однако бурное развитие в мире технологий ветландов и биоплато позволяет утверждать, что и данный источник биогенных элементов будет, в конце концов, использоваться.

Технологии, которые предлагается использовать для получения биотоплива в мегаполисе, представлены в *табл. 2*. Для сбалансированного снабжения растущей биомассы азотом и фосфором необходимо объединять азот- и фосфорсодержащие потоки в нужном соотношении. Эта задача, не рассматриваемая в данной работе, реально осуществима.

Стимулом и экономическим обоснованием

для развития всех перечисленных выше технологий может являться дополнительный «бонус» от их внедрения – все они направлены на очистку городской среды обитания от вредных для человека веществ. Производство биотоплива может очищать газовые выбросы, стоки, а также почвы тех территорий, на которых будут располагаться комплексы выращивания биомассы.

Соотношение азота к фосфору в сумме всех реальных источников биогенов свидетельствует о том, что азот является лимитирующим элементом, поэтому далее расчет потенциально возможной электроэнергии мы делали по азоту.

Как видно из *табл. 2*, из биогенных элементов, содержащихся в реально существующих и уже собираемых отходах города, используя имеющиеся технологии можно произвести 1,3 млрд. кВт ч в год, что составляет 2,6 % от всей электроэнергии, потребляемой в Москве или 0,13 % электроэнергии, производимой в РФ. Это в 9 раз больше, чем возможно получить на электростанциях, работающих на биогазе очистных сооружений мегаполиса. Разработав технологии сбора и утилизации автомобильных выбросов, возможно увеличить количество получаемой электроэнергии до 1,9 млрд. кВт ч в год (или 3,7 % от потребляемой в Москве).

Наши расчеты позволяют сделать оценочный расчет доли всего биотоплива, образующегося в результате указанных в *табл. 2* технологий, а также уже реализованных технологий мини-ТЭС на очистных сооружениях и животноводческих комплексах. Общее возможное производство энергии биотоплива в мегаполисе равно 1,6-2,2 млрд. кВт ч в год (реально и потенциально, учитывая развитие технологий). Это составляет 3,2-4,3 % от потребляемой энергии в Москве, соответственно. Таким образом, максимально возможная доля всего биотоплива, производимого за счет утилизации отходов города – около 5 %.

Расчеты показывают, что при оптимальном использовании имеющихся в городе потоков биогенных элементов технологически в процессе получения биотоплива будет утилизировано около 3 млн. т CO₂ в год, что составляет 5 % от выделяющегося CO₂ на теплоэнергетических предприятиях города в настоящее время.

Выполненные нами расчеты позволили оценить, каков реальный потенциал биоэнергетики в крупных городах. Кроме того, они показали, что существуют совершенно новые направления развития технологий, которые могут реально увеличить долю получаемого биотоплива. Это такие направления, как очистка газовых выбросов ТЭЦ и автотранс-



Таблица 2

Используемые технологии получения биотоплива с использованием биогенных элементов городских отходов

Материальные потоки города, содержащие биогенные элементы	Технологические цепочки получения биотоплива			
Стоки очистных сооружений мегаполиса	Биореакторы по производству водорослей →	Сбор и сбраживание биомассы (получение биогаза)		
Городские осадки сооружений водоочистки и водоподготовки	Производство почвогрунтов и выращивание биомассы на специальных полях →	Сбор и переработка биомассы в биогаз/ пеллеты/биоэтанол		
Газовые выбросы ТЭЦ мегаполиса [2]	Системы мокрой очистки выбросов →	Системы сбора азотсодержащей жидкости →	Биореакторы по производству водорослей →	Сбор и сбраживание биомассы (получение биогаза)
Органическая часть Твердые бытовые отходы	Сепарация органической части →	Компостирование органической части с городскими осадками или древесными отходами →	Производство почвогрунтов и выращивание биомассы на специальных полях →	Сбор и переработка биомассы в биогаз/ пеллеты/ биоэтанол
Древесные отходы города	Измельчение →	Компостирование (только вместе с городскими осадками) →	Производство почвогрунтов и выращивание биомассы на специальных полях →	Сбор и переработка биомассы в биогаз/ пеллеты/ биоэтанол

Таблица 3

Сравнение энергетического потенциала биомассы, которую можно получить, используя биогенные элементы минеральных удобрений и отходов мегаполиса в расчете на 1 год

	Реально в отходах Москвы в соответствии с имеющимися технологиями	Потенциально в отходах Москвы	Азотных удобрений, произведенных в РФ
Имеется азота, тыс.т	114,0	162,1	6830
Будет произведено сухой биомассы, тыс. т	1425	2026	85375
Получится метана, тыс.м ³	356145	506607	21343750
Из метана может быть произведено электроэнергии, млрд. кВт ч	1,3	1,9	78,2
Доля полученной энергии от всей потребляемой в Москве, %	2,6	3,7	157,1
Доля полученной энергии от всей производимой в РФ, %	0,13	0,19	7,9
Во сколько раз полученная электроэнергия превышает производимую на мини-ТЭС очистных сооружений мегаполиса	9	12	522

порта с дальнейшим использованием азотсодержащих жидкостей в качестве азотного удобрения. Разработка этих технологий позволит существенно увеличить получение биотоплива с использованием городских отходов.

Заключение

Отходы мегаполиса – важная составляющая в производстве биотоплива. По нашим оценочным расчетам общий вклад биотоплива в энергоснабжение города реально может составлять 4,3 % от всей электроэнергии, потребляемой городом. Большая часть биотоплива может быть произведена лишь с использованием новых технологий, используя городские отходы (осадки сооружений водоочистки и водоподготовки, сточные бытовые воды, стоки животноводческих комплексов, твердые бытовые отходы), как источник азота и фосфора для биомассы.

Литература

1. Российский статистический ежегодник, 2007 год.
2. Государственная программа на 2008-2012 гг. Минсельхоз РФ. Электронный ресурс: <http://www.mcx.ru/navigation/docfeeder/show/145.htm>
3. Данилович Д.А. Энергосбережение и альтернативная энергетика на очистных сооружениях канализации. // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 1. С.9-20.
4. Щеголькова Н.М. Основные направления и перспективы развития биоэнергетики // Теплоэнергетика.. 2010. № 4. С. 36-44.

5. Щеголькова Н.М. Формирование искусственных почвогрунтов в городской среде: новые подходы к решению экологических проблем мегаполисов / Н.М. Щеголькова, А.Я. Ванюшина // Сб.матер. III Междунар. конф. «Современные проблемы загрязнения почв». М.: ф-т почвоведения МГУ, 2010. С. 180-182.

6. Щеголькова Н.М. Закономерности формирования экологических условий современной реки мегаполиса // Вода и экология. Проблемы и решения. 2006. № 4. С. 3-12.

7. Анализ влияния ТЭЦ Москвы на концентрации загрязнителей и риск для здоровья по районам города. Электронный ресурс: <http://www.iki.rssi.ru/ehips/Moscow/MoscowStep2.htm>

8. Переработка золошлаков ТЭС. Электронный ресурс: <http://ссп.e-apbe.ru/uploads/files/ecoba.pdf>

9. Бретшнайдер Б. Охрана воздушного бассейна / Б. Бретшнайдер, И. Курфюрст. Л.: Химия. 1989. 345 с.

10. История объектов Москвы (автоматическая привязка описаний). Электронный ресурс: <http://mosday.ru/forum/viewtopic.php?t=1907>

11. Особенности производства из компостов ТБО эффективных почвогрунтов и перспективы рынка. Архипченко И.А. (Влияние добавки микробной ассоциации «ОМУГ» на химические параметры компоста из ТБО.) Электронный ресурс: http://incot.ru/www/docs/exh_acc/08_othody/03.pdf

12. Арзуманян Е.А. Животноводство / Е.А. Арзуманян, А.Л. Бегучев и др. М: Агропромиздат, 1989. 512 с.



N.M. Shchegolkova

UTILIZATION OF NITROGEN-AND PHOSPHORUS-CONTAINING WASTES, ISSUES OF BIOFUEL ENERGY DEVELOPMENT

Natural man-made cycles of nitrogen and phosphorus are shown to be the "key point" for launching production of biofuels. It is shown that household waste water, sewage sludge, cattle-breeding complexes sewage, municipal solid

wastes are an important part of the implementation of such programs. Resulting biofuel-based nutrients, wastes coming from the city have been calculated. Potential possible energy derived from biofuels by using already developed and

implemented technologies has been estimated.

Key words: nitrogen, phosphorus, biofuels, domestic sewage, sewage sludge, municipal solid waste



РЕАЛИЗАЦИЯ биоматематического подхода для экспресс-оценки состояния биоценоза активного ила в процессах продленной аэрации СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО комплекса

Показана возможность использования биоматематического подхода для прогнозирования эффективности биологической очистки многокомпонентных сточных вод при условии аномального сброса одного из приоритетных загрязняющих веществ.

Введение

В продолжение исследований по реализации биоматематического подхода для решения комплексной задачи экспресс-контроля и управления процессом биологической очистки (БОВ) токсичных и сложных по составу сточных вод в настоящей работе представлены экспериментальные данные и результаты их математической обработки по эффективности очистки промышленных стоков, содержащих биорезистентные синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) неионогенной природы. Последние относятся к приоритетным поллютантам сточных вод.

Негативное влияние СПАВ на водные объекты связано с их токсичностью и повышенным пенообразованием [1-3]. Токсичность поверхностно-активных веществ зависит от их химического состава и структуры, молекулярной массы, скорости диффузии и всасывания в ткани, характера взаимодействия с компонентами живой клетки и свойств образующихся при этом соединений [4]. В настоящее время токсикологические характеристики определены для ограниченного числа СПАВ. Установлено, что большинство природных полимеров нетоксичны, тогда как токсичность синтетических полимеров могут обуславливать как остатки мономеров и других низкомолекулярных примесей, так и сами полимеры [5].

Е.С. Балымова*,
магистрант кафедры
промышленной
биотехнологии,
ФГБОУ ВПО
«Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет»

Ф.Ю. Ахмадуллина,
старший
преподаватель
кафедры
промышленной
биотехнологии,
ФГБОУ ВПО
«Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет»



Помимо того, что СПАВ оказывают негативное влияние на водоемы-приемники, их высокая пенообразующая способность нарушает работу аэрационных сооружений, изменяя кислородный режим в биоокислителях [6].

Кроме того, СПАВ, являясь продуктами синтеза, по своему химическому строению значительно отличаются от природных органических соединений, что сказывается на способности их к биохимическому распаду. Снижение скорости и недостаточная полнота биохимического окисления СПАВ вызывают торможение и даже нарушение биохимических процессов очистки сточных вод и обработки осадков, что вызывает снижение

* Адрес для корреспонденции: elena-balymova@rambler.ru

качества биоочищенных стоков, не отвечающих нормативным требованиям [7].

В связи с этим возможность прогнозирования эффективности очистки промышленных стоков непостоянного состава по приоритетному поллютанту является важнейшим и необходимым условием для обеспечения эффективной и стабильной работы биостанции.

Проведение биомониторинга активного ила в динамике в переменных условиях его функционирования с последующей математической обработкой результатов исследования позволяет получить адекватное решение поставленной технологической задачи.

Целью настоящих исследований являлось получение математической модели, описывающей влияние состояния биоагента и концентрации СПАВ на эффективность очистки промышленных стоков по одному приоритетному поллютанту.

Материалы и методы исследования

Биодиагностику активного ила осуществляли аналогично описанной в работе [8] на основании ранее выявленных индикаторных микроорганизмов, характерных для ценоза активного ила сточных вод производств органического синтеза [9, 10]. Содержание неионогенных СПАВ (нСПАВ) в процессе биологической очистки определяли фотоколориметрическим методом, основанном на образовании сложных комплексов йода, активированного хлористым цинком, с нСПАВ с использованием спектрофотометра РС *Spectro Lovibond* (Germany) [11]. Для варьирования концентрации нСПАВ в сточных водах, поступающих в биоокислитель, применяли модельный раствор неионогенного полиэтиленоксида (ПЭО) с концентрацией 2 мг/см³. Выбор последнего был обусловлен его содержанием в исследуемых стоках. Обязательным условием проведения экспериментальных исследований являлось максимально возможное соответствие реальному производственному режиму биологической очистки сточных вод в модельной установке, включающей ряд параллельно работающих реакторов: соотношение сточных вод и активного ила 1:1,6; концентрация растворенного кислорода составляла 4,0-4,7 мг/дм³; доза ила изменялась в пределах 4,1-4,6 мг/г; при этом величины химического потребления кислорода (ХПК) и концентраций гликолей и основного токсиканта сточных вод производств органического синтеза (фенола) соответствовали проектным величинам.

Р.К. Закиров,
кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной биотехнологии, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Результаты и их обсуждение

Для достижения поставленной цели исследования проводились по следующей схеме (рис. 1).

Для получения реальной информации по степени извлечения нСПАВ в процессе продленной аэрации сточных вод эксперименты проводили при незначительных колебаниях основных показателей поступающих на очистку стоков (табл. 1).

Согласно табличным данным, начальный состав химзагрязненных стоков отвечал проектным требованиям, обеспечивая стабильный режим функционирования очистных сооружений.

Высокая доза ила при достаточно низких значениях ХПК характеризует процесс биочистки сточных вод как низконагружаемый, с формированием илов большого возраста – 40-45 сут [12], что хорошо согласуется с реальными процессами биологической очистки, протекающими на биостанции ОАО «КазаньОргсинтез».

Экспериментальные исследования предусматривали одновременное проведение биомониторинга активного ила при различных концентрациях нСПАВ и определение изменения их содержания в динамике (в процессе биоочистки). При этом начальное состояние активного ила оценивалось по 5-балльной шкале оценок [13] (табл. 2).

Результаты биоиндикации ценоза смешанной популяции микроорганизмов, осуществляющих очистку, свидетельствуют о существенном различии в его состоянии в разных опытах, что позволило оценить вклад данного фактора в эффективность биологической очистки промстоков по нСПАВ.



Рис. 1. Схема проведения исследований.

Таблица 1

Условия проведения экспериментальных исследований

№ опыта	Доза ила, мг/г	Концентрация загрязняющих веществ, мг/дм ³							
		ХПК		Фенол		нСПАВ		Гликоли	
		Среднее ± ошибка	Проектное значение	Среднее ± ошибка	Проектное значение	Среднее ± ошибка	Проектное значение	Среднее ± ошибка	Проектное значение
1	4,3±0,14	471±14,6	Не более 1500	0,06±0,0019	Не более 15,0	0,27±0,006	Не более 20,0	11,75±0,38	Не более 250,0
2	4,6±0,12	311±13,1		0,04±0,0009		1,93±0,064		12,56±0,46	
3	4,1±0,12	566±11,9		0,01±0,0003		0,09±0,003		11,95±0,35	
4	4,1±0,09	245±12,1		0,11±0,0011		0,37±0,009		13,11±0,46	
5	4,1±0,06	396±15,8		0,03±0,0006		3,07±0,083		12,48±0,59	
6	4,1±0,15	274±9,6		0,02±0,0005		1,66±0,022		11,83±0,25	
7	4,1±0,10	302±7,6		0,08±0,0022		0,09±0,002		12,36±0,43	
8	4,6±0,17	293±10,8		0,18±0,0056		3,55±0,092		13,95±0,39	
9	4,1±0,12	478±20,1		0,13±0,0039		1,93±0,062		13,71±0,31	

При этом степень очистки сточных вод по данному показателю при функционировании как стабильных, так и ослабленных ценозов существенно различалась (табл. 3).

Значительное остаточное содержание ПЭО в очищенной воде при аномальных сбросах подтвердило его высокую биорезистентность; это позволяет отнести данный нСПАВ к биологически «жестким», что согласуется с литературными данными [13].

Влияние концентрации нСПАВ на эффективность очистки наглядно демонстрирует графический материал, представленный на рис. 2.

Независимо от состояния биоагента во всех экспериментах наблюдали рост извлечения нСПАВ в течение процесса биологической очистки сточных вод, содержащих определенную концентрацию ПЭО (10, 30, 50 мг/дм³). Увеличение концентрации ксенобиотика в химзагрязненном стоке существенно снижало степень его изъятия как в первые часы аэрации, так и по окончании процесса водоочистки.

Полученные результаты свидетельствуют о совокупном вкладе сорбции и ассимиляции на эффективность очистки от поверхностно-активных веществ с превалированием перво-



Таблица 2

Результаты биодиагностики активного ила

Объект микроскопирования	Характеристика состояния объекта микроскопирования								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Надильная жидкость	мутноватая	прозрачная	прозрачная	прозрачная	прозрачная	прозрачная	мутноватая	мутноватая	прозрачная
Хлопки ила	мелкие, непактные, наличие свободноплавающих клеток	средние, компактные	крупные, компактные	средние, компактные	крупные, компактные	крупные, компактные	мелкие, непактные	мелкие, непактные, наличие свободноплавающих клеток	средние, компактные
Коловратки	Notommata, Rotaria - мелкие, слабо подвижные или неподвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные, подвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные, подвижные	Philodina, Callidina - крупные, подвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные, подвижные	Philodina, Callidina, Rotaria - крупные, подвижные	Rotaria - крупные, слабо подвижные	Notommata, Rotaria - мелкие, слабо подвижные или неподвижные	Philodina, Callidina - крупные, подвижные
Инфузории	Opecularia, Paramecium, Aspidisca - мелкие, слабоактивные, с закрытой ресничной зоной, единицы поврежденных	Thuricola, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, без повреждений	Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, без повреждений	Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, без повреждений	Vorticella, Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, активные, без повреждений	Vorticella, Thuricola, Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, активные, без повреждений	Opecularia - средние, слабоактивные	Opecularia, Aspidisca - мелкие, слабоактивные, с закрытой ресничной зоной, единицы поврежденных	Zoothamnium, Paramecium, Aspidisca - крупные, средние, активные, без повреждений
Амебы	Euglypha, Arcella, Centropyxis - слабо подвижные	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много	Euglypha, Arcella, Centropyxis - слабо подвижные	Euglypha, Arcella, Centropyxis - слабо подвижные	Euglypha, Arcella, Centropyxis - подвижные, достаточно много
Черви	отсутствие	Aeolosoma - слабоподвижный	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	Chaetogaster - подвижный
Цисты	много	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	много	много	отсутствие
Нитчатые бактерии	скопление	небольшое скопление	отсутствие	небольшое скопление	отсутствие	отсутствие	небольшое скопление	скопление	небольшое скопление
Состояние активного ила, балл	3	4	4,5	4	5	5	3,5	3	4

Таблица 3

Влияние концентрации ксенобиотика и состояния активного ила на степень очистки сточных вод, содержащих СПАВ

№ опыта	Начальное состояние активного ила	Начальная концентрация СПАВ в сточной воде, мг/дм ³					
		10		30		50	
		Концентрация после БОВ, мг/дм ³	Степень извлечения, %	Концентрация после БОВ, мг/дм ³	Степень извлечения, %	Концентрация после БОВ, мг/дм ³	Степень извлечения, %
1	3	2,24±0,06	77,6	10,15±0,39	66,2	19,70±0,49	60,6
2	4	2,22±0,07	77,8	9,81±0,39	67,3	18,70±0,50	62,6
3	4,5	2,18±0,06	78,2	9,45±0,11	68,5	18,13±0,57	63,7
4	4	2,23±0,06	77,7	9,77±0,19	67,4	18,51±0,39	63,0
5	5	2,08±0,06	79,2	9,13±0,26	69,6	17,14±0,49	65,7
6	5	2,07±0,06	79,3	8,97±0,19	70,1	16,99±0,48	66,0
7	3,5	2,24±0,07	77,6	9,91±0,21	70,0	19,28±0,62	61,5
8	3	2,28±0,08	77,2	10,20±0,29	66,0	19,62±0,62	60,8
9	4	2,07±0,07	79,3	9,07±0,37	69,8	17,03±0,34	66,0

го механизма. По-видимому, неионогенная природа высокомолекулярного загрязняющего вещества обуславливает его взаимодействие с отрицательно заряженными хлопьями активного ила в результате межмолекулярного водородного связывания эфирных атомов кислорода полиокса с амино- или карбоксильными группами аминокислот белков активной биомассы. Негативное влияние высоких концентраций нСПАВ на его сорбционное изъятие, вероятно, объясняется развитием стабилизационных процессов в иловой суспензии, учитывая флокулирующую способность высокомолекулярного ПЭО [14]. Установлено, при избыточном количестве флокулянта образуется

сетка ассоциированных молекул полимера, что препятствует его эффективной сорбции на клеточной поверхности [15]. Возможно также влияние внеклеточных полимеров, повышенное содержание которых характерно для илов большого возраста. Согласно данным [12], выход внеклеточных полимеров по отношению к сухому весу ила составлял 4,46 % и 6,86 % для илов ~20 и ~50-суточного возраста, соответственно. Установлен сложный состав экзополимеров активного ила сточных вод производств органического синтеза, включающий полисахариды и гликопротеины. Наличие активных центров в макромолекулах экзополимеров способствует образова-

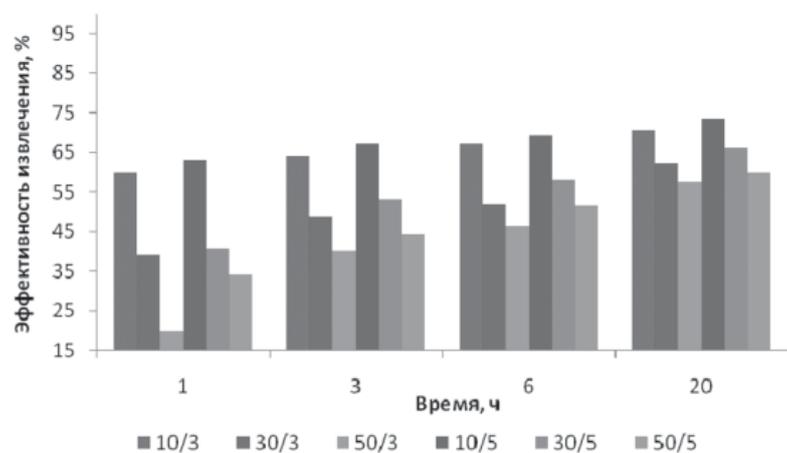


Рис. 2. Степень извлечения СПАВ в процессе биоочистки (в числителе – начальная концентрация нСПАВ, мг/дм³; в знаменателе – начальное состояние активного ила, балл).

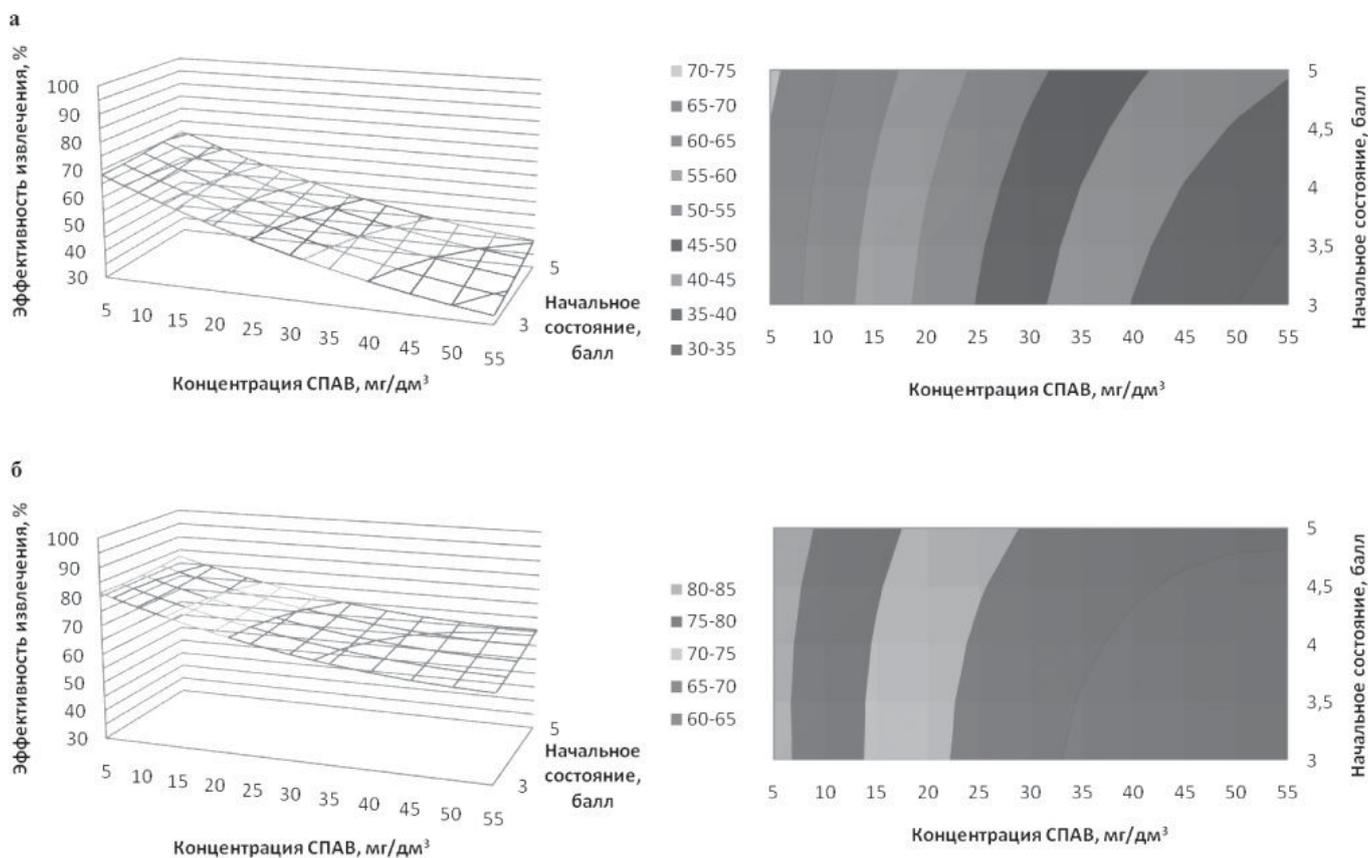


нию межмолекулярных систем Н-связей между экзополисахаридами (ЭПС) и биокolloидами, в результате чего может снижаться вероятность сорбции загрязняющего вещества на клеточной поверхности [15].

Последующая хемо- (в присутствии кислорода), механо- (при интенсивном перемешивании) и внеклеточная ферментативная деструкция ПЭО способствует ассимиляции высокомолекулярного соединения активной биомассой и, как следствие, постепенному восстановлению сорбционных свойств активного ила [6, 16, 17].

На основании обобщения экспериментальных данных по биодиагностике активного ила и фотоколориметрическому анализу сточных вод с последующей математической обработкой совокупных экспериментальных результатов с использованием пакета программ «Statistica 6.0» была получена нелинейная регрессия, адекватно описывающая ($R^2 = 95,72\%$) взаимное влияние состояния активного ила и начальной концентрации нСПАВ на эффективность биологической очистки сточных вод производств органического синтеза по данному загрязняющему веществу (рис. 3).

Рис. 3. Эффективность очистки сточных вод в зависимости от содержания СПАВ в химзагрязненных стоках и начального состояния активного при: а) $\tau = 3$ ч; б) $\tau = 19$ ч.



Выявленные закономерности хорошо согласуются с экспериментальными данными и не противоречат физическому смыслу процесса водоочистки.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность реализации биоматематического подхода для решения актуальной задачи – прогнозирования эффективности биологической очистки аномальных промышленных стоков, для которых характерно изменение содержания в широком интервале одного приоритетного специфического экотоксиканта.

Литература

1. Лукиных Н.А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. М.: Стройиздат, 1972. 96 с.
2. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд. Л.: Химия, 1988. 200 с.
3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
4. Строев С.С. ПАВ как фактор изменчивости микроорганизмов. М.: Наука, 1967. 230 с.
5. Коскова Л.А. Токсичность СПАВ и моющих веществ для водных животных // Гидробиол. журн. 1979. Т. 15, № 1. С. 77-84.

6. Жмур Н.С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Луч, 1997. 172 с.

7. Паршикова Т.В. Чувствительность различных видов водорослей к действию ПАВ // Гидробиол. журн. 1988. Т. 1, № 7. С. 15-20.

8. Балымова Е.С. Реализация биоматематического подхода для экспресс-оценки состояния биоценоза активного ила в процессах продленной аэрации сточных вод нефтехимического комплекса / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вода: химия и экология. 2011. № 11. С. 52-57.

9. Балымова Е.С. Биомониторинг активных илов процесса продленной аэрации сточных вод / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вода: химия и экология. 2010. № 9. С. 29-34.

10. Балымова Е.С. Влияние фенола на биоценоз низконагружаемых активных илов / Е.С. Балымова, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 11. С. 339-347.

11. Методика ЦЛ-62 по фотометрическому определению массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ в природных водах, пром-ливневых, очищенных и химзагрязненных сточных водах. Казань: Оргсинтез, 1995. 10 с.

Ключевые слова:
биологическая
очистка,
синтетические
поверхностно-
активные вещества,
биомониторинг,
нелинейная
регрессия

12. Ахмадуллина Ф.Ю. Деструкционные процессы при ультразвуковой обработке активного ила / Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров, С.Т. Минзанова, А.С. Сироткин // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16, № 3. С. 92-97.

13. ГОСТ Р 50595-93 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. М.: Изд-во стандартов, 1994. 39 с.

14. Закиров Р.К. Интенсификация процесса биологической очистки сточных вод с применением методов реагентной и ультразвуковой обработки. Автореф. дис..... канд. техн. наук. Казань, 2001. 19 с.

15. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А.К. Запольский, А.А. Баран. Л.: Химия, 1987. 207 с.

16. Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. М.: Стройиздат, 1984. 200 с.

17. Ротмистров М.Н. Микробиология очистки воды / М.Н. Ротмистров, П.И. Гвоздяк, С.С. Ставская. Киев: Наук. думка, 1978. 268 с.



E.S. Balyмова, F.Y. Akhmadullina, R.K. Zakirov

BIOMATHEMATICAL APPROACH TO RAPID ASSESSMENT OF ACTIVATED SLUDGE BIOECENOSIS IN EXTENDED AERATION PROCESSES OF PETROCHEMICAL COMPLEX WASTEWATER

The possibility of using biomathematical approach for predicting the effectiveness of biological treatment of multi-

component wastewaters, in case of the anomalous discharge of one of the priority pollutants.

Key words: biological treatment, synthetic surface-active substances, biomonitoring, non-linear regression



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ СУБСТРАТОВ ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕКАХ ПО ВИДОВОМУ СОСТАВУ **ДОННЫХ ВОДОРОСЛЕЙ**

Рассмотрена возможность оценки качества воды с учетом донных водорослей, заселявших искусственные субстраты вследствие своей миграционной активности. Сравнение состава флор с искусственных и естественных субстратов по индексу Съеренсена показало значительную степень сходства. Результаты оценки качества воды по сообществам с камней речного грунта и по сообществам с керамической плитки оказались аналогичными.

Введение

Обеспечение населения питьевой водой – одна из проблем, которая остается актуальной во все времена. Поскольку в поверхностных источниках водоснабжения (реки, водохранилища, озера) качество воды во многом определяется ходом биологических процессов, то поиск подходов к решению этой проблемы в значительной мере является задачей гидробиологической науки. В начале XX века была предложена первая система классификации вод, основанная на учете чувствительности отдельных гидробионтов к уровню органического загрязнения [1]. Такая классификация дает возможность биологической оценки качества воды по населяющим водоем животным и растениям. При оценке качества водной среды с учетом видового состава показательных (индикаторных) организмов устанавливается сапробность водоема, которая отражает степень насыщения воды разлагающимися органическими веществами. Сами гидробионты, определенным образом реагирующие на уровень органического загрязнения, называются сапробионтами (сапробами). В наиболее загрязненных водоемах обитают полисапро-

М.В. Астахов*,
кандидат
биологических наук,
научный сотрудник,
ФГБУН Биологический
почвенный институт
Дальневосточного
отделения
Российской
академии наук
(БПИ ДВО РАН)



бы, при меньшей степени загрязнения – α -мезосапробы и β -мезосапробы, в практически чистых водах главное значение приобретают олигосапробы [2]. Количественной мерой органического загрязнения водной среды является индекс сапробности [3]. При расчете этого индекса принимается во внимание частота встречаемости каждого показательного вида и его сапробное значение. По сути, индекс сапробности – это взвешенное среднее сапробности всех обнаруженных индикаторных видов, рассчитанное с учетом их обилия. Чем больше содержится в воде разлагающихся органических веществ, тем выше индекс сапробности. По этому индексу можно судить о пригодности воды для питьевых или хозяйственных целей, оценивать эффективность работы очистных сооружений.

* Адрес для корреспонденции: mvastakhov@mail.ru

Одной из самых перспективных групп, используемых при оценке качества воды на основе концепции сапробности, являются водоросли, которым принадлежит ключевая роль в индикации изменений водной среды вследствие увеличения концентрации биогенных элементов. Однако следует отметить, что для такой оценки требуется высокая квалификация специалиста-альголога, поскольку неточность в идентификации видов снижает достоверность получаемых результатов [4]. Кроме того, при отсутствии должного опыта возрастает вероятность ошибок дифференцирования живых и мёртвых клеток. Известную трудность представляет собой оценка качества воды по бентосным водорослям-индикаторам на участках, где сбор материала непосредственно с донных субстратов проблематичен в силу большой глубины водоема и физических характеристик грунта. Если оценка качества воды производится в проточных системах, таких как реки и каналы, эту трудность можно преодолеть, используя пробы дрейфующих донных водорослей. В некоторых странах мониторинг дрейфа водорослей при оценке качества воды уже используется [5].

Напомним, что дрейф реофильных донных организмов, то есть их перемещение вниз по течению – это естественный процесс, происходящий во всех проточных экосистемах мира [6, 7]. Дрейф фито- и зообентоса играет особую роль в поддержании целостности таких экосистем, обеспечивая связь между разобщенными в пространстве локальными сообществами. Донные одноклеточные водоросли, отделяющиеся от субстрата и переходящие в толщу воды, составляют значительную часть планктона потоков, поэтому некоторыми авторами рассматривалась гипотеза о бентическом происхождении

Ключевые слова:

качество воды,
органическое
загрязнение,
дрейф водорослей,
колонизационная
активность

фитопланктона малых рек [8, 9]. Бентосные водоросли являются, главным образом, дневными мигрантами [10-12], однако, отдельные представители дрейфуют преимущественно в темное время суток [13]. Сразу после восхода солнца может происходить массовый дрейф зооспор зеленых водорослей [11]. Закономерным следствием активного высвобождения одноклеточных донных водорослей в толщу потока является их колонизационная активность в отношении субстратов, расположенных ниже по течению [14, 15]. Эта закономерность дает возможность исследования дрейфа речного фитобентоса посредством изучения его колонизационной активности.

Цель настоящей работы – рассмотреть возможность оценки качества воды по пробам донных реофильных водорослей, заселяющих искусственные субстраты вследствие своей миграционной активности.

Материалы и методы исследования

Материал был собран автором на полугорном участке среднего течения р. Кедровая (Приморский край) 16–17 II, 15–16 V, 13–14 VIII и 11–12 XI 2007 г. Водосборный бассейн этой реки расположен в 20–30 км к западу от г. Владивосток, в пределах Восточно-Манчжурской горной системы. Протяженность реки – 18 км, а суммарная длина ее притоков – 46 км [16]. На участке наблюдений в составе грунта преобладала гравийно-галечная фракция; ширина потока в даты отбора проб не превышала 12 м, а глубина – 0,6 м. Учетные сутки («серии») разбивали на четыре 6-часовых периода экспозиции, во время которых на дно медиальной части потока укладывали керамическую



неглазурованную плитку площадью 231 см². По истечении 6 ч плитку вынимали из реки, а на ее место немедленно устанавливали новую. Таким образом, в течение суток искусственные субстраты заменялись 4 раза: 2 раза в дневной период и 2 раза в ночной, включая вечерние и утренние сумерки. Экспонированную плитку помещали в кювету (при атмосферных осадках кювету накрывали другой, большего размера) и переносили в помещение. Посредством жесткой капроновой щетки и небольшого количества фиксатора водоросли счищали в кювету. Полученную пробу сливали в чистый сухой флакон объемом 25 мл. Добавлением фиксатора объем пробы доводили до объема флакона и герметично закрывали. В качестве фиксатора использовали 4 %-й водный раствор формальдегида. Параллельно отбирали пробы фитобентоса с камней речного грунта; в этом случае объем фиксированной пробы составлял 100 мл. Площадь проекции камней, с которых были смыты водоросли, определяли весовым методом [17].

Идентификацию и количественный учет водорослей проводила альголог лаборатории пресноводных сообществ БПИ ДВО РАН Т.В. Никулина [18].

При выявлении общности видового состава водорослей на искусственных (плитка) и естественных (камни) субстратах автор использовал коэффициент Стьеренсена: $[k = 2c / (a + b)]$, где k – коэффициент общности видового состава, a – число видов на искусственном субстрате, b – число видов на естественном субстрате, c – число общих видов. В качестве пороговой величины коэффициента было принято значение «0,5».

Индекс сапробности (S), характеризующий уровень органического загрязнения водной среды, был рассчитан по формуле: $[S = \Sigma sh / \Sigma h]$, где s – сапробное значение вида-индикатора [4], h – частота встречаемости этого вида в пробе. Частоту встречаемости (h) оценивали по модифицированной шкале Вислоуха С.М. [19].

Результаты и их обсуждение

При более чем сорокалетней истории исследований альгофлоры р. Кедровая [20, 21] собранный материал позволил дополнить список водорослей этой реки десятью новыми видами [18]. В пробах с естественного грунта был установлен 61 вид (67 внутривидовых таксонов) водорослей из четырех отделов: синезеленые (*Cyanoprokaryota*), диатомовые (*Bacillariophyta*), зеленые (*Chlorophyta*) и криптофитовые (*Crypto-*

Таблица 1

Количество видов (внутривидовых таксонов), учтенных на естественных (камни) и искусственных (плитка) субстратах

Дата	Серия	Камни	Плитка
16–17 II	февраль, II	25(28)	29(33)
15–16 V	май, V	29(35)	25(30)
13–14 VIII	август, VIII	51(56)	33(36)
11–12 XI	ноябрь, XI	36(42)	28(33)

Таблица 2

Коэффициенты общности видового состава (k) между сообществами водорослей на естественных (камни) и искусственных (плитка) субстратах

		Плитка			
Камни	Серия	II	V	VIII	XI
	II	0,75			
	V		0,77		
	VIII			0,76	
	XI				0,85

phyta). Среди 45 (49) видов водорослей, собранных с керамической плитки, представителей последнего отдела обнаружено не было. Максимальное видовое богатство наблюдалось в августе: на камнях грунта было отмечено 51 (56), а в обрастаниях плитки – 33 (36) видов водорослей. В февральскую серию видовое разнообразие на искусственных субстратах оказалось выше, чем в фоновом сообществе (табл. 1).

Попарное сопоставление состава флоры естественных и искусственных субстратов каждой из серий, проведенное с использованием коэффициента Стьеренсена показало значительную ($k \geq 0,75$) степень сходства (табл. 2). Данный результат подтверждает возможность использования колонизационной активности водорослей для рекогносцировочной оценки их видового состава на дне. Наиболее однородной по видовому составу водорослей на камнях грунта и искусственных субстратах была ноябрьская серия ($k = 0,85$).

Однако, несмотря на значительное флористическое сходство, между фоновыми сообществами и сообществами колонистов могли наблюдаться различия в составе доминантов. Например, при проведении августовской серии на речном грунте преобладали диатомовые и зеленые водоросли, а на искусственных субстратах численность представителей этих отделов была низкой, и доминировали сине-зеленые [18]. Данное обстоятельство, возможно, связано с затяжными дождями,

наблюдавшимися в течение недели, предшествовавшей дате установки субстратов. Диатомовые водоросли активно размножаются и колонизируют субстраты только несколько первых дней после паводка, когда в воде достаточно высок уровень соединений азота и фосфора, смываемых с суши дождевыми потоками [11]. В условиях же длительного переувлажнения водосбора в реке вследствие «эффекта разбавления» могло произойти значимое снижение концентрации питательных веществ, поэтому конкурентоспособнее оказались сине-зеленые водоросли. Известно, что представители этого отдела в среде бедной питательными веществами получают преимущество благодаря способности многих из них к азотфиксации [11]. Почти полное отсутствие зеленых водорослей среди колонистов свободных субстратов при обилии в фоновом сообществе нитчатки *Ulothrix zonata*, возможно, объясняется сезонным переходом этого вида от размножения зооспорами к половому размножению [22].

Интересно, что при попарном сопоставлении списков фоновой флоры разных серий коэффициенты общности видового состава всегда оказывались ниже таковых, рассчитанных при аналогичном сравнении, проведенном для заселявших плитку иммигрантов (табл. 3). Самый низкий коэффициент ($k = 0,57$) был получен после сопоставления списков фоновой флоры февраля и августа, хотя видовое сходство сообществ, сформировавшихся на искусственных субстратах во время этих двух серий, было довольно высоким (табл. 3).

Большая флористическая однородность сообществ иммигрантов (табл. 3), при большем видовом богатстве на естественных субстратах (табл. 1), вероятно обусловлена неодинаковой колонизационной активностью отдельных таксонов. Возможно, некоторые водоросли вообще не участвуют в заселении новых субстратов на начальных этапах сукцессии. Например, в р. Кедровая участие в колонизации свежих

субстратов не принимали криптофитовые водоросли, которые достаточно часто встречались среди фоновых обрастаний в феврале, мае и ноябре [18]. Вполне вероятно, что при более продолжительных периодах экспозиции искусственных субстратов такие водоросли могут быть обнаружены и среди колонистов. Впрочем, следует отметить, что в списке показательных видов [4] криптофитовые водоросли отсутствуют. Важно подчеркнуть высокую интенсивность заселения субстратов именно на начальных этапах сукцессии. Всего за 6 ч экспозиции биомасса водорослей на новом субстрате могла достигать величины $0,3 \text{ г/м}^2$ [18], что сопоставимо с минимальными фоновыми значениями отмеченными для р. Кедровая ранее ($0,1-0,5 \text{ г/м}^2$) [23]. Такая способность к освоению свободных поверхностей ясно свидетельствует о значительном потенциале восстановления реофильных фитобентосных сообществ после катастрофических природных событий (например, мощных паводков). Кроме того, она дает основание для оценки качества воды по флоре, заселяющей искусственные субстраты при кратковременных (сутки и менее) экспозициях. Как для фоновых сообществ, так и для сообществ иммигрантов, максимальные коэффициенты общности видового состава оказались характерны для холодного периода года (табл. 3). Возможно, это обусловлено тем, что в теплый период, вследствие более высокой температуры среды, а значит и более высоких темпов развития, обновление видового состава происходит быстрее. Другое возможное объяснение сравнительно низких коэффициентов сходства между флорами майской и августовской серии – перестройка водорослевых сообществ под влиянием паводков в начале лета.

Возможность выявления приблизительного состава фитобентоса при изучении дрефта позволяет оценивать качество воды путем сопоставления флор искусственных субстратов с «эталонными» донными сообществами. Однако следует помнить, что в сапробиологическом анализе важную роль играет учет частоты встречаемости индикаторных видов, поскольку численность некоторых из них напрямую зависит от уровня органического загрязнения. Именно численность показывает то, в какой мере присутствие вида характеризует качество воды. Понятно, что сапробиологическое значение вида, массового на данном участке, отражает ситуацию с качеством воды лучше, нежели индикаторные возможности редких для участка видов. Последние могут оказаться случайными в данном биотопе, или уже находиться в угнетенном

Таблица 3

Коэффициенты общности видового состава (k) для сообществ водорослей на естественных (правый верхний угол таблицы) и искусственных (левый нижний угол таблицы) субстратах

Серия	II	V	VIII	XI
II		0,70	0,57	0,78
V	0,79		0,62	0,75
VIII	0,75	0,64		0,71
XI	0,85	0,79	0,78	

Таблица 4

Индексы сапробности (S), рассчитанные по сообществам водорослей на естественных (камни) и искусственных (плитка) субстратах

Серия	Индекс сапробности	
	Камни	Плитка
II	1,25	1,29
V	1,15	1,22
VIII	1,17	1,08
XI	1,02	1,38

состоянии вследствие текущего изменения уровня загрязнения. Поэтому в практических целях оценку качества воды следует проводить, принимая во внимание только те показательные виды, которые встречаются в пробе достаточно часто.

В данной работе при определении индексов сапробности в расчет брались только виды, частота встречаемости которых хотя бы в одной пробе составляла не менее 4 баллов по модифицированной шкале Вислоуха С.М. [19]. Согласно проведенным расчетам в разные сезоны года значения индекса колебались от 1,02 до 1,25 (фоновые сообщества) и от 1,08 до 1,38 (сообщества искусственных субстратов) (табл. 4). Эти значения соответствуют олигосапробной зоне самоочищения ($S = 0,5-1,5$) и II классу чистоты воды. Таким образом, результаты оценки качества воды по сообществам с камней речного грунта и по сообществам с керамической плитки оказались аналогичными.

Заключение

Проведенное исследование показало перспективность дальнейшего изучения колонизационной активности донных водорослей с целью оценки качества водной среды в проточных экосистемах. Подтверждена возможность использования колонизационной активности фитобентоса для рекогносцировочной оценки состава донной флоры. При таком подходе к оценке качества воды, возможно, следует учитывать сезонные особенности колонизационной эффективности показательных видов, изменяя продолжительность экспозиции соответствующим образом. Очевидно, что в периоды низкой колонизационной активности следует использовать более длительные периоды экспозиции. Достоинством оценки качества воды по водорослям, поселившимся за время экспозиции на искусственном суб-

страте, является меньшая вероятность ошибочного заключения из-за учёта угнетенных (ввиду изменившихся условий) или уже погибших клеток. Иначе говоря, если в фоновом сообществе могут быть собраны водоросли, которые после загрязнения погибли или находятся в угнетенном состоянии, то на искусственном субстрате, установленном в неблагоприятной среде, такие виды не поселятся. Выявленное несходство в составе доминантов на искусственных и естественных субстратах может говорить о том, что сообщества последних не всегда верно отражают текущее изменение уровня содержания биогенных соединений. В то же время можно полагать, что состав и количественное развитие колонистов новых субстратов при кратковременных экспозициях более адекватно отражают уровень текущего загрязнения.

Литература

1. Kolkwitz R. Grundsätze für die biologische Beurteilung des Wassers nach seiner Flora und Fauna / R. Kolkwitz, M. Marsson // Mitteilungen der königlichen Prüfanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung., 1902. Bd. 1. P. 33-72.
2. Яшнов В.А. Практикум по гидробиологии. М: Высшая школа, 1969. 428 с.
3. Pantle K. Die biologische Überwachung der Gewässer und die Darstellung der Ergebnisse / K. Pantle, H. Buck // Gas- und Wasserfach., 1955. Bd. 96. P. 604-620.
4. Баринаева С.С. Атлас водорослей-индикаторов сапробности / С.С. Баринаева, Л.А. Медведева. Владивосток: Дальнаука, 1996. 364 с.
5. Rolland T. Methodical approach to distribution of epilithic and drifting algae communities in French subalpine river: Inferences on water quality assessment / T. Rolland, S. Fayolle, A. Cazaubon, S. Pagnetti // Aquat. sci., 1997. V. 59. P. 57-73.
6. Müller K. Stream drift as a chronological phenomenon in running water ecosystems // Annu. Rev. Ecol. Syst., 1974. № 5. P. 309-323.
7. Богатов В.В. Экология речных сообществ российского Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 1994. 218 с.
8. Blum J.L. Evidence for diurnal pulse in stream phytoplankton // Science, 1954. V. 119. P. 732-734.
9. Roeder D.R. Relationships between phytoplankton and periphyton communities in a central Iowa stream // Hydrobiologia, 1977. V. 56, № 2. P. 145-151.
10. Round F.E. The ecology of algae. Cambridge: CUP, 1984. 664 p.

11. Peterson C.G. Mechanisms of lotic microalgal colonization following space-clearing disturbances acting at different spatial scales // *Oikos*, 1996. V. 77. P. 417-435.
12. Gari E.N. Spatial and temporal variations of *Cocconeis placentula* var. *euglypta* (Ehrenb.) 1854 Grunow, 1884 in drift and periphyton / E.N. Gari, M.C. Corigliano // *Ecology*, 2007. V. 67, № 4. P. 587-595.
13. Müller-Haeckel A. Different patterns of synchronization in diurnal and nocturnal drifting algae in the subarctic summer // *Aquilo. Ser. Zool.*, 1973. V. 14. P. 19-22.
14. Müller-Haeckel A. Messung der tagesperiodischen Neocolonisation von Algenzellen in Fließgewässern // *Oikos suppl.*, 1970. V. 13. P. 14-20.
15. Müller-Haeckel A. Migrationsperiodik einzelliger Algen in Fließgewässern // *Växtecol. Stud.*, 1976. Bd. 10. S. 1-36.
16. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т.18. Вып. 2. Л.: Гидрометеиздат, 1964. 84 с.
17. Жадин В.И. Фауна рек и водохранилищ // Тр. ЗИН АН СССР. 1940. Т. V. Вып. 3-4. 992 с.
18. Никулина Т.В. Заселение искусственных субстратов водорослями перифитона в реке Кедровой (Приморский Край) / Т.В. Никулина, В.В. Богатов, М.В. Астахов // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. Вып. 4. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 46-55.
19. Кордэ Н.В. Методика биологического изучения донных отложений озер (полевая работа и биологический анализ) // Жизнь пресных вод СССР. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1956. Т. 4, ч. 1. С. 383-413.
20. Кухаренко Л.А. К альгофлоре заповедника «Кедровая Падь» // Сообщ. ДВФ СО АН СССР. 1964. Вып. 23. С. 47-49.
21. Медведева Л.А. Водоросли перифитона некоторых водотоков Южного Приморья // Растительный и животный мир заповедника «Кедровая падь» / Под ред. Е.А. Макаренко. Владивосток: Дальнаука, 2006. С. 32-46.
22. Виноградова К.Л. Класс улотриксые // Жизнь растений. Т. 3. Водоросли. Лишайники. М.: Просвещение, 1977. С. 281-297.
23. Медведева Л.А. Некоторые данные о динамике численности и биомассы эпиэптонных водорослей реки Кедровая // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. Владивосток: Дальнаука, 2001. Вып. 1. С. 31-37.



M.V.Astakhov

ARTIFICIAL SUBSTRATES APPLICATION FOR WATER QUALITY ASSESSMENT BY SPECIES COMPOSITION OF BENTHIC ALGAE

An ability to assess water quality taking into consideration benthic algae, which colonized artificial substrates due to their migratory activity, is discussed in the present paper. Comparison of flora

composition from artificial and natural substrates using the Sørensen index revealed considerable degree of similarity. The results of water quality assessment accounting communities from river bed stones

and communities from ceramic piles turned out to be analogous.

Key words: water quality, organic pollution, algae drift, colonization activity



ОСВЕТЛЕНИЕ ШЛАМОВЫХ ВОД И СГУЩЕНИЕ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ с применением ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Проверено влияние нескольких анионных флокулянтов на степень осветления шламовых вод при сгущении хвостов флотации угольных шламов двух углеобогажительных фабрик. Предложен полимерный флокулянт, который является эффективным при отстаивании шламов как механической, так и колонной флотации.

Введение

Широкое применение обогащения тонких угольных шламов флотацией способствовало практически повсеместному внедрению на углеобогажительных фабриках (УОФ) замкнутого водно-шламового цикла водоснабжения с флокуляцией отходов флотации [1-3]. Обычно тонкодисперсные угольные шламы в виде суспензии с содержанием твёрдой фазы 30-60 г/л поступают на осветление в радиальные сгустители. Осветлённую шламовую воду (слив сгустителей) направляют в бак оборотной воды и далее – в оборотный технологический цикл фабрики. Сгущённые отходы флотации поступают в виде пульпы с содержанием 60-600 г/л на дальнейшее обезвоживание, которое могут осуществлять на дисковых вакуум-фильтрах, ленточных пресс-фильтрах или камерных фильтр-прессах. Иногда шлам подают в конические сгустители для его дополнительного уплотнения (сгущения) перед фильтрованием. На некоторых УОФ сгущённые отходы флотации после радиального сгустителя сбрасывают в шламонакопитель.

Для повышения скорости отстаивания частиц тонких шламов и практически полного их удаления из осветлённой воды, направляемой в оборотный цикл, в суспензию, поступающую в радиальный отстойник, добавляют реагенты: чаще всего синтетические полимеры. При этом, как правило, применяют флокулянты с зарядом от нейтрального

Д.Н. Еремеев*,
кандидат технических наук, технический специалист по реагентам и технологиям для водоподготовки и обработки сточных вод, Международная группа консультантов по воде / International Water Consultants Group



до средне анионного [4-6] или же их комбинацию с катионным коагулянтом. Подбор оптимальной реагентной программы обработки – это наиболее простой и быстрый способ интенсификации процесса и повышения его экономической эффективности за счёт снижения расходов, которые следует оценивать по стоимости обработки 1 м³ суспензии (воды) или 1 т твёрдой фазы (шлама), поступающих на осветление в радиальный сгуститель.

Целью данной работы являлась проверка в лабораторных условиях влияния различных синтетических полимеров на эффективность осветления шламовых вод и сгущения отходов флотации в условиях радиальных сгустителей на УОФ, обогащающих коксующиеся угли Донецкого угольного бассейна, и выбор оптимальной программы реагентной обработки.

* Адрес для корреспонденции: deremeev-iwcg@yandex.ru

Таблица 1

Основные характеристики пульпы отходов флотации угольных шламов

Условное название УОФ	Тип флотации	Взвешенные вещества, г/л	Электропроводимость, мкСм/см	pH
А	колонная	22	17300	8,3
Б	механическая	44	6700	7,6

Материалы и методы исследования

Процедура тестирования была основана на стандартных методиках по подбору реагентов для осветления и отстаивания [7-12]. Лабораторное тестирование проводили на установке «FP4 Portable Flocculator» фирмы «VELP Scientifica» с четырьмя лопастными мешалками с регулируемой скоростью вращения. В 4 стакана наливали заданное количество пульпы тонкодисперсных угольных шламов (500 мл) и включали перемешивание с максимальной скоростью (200 об/мин). После гомогенизации (в течение 2-3 мин) в стаканы добавляли заданное количество флокулянта и в течение 30 с перемешивали при максимальной скорости. Затем снижали скорость вращения лопастных мешалок (до 40 об/мин) и перемешивали в течение 1 мин. По окончании перемешивания стаканы выдерживали в покое для осветления шламовой воды. Продолжительность осветления составляла 10 мин. После отстаивания при помощи шприца с определённого уровня отбирали 20 мл осветлённой воды для определения её качества. Содержание взвешенных веществ (мг/л) и мутность (в единицах FAU)¹ измеряли на спектрофотометре «DR/890 Colorimeter» фирмы «HACH» [13].

В качестве исходной суспензии использовали пульпу отходов флотации двух УОФ (табл. 1).

В лабораторных условиях тестировали порошкообразные флокулянты MF-156, PF-1011, АТЕ-1404, АТЕ-1466 и АТЕ-1470, являющиеся синтетическими анионными полимерами и различающиеся молекулярной массой и зарядом. Рабочие растворы всех флокулянтов готовили в одну стадию. Для разбавления (приготовления) реагентов применяли дистиллированную воду. Рабочая концентрация флокулянтов составляла 0,1%.

¹ FAU (Formazin Attenuation Units) – единица измерения мутности. 1 FAU = 1 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) формазина.

Результаты и их обсуждение

УОФ «А» (колонная флотация)

В настоящее время на фабрике применяют анионный полимер MF-156, дозировка которого составляет 1,0 г/м³ суспензии, поступающей в радиальные сгустители. На первом этапе лабораторного тестирования проводили выбор наиболее эффективного флокулянта. С точки зрения формирования флоккул и скорости отстаивания все флокулянты показали одинаковый результат. Наилучшие результаты по качеству осветлённой шламовой воды были получены при добавлении флокулянта АТЕ-1466 (рис. 1).

На втором этапе проверена возможность снижения дозировки флокулянта АТЕ-1466 по сравнению с реагентом MF-156 без потери качества осветлённой шламовой воды. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как видно из полученных данных, при ступенчатом отстаивании отходов флотации и других шламо-

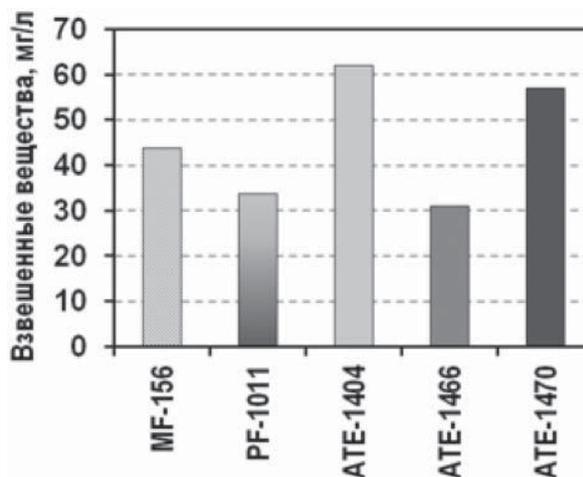


Рис. 1. Содержание взвешенных веществ в осветлённой шламовой воде через 10 мин отстаивания при добавлении различных флокулянтов (дозировка 1 г/м³ суспензии).

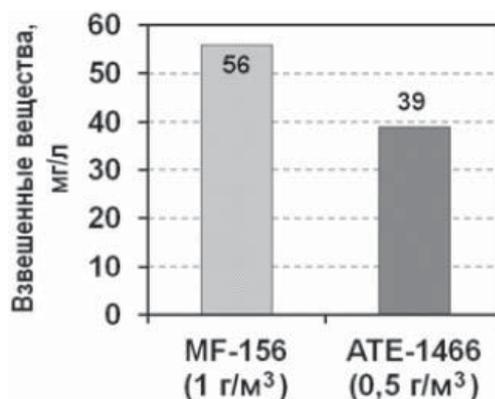


Рис. 2. Содержание взвешенных веществ в осветлённой шламовой воде через 10 мин отстаивания при добавлении флокулянтов MF-156 и АТЕ-1466.

вых вод класса – 0,2 мм в радиальных сгустителях УОФ «А» применение анионного флокулянта АТЕ-1466 является весьма эффективным. При его дозировке 0,5 г/м³ пульпы питания радиальных сгустителей содержание взвешенных веществ в осветлённой воде и мутность слива снизились на 30% по сравнению с результатом, полученным при добавлении полимера MF-156 в количестве 1,0 г/м³. Другими словами, применение порошкообразного анионного флокулянта АТЕ-1466 даёт возможность сократить общий расход добавляемого реагента без ухудшения качества осветлённой воды по содержанию в ней взвешенных веществ. Это, в свою очередь, позволяет снизить стоимость обработки 1 м³ суспензии, поступающей в радиальные сгустители для осветления оборотной шламовой воды и сгущения тонкодисперсных угольных шламов.

Порошкообразный анионный флокулянт АТЕ-1466 может быть рекомендован для промышленных испытаний при осветлении шламовых вод и сгущении тонкодисперсных угольных шламов в радиальных сгустителях на УОФ с колонной флотацией.

УОФ «Б» (механическая флотация)

В настоящее время для повышения скорости отстаивания шламов флотации и снижения содержания взвешенных частиц в осветлённой шламовой воде на фабрике применяют комбинацию реагентов: порошкообразный анионный флокулянт MF-156 (25-30 г/т шлама) и катионный коагулянт LT-31 (20-40 г/т шлама). На первом этапе лабораторного тестирования проводили выбор наиболее эффективного флокулянта. Как и в случае с УОФ «А», все полимерные флокулянты показали одинаковый результат по скорости отстаивания и формирования, а также размера флокул. Однако минимальное содержание взвешенных веществ в осветлённой

Таблица 2

Результаты осветления шламовой воды и сгущения тонкодисперсных угольных шламов при добавлении различных реагентов

Анионный флокулянт	MF-156	АТЕ-1466	АТЕ-1466
Дозировка, г/м ³ суспензии	1,2	0,8	1,2
Дозировка, г/т шлама	27,3	18,2	27,3
Катионный коагулянт	LT-31	–	–
Дозировка, г/м ³ суспензии	0,8	–	–
Дозировка, г/т шлама	18,2	–	–
Взвешенные вещества в осветлённой шламовой воде через 10 мин отстаивания, мг/л	41	41	37



ной шламовой воде вновь было получено при добавлении флокулянта АТЕ-1466.

После того, как был выбран лучший из синтетических полимеров, его работу сравнили с существующей реагентной обработкой, которая, как было указано выше, представляет собой комбинацию двух органических полимеров: анионного флокулянта и катионного коагулянта. В табл. 2 приведены результаты, полученные в ходе второго этапа лабораторного тестирования. Из представленных данных видно, что применение флокулянта АТЕ-1466 позволяет значительно сократить общий расход реагентов без ухудшения качества осветлённой шламовой воды по содержанию в ней взвешенных веществ. Порошкообразный анионный флокулянт АТЕ-1466 может быть рекомендован для промышленных испытаний при осветлении шламовых вод и сгущении отходов угольной флотации в радиальных сгустителях на УОФ с механической флотацией.

Заключение

В лабораторных условиях было проведено тестирование порошкообразных анионных флокулянтов, различающихся молекулярной массой и зарядом, с целью выбора оптимальной программы обработки тонкодисперсных угольных шламов при осветлении оборотной воды в радиальных сгустителях. Флокулянт АТЕ-1466 позволяет интенсифицировать процесс разделения жидкой и твёрдой фаз без ухудшения качества осветлённой шламовой воды, а также повысить его экономическую эффективность за счёт снижения расходов. Предложенный анионный полимер может быть рекомендован для промышленных испытаний на УОФ как с механической, так и с колонной флотацией.

Литература

1. Фоменко Т.Г. Флокуляция шламов / Т.Г. Фоменко, И.С. Благоев, А.М. Коткин. М.: Госгортехиздат, 1962. 112 с.
2. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. М.: Недра, 1983. 288 с.
3. Фридман С.Э. Обезвоживание продуктов обогащения / С.Э. Фридман, О.К. Щербатов, А.М. Комлев. М.: Недра, 1988. 240 с.
4. Richardson P. F. Industrial Coagulants and Flocculants / P.F. Richardson, J.C. Lawrence // Reagents in Mineral Technology. Surfactant Science Series. / Edits by P. Somasundaran, V.M. Moudgil. New York and Basel: Marcel Dekker Inc. 1988. V. 27. P. 519-558.
5. Еремеев Д.Н. Факторы, влияющие на отстаивание (сгущение) частиц твердой фазы // Металлургия легких и тугоплавких металлов. Материалы Межд. научно-техн. конф., 2008. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. С. 41-53.
6. Еремеев Д.Н. Сгущение хвостов флотации угля и осветление оборотной воды с применением флокулянтов компании «Налко» / Д.Н. Еремеев, С.В. Груздев, Ю.В. Коновалова, Д.В. Крупенников // Вестник Алматинского института энергетики и связи. 2008. № 2. С. 18-22.

Ключевые слова:

флокулянт,
осветление
шламовых вод,
сгущение отходов,
пульпа отходов
флотации угля

7. ASTM D2035-80. Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water. Editorial correction, March 1989. P. 665-668.
8. Test Procedure: Waste Water Jar Test. Form 647. Nalco, 2004. 2 p.
9. Laboratory Tests with Praestol Flocculants. Ashland Deutschland GmbH, 2006. 24 p.
10. Coagulation – Flocculation. SNF Floerger, 2003. 20 p.
11. ГОСТ Р 51642-2000. Коагулянты для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Общие требования и методы определения эффективности. М.: Изд-во стандартов, 2000. 15 с.
12. Аксенов В.И. Водное хозяйство промышленных предприятий. Справочное издание. Книга 6. Флокулянты / В.И. Аксенов, Л.В. Гандурина, А.С. Керин, В.А. Никулин, И.И. Ничкова, М.Г. Ладыгичев / Под ред. В.И. Аксенова. М.: Теплотехник, 2010. 256 с.
13. DR/890 Colorimeter. Procedures Manual. HACH Company, 2009. 614 p.



D.N. Yeremeyev

SLIME WATERS CLARIFICATION AND FLOTATION THICKENING OF WASTE COAL SLURRIES BY POLYMERIC FLOCCULANTS

The influence of different anionic flocculants on water clarification and coal refuse slurries thickening has been discussed. The most

effective polymeric flocculant is available for both mechanical (conventional) and column flotation coal refuse slurries.

Key words: water clarification, refuse thickening, coal refuse slurry



ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПОВЕРХНОСТНОЙ, ГРУНТОВОЙ И ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Показана возможность идентификации 137 стойких органических загрязнителей (пестицидов различных классов, полициклических ароматических углеводов и полихлорированных бифенилов) в поверхностной, грунтовой и питьевой воде методом газовой хроматографии / времяпролетной масс-спектрометрии с пределом обнаружения индивидуальных компонентов 0,1-0,5 мкг/л. Для концентрирования указанных веществ использована твердофазная экстракция на полимерном сорбенте Oasis® HLB[poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone)] 60 мг, 3 cc.

Введение

Необходимым этапом оценки качества воды является идентификация остаточных количеств пестицидов, а также таких загрязнителей, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ). Для определения хлорсодержащих пестицидов используют газовую хроматографию с капиллярными колонками и электронозахватным детектором [1], азот- и фосфорсодержащих пестицидов – азотфосфорный детектор или метод ВЭЖХ с диодно-матричным детектором в УФ-области [2], ПАУ – ВЭЖХ с флуориметрическим детектором [3]. Специфичность этих методов часто недостаточна, чтобы отличить пестициды, ПАУ и ПХБ от многих соединений иной природы, которые могут экстрагироваться вместе с ними и давать сигнал детектора, поэтому часто используют регистрацию сигнала на нескольких детекторах с различной селективностью [4]. Однако наибольшие возможности для подтверждения наличия в сложных смесях данных соединений и иден-

В.Г. Амелин,
доктор химических наук, профессор кафедры химии, Владимирский государственный университет

Т.Б. Никешина*,
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории химического анализа, Федеральный центр охраны здоровья животных

тификации неизвестных соединений разной природы обеспечивает хромато-масс-спектрометрия. Достоинством этого метода является многоканальность детектирования: по полному ионному току (ПИТ) и по масс-спектру. Хроматограммы по ПИТ могут содержать пики, соответствующие неразделенным компонентам, однако они могут быть разрешены с помощью селективных масс-хроматограмм [5-10].

Цель настоящей работы - изучение возможности идентификации пестицидов различной природы, ПАУ и ПХБ в воде методом газовой хроматографии с использованием времяпролетного масс-спектрометрического детектора.

Материалы и методы исследования

Аппаратура. В работе использовали газовый хроматограф «Agilent 6890N» с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором «GCT Premier» («Waters», США). Для разделения компонентов смеси использовали капиллярную колонку Optima-5-Accent (30 m × 0,25 mm, 0,25 μm, Macherey-Nagel). Температуру термостата колонки в ходе анализа повышали с 40 до 310 °С со скоростью 15 °С/мин. Температура инжектора – 240 °С. Время анализа 30 мин. Скорость потока газ-носителя (гелия) 1 мл/мин. В хроматограф вводили 1 мкл пробы без деления потока с использованием автоматического дозатора «CTC CombiPal autosampler» (Waters, США). Масс-спектры регистрировали при

* Адрес для корреспонденции: nikeshina@arriah.ru

ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ, скорость сканирования 0,09 с, диапазон сканирования 40 - 400 m/z, погрешность определения 0,65 mDa. Обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения Waters MassLynx™, ChromaLynx™ и базы данных масс-спектров. **Реактивы.** Использовали стандартные образцы полихлорированных бифенилов, смесь ПАУ в гексане (PM-613A) «LGC Promochem's», смесь пестицидов в гексане (SRM-2261) «National Institute of Standards and Technology» и индивидуальные стандартные образцы компонентов различных производителей (табл. 1). Исходные стандартные растворы с концентрацией 1 мг/л готовили в гексане и хранили при 4 °С. Рабочие растворы 0,1-0,5 мг/л готовили разбавлением исходных гексаном в день использования.

Пробоподготовка. Отбирали 200-500 мл воды и подводили pH до 4,0 с помощью 1 М раствора HCl, фильтровали и пропускали через картридж Oasis HLB 60 mg, который предварительно кондиционировали 6 мл дихлорметана, 6 мл ацетонитрила и 6 мл воды. Затем картридж промывали 1 мл воды и осушали воздухом, нагнетаемым вакуумом, в течение 20 мин. Элюирование адсорбируемых веществ проводили дважды по 2,5 мл дихлорметана. Растворитель испаряли

А.В. Третьяков,
кандидат химических наук, заведующий лабораторией химического анализа, Федеральный центр охраны здоровья животных

под струей азота до 0,5 мл и использовали для ввода в хроматограф [7].

Результаты и их обсуждение

В качестве примера на *рис. 1* представлены хроматограммы по полному ионному току для смеси из 50 компонентов. В *табл. 1* приведены, определенные экспериментально по стандартным смесям, времена удерживания и массы характеристических ионов для идентификации каждого из соединений.

Отношение m/z определяли из масс-спектров для индивидуальных веществ и с использованием библиотечных данных. Использование программного обеспечения ChromaLynx™ позволило идентифицировать соединения в режиме селективной ионной регистрации для неразрешенных хроматографических пиков. На *рис. 2* приведены масс-спектры для пирена, α -хлордана, α -эндосульфана и транс-нонахлора, которые на хроматограмме по полному ионному току выходят одним пиком (15,58 мин).

Рис 1. Хроматограммы смеси из 50 ингредиентов по полному ионному току при времени выхода с 7,8 до 18 мин (а) и с 18 до 23 мин (б).

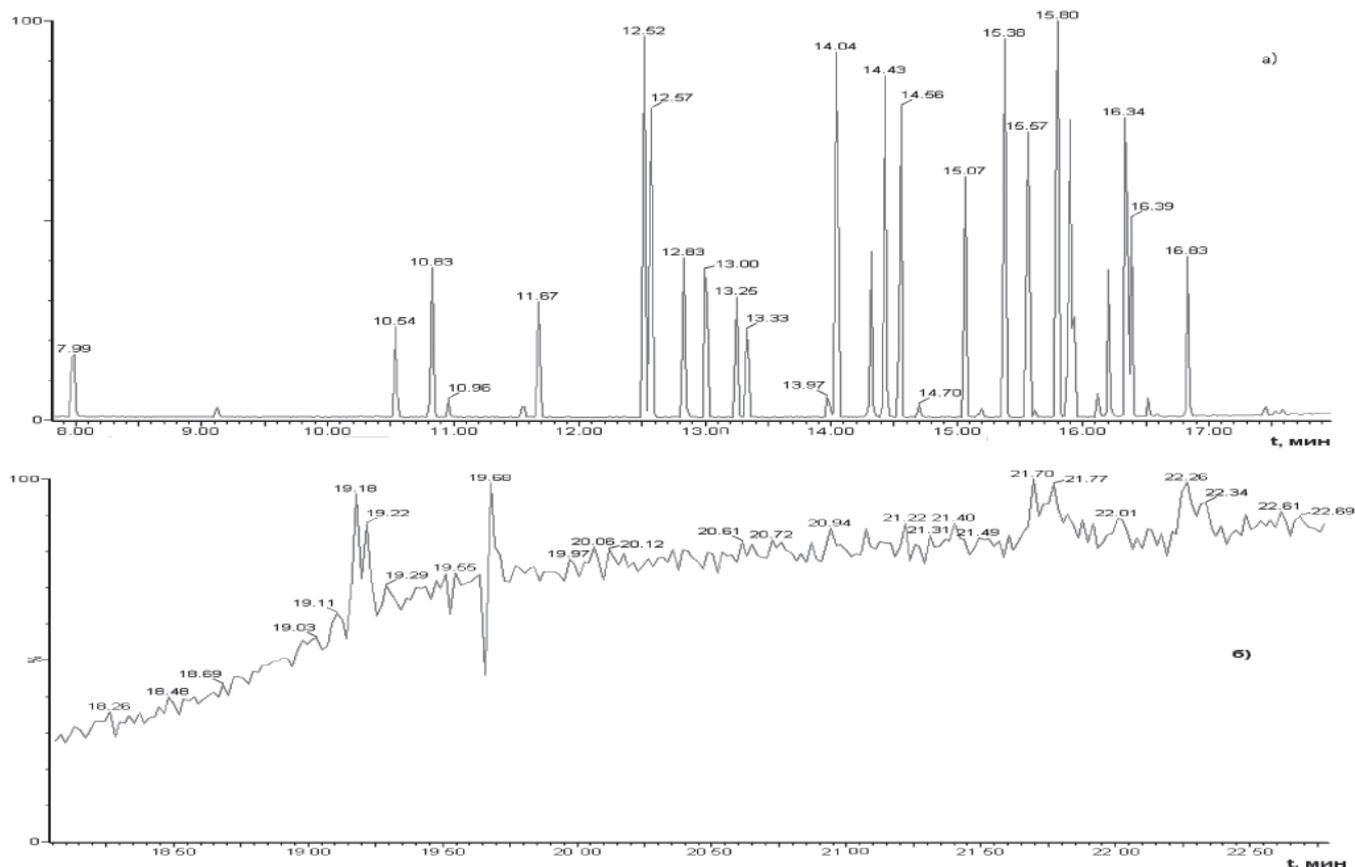


Таблица 1

Токсичные загрязнители воды, идентифицируемые методом газовой хромато-масс-спектрометрии (времяпролетный масс-детектор)

№	Загрязнитель	t_R , мин	Характеристические ионы, m/z			Класс соединения
			Ион	Ион 1	Ион 2	
1	Нафталин	7,97	128,0884	127,0934	102,0723	ПАУ
2	Хлорогалурон	8,45	132,0450	167,0285	104,0443	Фенилмочевины
3	Дихлорфос	8,46	109,0097	78,9902	184,9803	ФОП
4	Карбофуран-фенол	9,02	149,0646	121,0625	164,0925	Карбамат
5	Метрибузин	9,97	198,3448	141,2064	-	Симм-триазин
6	Аценафталин	10,54	152,0955	151,0936	150,0898	ПАУ
7	Аценафтен	10,83	153,1007	154,1144	152,1006	ПАУ
8	Карбарил-1	10,98	144,1121	115,1003	116,1106	Карбамат
9	Нифос	11,33	206,9743	178,9432	235,0207	ФОП
10	Флуорен	1,68	166,1129	165,1089	163,1046	ПАУ
11	Пропахлор	11,75	176,1041	120,0880	77,0357	ХОП
12	ДНОК	11,85	168,0329	198,0391	121,0347	2,6-Динитро-о-крезол
13	2,4-Д метиловый эфир	11,96	199,0083	233,9940	-	Эфир арилоксиалкил-карбоновой кислоты
14	Дикамба	12,06	173,9618	174,9758	201,9778	Производные бензойной кислоты
15	Трифлуралин	12,13	264,0233	306,0901	206,0219	Динитроанилины
16	2,4-Д этиловый эфир	12,48	146,9721	110,9883	184,9974	Эфир арилоксиалкилкарбоновой кислоты
17	А-ГХЦГ	12,54	219,0008	181,0019	217,0004	ХОП
18	Гексахлорбензол	12,59	283,9652	285,9621	-	ХОП
19	2,4-Д изопропиловый эфир	12,66	43,0663	174,9870	184,9880	Эфир арилоксиалкилкарбоновой кислоты
20	Диметоат	12,73	87,0219	93,0190	229,0274	ФОП
21	Карбофуран	12,76	164,0979	149,0656	131,0540	Карбамат
22	Симазин	12,78	201,1608	186,1333	173,1044	Симм-триазин
23	Атразин	12,83	200,1507	215,1936	-	Симм-триазин
24	Пропазин	12,87	172,0311	214,0950	104,0058	Симм-триазин
25	β -ГХЦГ	12,87	219,0008	181,0019	217,0004	ХОП
26	Кломазон	12,90	125,0126	204,1059	205,1080	Изоксизолидинон
27	Диметиприн	12,91	54,0474	39,0206	118,0128	Пестициды
28	Пентахлорнитробензол	12,97	236,8505	264,8417	238,8429	ХОП
29	γ -ГХЦГ	13,03	219,0008	181,0019	217,0004	ХОП
30	Тербутилазин	13,04	214,0950	173,0504	138,0751	Триазин
31	Диазинон	13,11	179,1226	137,0807	304,1336	ФОП
32	2,4-Д пропиловый эфир	13,15	184,3803	43,0553	174,9815	Эфир арилоксиалкилкарбоновой кислоты
33	Хлорогаланил	13,25	265,8941	263,9006	367,8882	Пестициды
34	Фенантрен	13,26	178,1130	176,1145	152,1058	ПАУ
35	Антрацен	13,33	178,1130	176,1145	179,1389	ПАУ
36	2,4-Д изобутиловый эфир	13,55	57,0705	319,9891	184,9817	Эфир арилоксиалкилкарбоновой кислоты
37	Винклозалин	13,53	178,0354	212,0011	123,3802	Динитроанилины
38	Десметрин	13,71	213,1053	171,0464	82,0329	Симм-триазин
39	Диметенамид	13,74	154,0939	230,0828	203,0580	Амиды
40	Метрибузин	13,81	198,0776	198,1100	82,0670	Симм-триазин

Таблица 1 (продолжение)

Токсичные загрязнители воды, идентифицируемые методом газовой хромато-масс-спектрометрии (времяпролетный масс-детектор)

№	Загрязнитель	t _R , мин	Характеристические ионы, m/z			Класс соединения
			Ион	Ион 1	Ион 2	
41	2,4-Д бутиловый эфир	13,85	184,9917	57,0708	41,0400	Эфир арилоксиалкилкарбонической кислоты
42	Металаксил	13,99	160,1033	130,0763	206,1305	Произв. аланина
43	Карбарил-2	13,99	144,1121	115,1003	116,1106	Карбамат
44	Прометрин	14,06	184,0672	241,1498	58,0872	Симм-триазин
45	Гептахлор	14,08	271,9655	100,0605	273,9663	ХОП
46	Тербутрин	14,20	185,0773	170,0557	223,1266	Симм-триазин
47	Пиримифос метил	14,20	233,0058	276,0785	290,0952	ФОП
48	Этофумесат	14,27	161,0546	207,1190	105,0709	Бензофуран
49	Линурон	14,32	61,0768	248,1121	160,0276	Фенилмочевины
50	Малатион	14,32	125,0305	173,1467	93,0428	ФОП
51	Дихлорфлуанид	14,34	123,0087	167,0524	223,9463	Сульфинамиды
52	1,1'-бифенил-2,2',3,5'-тетрахлор	14,37	254,9558	256,9489	220,0026	ПХБ
53	Хлорпирифос	14,43	199,0011	314,0948	288,0379	ФОП
54	Триадимефон	14,52	57,0724	208,0978	181,0247	ФОП
55	1,1'-бифенил-2,2',3,6'-тетрахлор	14,58	256,9489	219,9839	254,9424	ПХБ
56	Альдрин	14,58	262,9194	260,9236	264,9160	ХОП
57	Хлоротал-диметил	14,61	300,9090	272,8886	331,9167	Пестициды
58	Бентазон	14,70	198,0959	119,0853	161,1283	Тиадиазин
59	1,1'-бифенил-2,3,4',6'-тетрахлор	14,76	221,9918	199,0442	-	ПХБ
60	Пендиметалин	14,90	252,1172	162,0730	208,0686	Фениламины
61	Метазахлор	14,94	81,0517	133,0978	209,0613	Фениламины
62	Пенконазол	15,01	159,0061	248,1495	161,0064	Триазол
63	Динобутон (изофен)	15,04	211,0350	163,0164	205,0498	ФОП
64	1,1'-бифенил-2,3',5,5'-тетрахлор	15,07	219,9795	221,9793	-	ПХБ
65	Гептахлорэпоксид	15,07	353,0176	355,0221	351,0188	ХОП
66	1,1'-бифенил-2,3,4,4'-тетрахлор	15,14	291,9391	289,9365	-	ПХБ
67	Процимидон	15,15	96,0569	255,0228	285,0151	Имид дикарбоновой кислоты
68	Триадименол	15,18	112,0988	168,1254	128,0083	Триазол
69	Каптан	15,22	79,0552	149,0438	262,9597	Фталимид
70	1,1'-бифенил-2,2',3,3',6'-пентахлор	15,25	290,9086	255,9547	-	ПХБ
71	γ-Хлордан	15,38	372,9163	374,9684	-	ХОП
72	Флуорантен	15,20	202,1322	200,1215	203,1413	ПАУ
73	1,1'-бифенил-2,2',3,3',5'-пентахлор	15,39	219,9902	290,8801	-	ПХБ
74	2,4-ДДЕ	15,40	246,0907	248,0885	-	ХОП
75	1,1'-бифенил-2,2',3,3',4'-пентахлор	15,46	255,9547	225,9588	290,9015	ПХБ
76	1,1'-бифенил-2,2',3,5',6'-пентахлор	15,53	255,9413	255,9682	325,8919	ПХБ

Таблица 1 (продолжение)

Токсичные загрязнители воды, идентифицируемые методом газовой хромато-масс-спектрометрии (времяпролетный масс-детектор)

№	Загрязнитель	t _R , мин	Характеристические ионы, m/z			Класс соединения
			Ион	Ион 1	Ион 2	
77	Пирен	15,57	202,1322	202,1501	200,1275	ПАУ
78	α-Хлордан	15,57	372,9163	374,9684	-	ХОП
79	α-Эндосульфат	15,58	240,9921	236,9266	238,8498	ХОП
80	Trans-Нонахлор	15,58	236,9459	243,0083	-	Пестициды
81	Имазалил	15,67	172,9512	174,9428	158,9643	Имидазолы
82	1,1'-бифенил-2,2',4,5,6'-пентахлор	15,74	253,9387	255,9815	290,9086	ПХБ
83	Оксадазона	15,78	258,0325	174,9538	-	Пестициды
84	Оксифлуорфен	15,81	252,0323	280,0176	318,0418	Дифениловые эфиры
85	1,1'-бифенил-2,2',3,5,5'-пентахлор	15,81	290,9301	288,9160	253,9454	ПХБ
86	4,4-ДДЕ	15,83	246,0907	248,0885	-	ХОП
87	Бупрофезин	15,88	105,0524	106,0565	83,0543	Тиadiaзин
88	2,4-Д этилгексилловый эфир	15,88	219,9653	221,9669	57,0705	Эфир арилоксиалкилкарбонической кислоты
89	2,4-ДДД	15,90	235,1088	237,0374	-	ХОП
90	1,1'-бифенил-2,2',3',4',6'-пентахлор	15,92	255,9480	325,8919	-	ПХБ
91	Дильдрин	15,93	262,9996	265,0630	-	ХОП
92	Нитрофен	16,13	283,0965	285,0630	253,0826	Фенилэфиры
93	Эндрин	16,21	317,0298	281,0474	245,03967	ХОП
94	1,1'-бифенил-2,3,3',4',6'-пентахлор	16,30	255,9614	253,9387	329,9397	ПХБ
95	1,1'-бифенил-2,2',3,3',4,5'-гексахлор	16,23	324,8705	359,8628	217,9605	ПХБ
96	β-Эндосульфат	16,34	241,0051	236,9330	238,3388	ХОП
97	Флуазинам	16,37	386,9798	358,9639	-	Пиримидин амины
98	4,4-ДДД	16,37	235,0268	237,0374	-	ХОП
99	2,4-ДДТ	16,41	235,1088	237,1198	-	ХОП
100	Борнан (хлорированный камфен)	16,41	270,9382	306,9126	-	ПХК
101	1,1'-бифенил-2,2',3,3',5,6'-гексахлор	16,55	289,9151	359,9628	287,8902	ПХБ
102	1,1'-бифенил-2,3',4,4',5'-пентахлор	16,62	253,9387	325,9070	255,9279	ПХБ
103	Пропиконазол-1	16,72	69,0724	172,9675	259,0508	Триазол
104	Пропиконазол-2	16,79	69,0724	172,9675	259,0508	Триазол
105	4,4-ДДТ	16,85	235,0332	237,0374	-	ХОП
106	2,4-Метоксихлор	16,90	121,0716	227,1140	346,0333	ХОП
107	1,1'-бифенил-2,2',3,3',4,6'-гексахлор	16,90	359,8628	361,8389	289,9079	ПХБ
108	Дихлорофоп-метил	17,08	252,9650	254,9637	340,0208	Арилоксифеноксипропионаты
109	Бифенитрин	17,39	181,0878	166,0663	141,0382	Пиретрин
110	Феноксикарб	17,48	88,0349	116,0751	186,0714	Карбамат
111	Бромпропилат	17,49	340,9259	182,9549	-	Бензилат
112	4,4-метоксихлор	17,53	227,1208	184,0974	228,1207	ХОП
113	Хризен	17,53	228,1578	228,1832	226,1532	ПАУ

Таблица 1 (окончание)

Токсичные загрязнители воды, идентифицируемые методом газовой хромато-масс-спектрометрии (времяпролетный масс-детектор)

№	Загрязнитель	t _R , мин	Характеристические ионы, m/z			Класс соединения
			Ион	Ион 1	Ион 2	
114	Бенз[а]антрацен	17,59	228,1578	226,1474	229,1727	ПАУ
115	Фозалон	17,88	182,0143	121,0466	111,0025	ФОП
116	Амитраз	18,05	132,0648	147,0799	162,1001	Амидин
117	γ-Цигалотрин	18,05	181,0704	141,0528	197,0428	Пиретрин
118	Мирекс	18,26	271,9521	273,9479	269,9360	ХОП
119	Феноксапроп-п-этил	18,44	288,0327	182,0540	361,0974	ФОП
120	Цис-перметрин	18,51	183,0968	127,0230	155,0851	Пиретрин
121	Транс-перметрин	18,71	183,0968	127,0230	155,0851	Пиретрин
122	Пиридабен	18,75	147,1196	119,0769	309,0734	Пиридазинон
123	Прохлораз	18,79	70,0311	180,1190	285,9644	Азолы
124	β-Цифлутрин	19,10	206,0701	127,0278	199,0557	Пиретрин
125	Бензо [b]флуорантен	19,17	252,1630	250,1696	253,1821	ПАУ
126	α-циперметрин	19,21	181,0761	127,0278	163,0195	Пиретрин
127	β-циперметрин	19,31	181,0761	127,0278	163,0195	Пиретрин
128	Бензо [k]флуорантен	19,22	252,1630	253,1828	-	ПАУ
129	Бензо[a]пирен	19,68	252,1051	250,1103	-	ПАУ
130	Флувалинат	20,01	250,0789	181,0704	252,0779	Пиретрин
131	Эсфенвалерат	20,08	125,0218	181,0760	225,0740	Пиретрин
132	Дифенокназол-1	20,29	265,0118	267,0022	323,0879	Триазол
133	Дифенокназол-2	20,36	265,0118	267,0022	323,0879	Триазол
134	Дельтаметрин	20,57	181,0761	252,8237	171,9760	Пиретрин
135	Дибенз[a,h]антрацен	21,78	278,2279	278,1958	279,2083	ПАУ
136	Индено[1,2,3-d]пирен	22,26	276,1886	274,1776	-	ПАУ
137	Бензо[g,h,i]перилен	22,34	276,2095	274,2123	-	ПАУ

ХОП- хлорорганические пестициды, ФОП- фосфорорганические пестициды

Изомеры и вещества с одинаковыми фрагментированными массами можно идентифицировать по времени удерживания. Хорошо разрешены на масс-хроматограмме изомеры ГХЦГ, изомеры ДДЕ, ДДТ, флуорантен и пирен, удовлетворительно фенан-трин-антрацен, хризен-бенз[а]антрацен (рис. 3).

Возможности представленной методики для определения органических загрязнителей в реальных образцах представлены в табл. 2.

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о том, что метод газовой хроматографии / времяпролетной масс-спектрометрии с использованием твердофазной экстракции для подготовки исследуемого образца обеспечивает уникальную возможность идентификации сложнейших смесей органических

Ключевые слова:

времяпролетная масс-спектрометрия, твердофазная экстракция, пестициды, полихлорированные бифенилы, полициклические ароматические углеводороды

соединений, таких как пестициды различных классов, полициклические ароматические углеводороды и полихлорированные бифенилы. Такой подход минимизирует обработку пробы, сокращает время и стоимость анализа.

Литература

1. Клисенко М.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде / М.А. Клисенко, А.А. Калинина, К.Ф. Новикова, Г.А. Хохолькова. М.: Колос, 1992. 304 с.
2. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2000. 840 с.
3. Государственный контроль качества воды / Под ред. Г.С. Фомина. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 776 с.

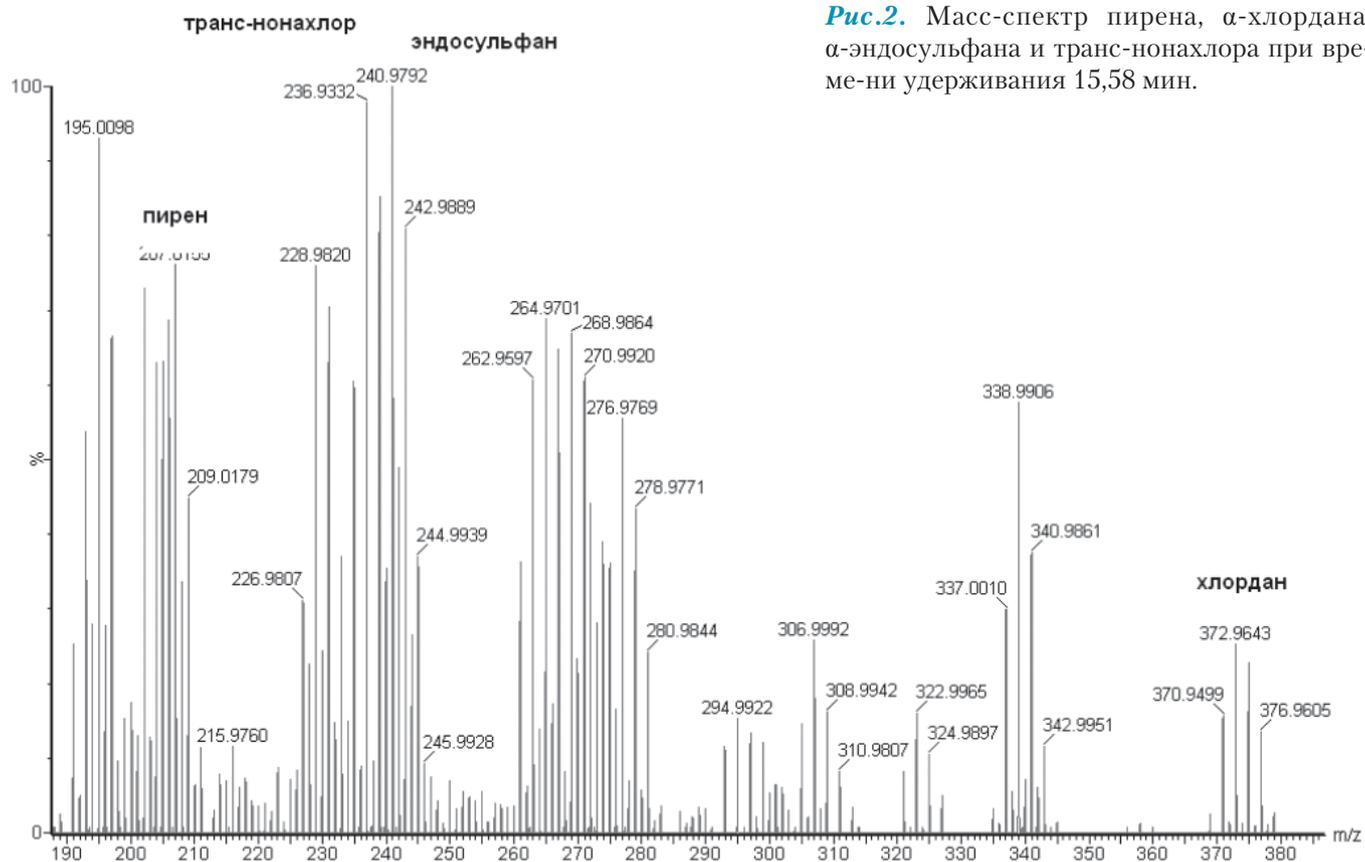


Рис. 2. Масс-спектр пирена, α -хлордана, α -эндосульфана и транс-нонахлора при времени удерживания 15,58 мин.

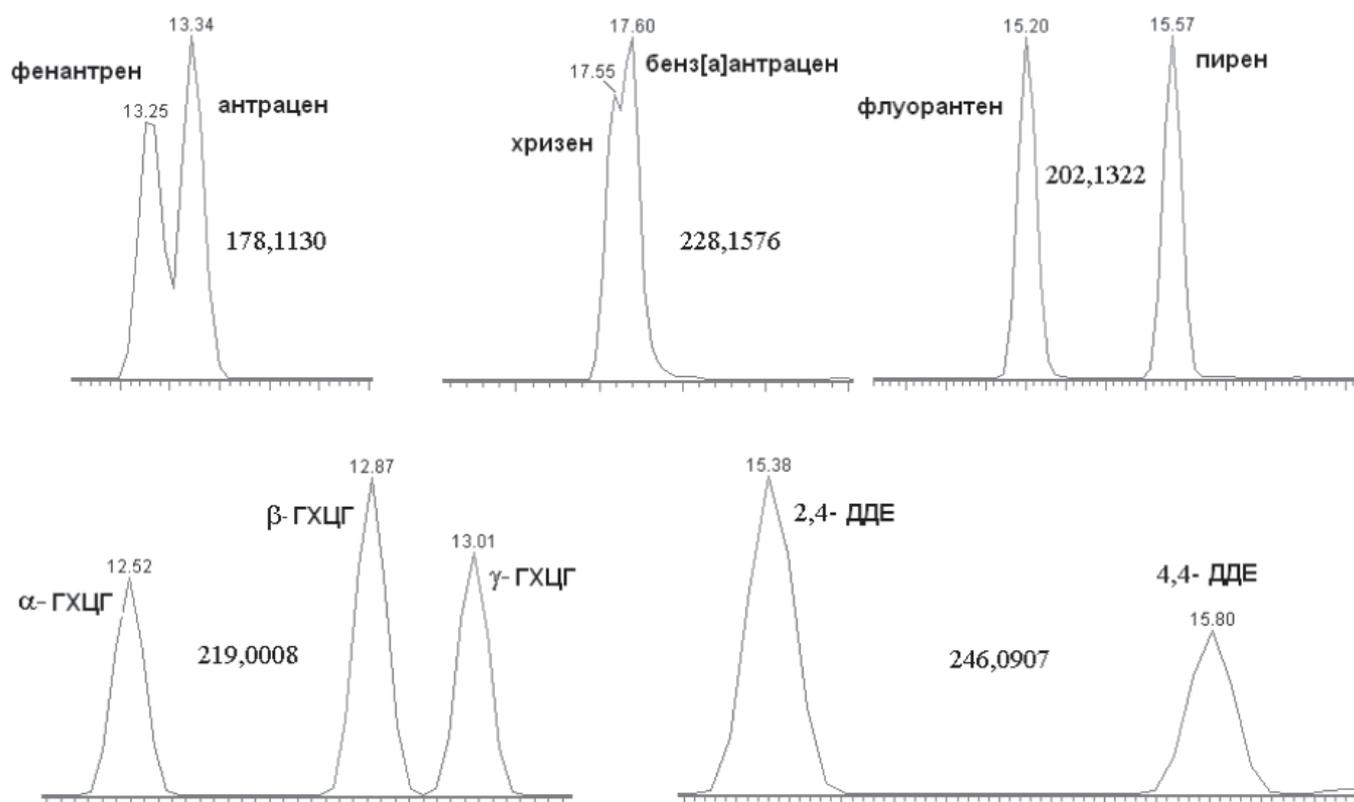


Рис. 3. Масс-хроматограммы веществ с одинаковыми фрагментированными массами.

Таблица 2

Результаты идентификации и полуколичественного определения пестицидов и ПАУ в воде (мкг/л)

Идентифицируемое соединение	Поверхностная вода (озеро, д. Мосино)	Питьевая вода (п. Юрьевец)	Артезианская вода (п. Юрьевец)
ГХБ	0,1	-*	-
α-ГХЦГ	0,1	6,0	-
γ-ГХЦГ	0,2	5,0	0,1
2,4-ДДТ	0,1	-	0,1
4,4-ДДТ	0,1	-	0,1
2,4-ДДЕ	0,2	-	0,1
4,4-ДДЕ	0,4	-	0,1
2,4-ДДД	0,3	-	-
4,4-ДДД	0,2	-	-
Альдрин	-	2,0	-
Атразин	3,0	-	-
Малатион	0,1	1,0	0,1
Симазин	1,0	-	-
Нафталин	20,0	8,0	0,1
Флуорен	1,0	-	-
Фенантрен	8,0	3,0	-
Антрацен	1,0	1,0	-
Пирен	0,005	0,04	-

* – не обнаружено

4. Goebel H. Automated capillary gas chromatographic analysis of pesticide residues in food / H. Goebel, H. Stan // J. Chromatogr. 1983. V. 268. P.55.

5. Bolanos P. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of 151 pesticide residue in strawberry by gas chromatography coupled to a triple quadrupole mass

analyzer / P. Bolanos, J. Moreno, D. Shtereva, A. Frenich, J. Vidsal // Rapid Communication in Mass Spectrometry. 2007. № 21. P. 2282.

6. Frenich A.G. Determination of multiclass pesticides in food commodities by pressurized liquid extraction using GC-MS/MS and LC-MS/MS / A.G. Frenich, I.M. Salvador, J.L. Martinez Vidal // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 383. P.1106.

7. Hancock P. Multiresidue analysis of priority pollutants in surface waters using exact mass GC-TOF MS / P. Hancock, K. Worrall // Waters Application Note. 2006. P. 12.

8. Marinez Vidal J. Application to routine analysis of a method to determine multiclass pesticide residues in fresh vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry / J. Marinez Vidal, F. Arrebola, M. Mateu-Sanchez // Rapid Communication in Mass Spectrometry. 2002. № 16. P. 1106.

9. Pang G. Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry / G. Pang, Y. Liu, C. Fan, J. Zhang, Y. Cao, X. Li, Z. Li, Y. Wu, T. Guo // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 384. P. 1366.

10. Quintana J. Monitoring of pesticides in drinking waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of uncertainty of the analytical results / J. Quintana, I. Marti, F. Ventura // J. Chromatogr. 2001. V. 938. P. 3.



V.G. Amelin, T.B. Nikeshina, A.V. Tretyakov

ORGANIC POLLUTANT IDENTIFICATION IN SURFACE, GROUND AND DRINKING WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

The possibility to identify 137 persistent organic pollutants (pesticides of various classes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls) in surface, ground and drinking water by gas chromatography / time-of-

flight mass-spectrometry with a detection limit of the individual components of 0.1-0.5 mg / l was analyzed. For the concentration of the substances a solid-phase extraction on a polymeric sorbent Oasis®HLB [poly(divinylbenzene-co-

N-vinylpyrrolidone] 60 mg, 3 cc was used.

Key words: time-of-flight mass-spectrometry, solid-phase extraction, pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Исследована экстракция ионов тяжелых металлов из водных растворов в двухфазной системе изоамиловый спирт-водный раствор-гуминовые кислоты. Определены оптимальные параметры среды, при которых происходит максимальное извлечение ионов металлов. Показано, что при последующей реэкстракции органической фазы хлороводородной кислотой концентрацией 2 моль/л в водный раствор переходит до 98 % ионов металла. Изучение процессов комплексообразования при металл-гуматном взаимодействии расчетными методами (Асмуса и сдвига равновесия) показало, что происходит образование комплексов состава $[Me(II)]:[МСЦ]=1:1$, где МСЦ – металлсвязывающие центры в гуминовой кислоте.



Введение

Каждый год в окружающую среду поступает большое количество тяжелых металлов (ТМ). Основными источниками попадания этих элементов в окружающую среду являются промышленные сточные воды, которые несмотря на применение различных методов очистки содержат довольно высокие концентрации металлов, а также бытовые стоки, дым и пыль с промышленных предприятий [1]. Поэтому поиск новых эффективных и экономичных способов очистки окружающей среды от ТМ остается актуальным.

В настоящее время существуют различные методы очистки водных объектов от ТМ. Одним из наиболее доступных является экстракция, основные преимущества которой – эффективность концентрирования, скорость и простота исполнения. При этом выбор реагента и разбавителя определяют избирательность экстракционного процесса [2].

В данной работе проведены исследования процесса экстракции и реэкстракции ионов ТМ в двухфазной четырехкомпонентной системе: водный раствор ионов ТМ-изоамиловый спирт-гуминовые кислоты.

А.В. Жданова*,
магистр химического факультета, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

Е.А. Вялых,
аспирант химического факультета, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

Известно, что гуминовые кислоты (ГК) обладают хорошими сорбционными способностями по отношению к ТМ. Так, в работе [3] исследованы сорбционные свойства ГК в отношении ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} в водных растворах и показано, что сорбционная емкость ГК (Q_{max} , мг/г ГК) может достигать 14,0, 12,4 и 38,4 для ионов меди, никеля и свинца, соответственно. В то же время, для таких широко применяемых сорбентов, как активированный уголь, природный цеолит, шлак сорбционная емкость равна 20 мг $Cr(VI)$ /г (для активированного угля), 6,74 мг Cu /г (для природного цеолита) и 26,21–88,50 мг Cu /г (для шлака) [4]. Проблема применения ГК как сорбентов связана с последующим процессом их регенерации. Как правило, при изучении детоксикации почвы ГК от ТМ отмечается способность этих соединений переводить ионы металлов из растворенной формы в связанную, что снижает их подвижность и доступность для растений [5, 6]. При исследовании применения ГК и сорбентов на их основе рассматривают-

* Адрес для корреспонденции: flo0306@yandex.ru

ся, как правило, только вопросы процессов сорбции [7].

Метод, используемый для очистки ГК от ионов металлов, основан на процессах с применением ионообменных смол. В лабораторных условиях для исследовательских целей, как правило, применяют диализ и ультрафильтрацию.

Целью данной работы была разработка доступного и эффективного метода извлечения ионов ТМ из водных растворов ГК, растворенными в изоамиловом спирте.

Материалы и методы исследования

ГК были получены щелочной экстракцией из термически обработанного растительного опада [8] с последующим кислотным осаждением, отделением осадка, его высушиванием и измельчением. Полученный аморфный темноокрашенный порошок применяли для приготовления растворов.

Растворы ионов металлов. Для исследования были выбраны четыре соли ионов никеля, кобальта, цинка, меди – $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, из которых готовили растворы с концентрацией 0,1 моль/л. Точную концентрацию полученных растворов определяли титриметрически 0,025 моль/л раствором ЭДТА в присутствии индикаторов: мурексида для Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и эриохрома черного Т для Zn(II) [9].

Проведение экстракции и реэкстракции. В делительную воронку приливали 10 мл изоамилового спирта, добавляли 1 мл 0,1 %-го раствора ГК (они переходили в органическую фазу, которая приобретала коричневую окраску), затем вводили дозатором 2 мл 0,1 моль/л соли (CoSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4), различное количество 5 % раствора аммиака для создания pH от 5 до 10, доводили водой объем водной фазы до 10 мл, добавляли 1 г KCl и встряхивали в течение 5 мин. Для установления процента экстракции определяли содержание ионов металла в водной фазе комплексонометрически [9]. Для проведения реэкстракции органической фазы к 10 мл экстракта приливали 10 мл 2 моль/л HCl и встряхивали в течение 5 мин. Реэкстракт количественно переносили в колбу для титрования, нейтрализовали раствором 10 %-го аммиака и определяли содержание ионов металла в реэкстракте по вышеуказанному методу.

Концентрацию хлороводородной кислоты для проведения реэкстракции подбирали опытным путем. Для этого органическую фазу с наибольшим содержанием ионов

М.И. Дётев,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

С.А. Иларионов,
доктор биологических наук, профессор кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

металлов обрабатывали HCl различных концентраций (0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 моль/л) и определяли количество ионов металла, перешедшее в реэкстракт из органической фазы. Степень извлечения рассчитывали по формуле

$$R, \% = \frac{C_0 V_0}{C_0 V_0 + C_B V_B} * 100,$$

где C_0 и C_B – количество вещества в органической и водной фазах, V_0 и V_B – объем органической и водной фазы; коэффициент распределения (D) вычисляли по формуле $D = C_0 / C_B$ для каждого иона металла при различных pH.

Строили графики зависимостей $D - \text{pH}$ и по ним находили оптимальное значение pH для каждого иона металла.

Определение состава экстрагируемых соединений.

Метод Асмуса. В делительные воронки помещали по 2 мл 0,1 моль/л растворов солей металлов, 5%-ый раствор аммиака для создания определенного значения pH (при котором степень извлечения конкретного металла гуминовыми кислотами максимальна), 1 г хлористого калия и приливали дистиллированную воду до 10 мл. Экстракцию проводили в течение 5 мин органической фазой (10 мл), содержащей 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 6,0 мл ГК в изоамиловом спирте. После расслоения фаз определяли содержание ионов металлов в органической фазе. По полученным данным строили зависимости $1/V_R^n - 1/D$, где V_R – объем ГК в изоамиловом спирте; n – стехиометрическое отношение компонентов в составе комплекса $[\text{Me(II)}]:[\text{ГК}]$, D – коэффициент распределения. В случае прямой зависимости n – искомым коэффициентом.

Метод сдвига равновесия основан на определении соотношения реагента и иона металла при постоянной концентрации последнего



и возрастающей концентрации реагента. В каждом случае определяли концентрацию ионов металла в органической фазе и строили графики зависимости в координатах $\lg D_{Me} - \lg C_R$. Угловый коэффициент этой зависимости принимали равным стехиометрическому соотношению R:Me в извлекаемом комплексе. Для определения концентрации реагента (ГК) использовали среднюю молекулярную массу, равную 73 кДа [8].

Результаты и их обсуждение

Проведение процесса экстракции связано с переходом растворенных веществ из одной фазы в другую. Для извлечения ионов ТМ из водного раствора в органическую фазу было необходимо подобрать органический разбавитель, способный хорошо растворять ГК, и хорошо расслаиваться при смешении с водным раствором. Опытным путем установлено, что этим требованиям удовлетворяет изоамиловый спирт.

Экстракция

ГК в изоамиловом спирте извлекают ионы ТМ из водных растворов в широком интервале рН, что можно наблюдать качественно, если исходные водные растворы солей металлов окрашены, как например, у кобальта или меди (рис. 1)

На основе экспериментальных и расчетных данных были получены зависимости коэффициентов распределения Co, Cu, Ni, Zn от равновесного значения рН (рис. 2) при постоянной концентрации ГК в изоамиловом спирте.

Из рис. 2 видно, что для рассмотренных ионов металлов интенсивность пиков различна и максимальное значение достигается при разных значениях рН. Так, для Co максимум извлечения наблюдается при рН 8,6

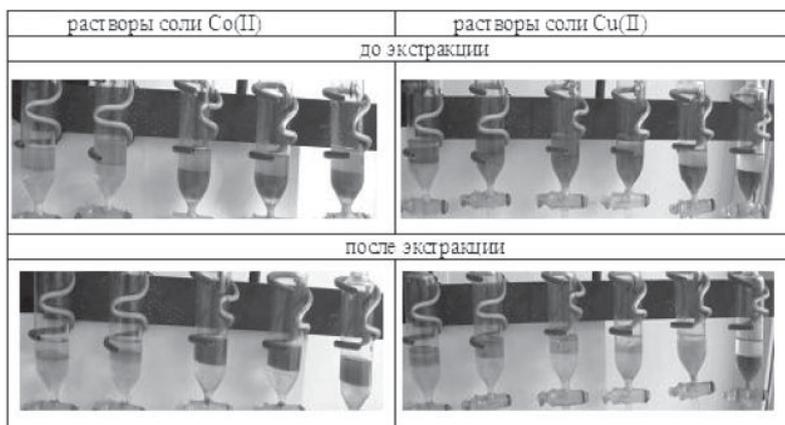


Рис.1. Экстракция растворов меди и кобальта (слева – направо рН увеличивается).

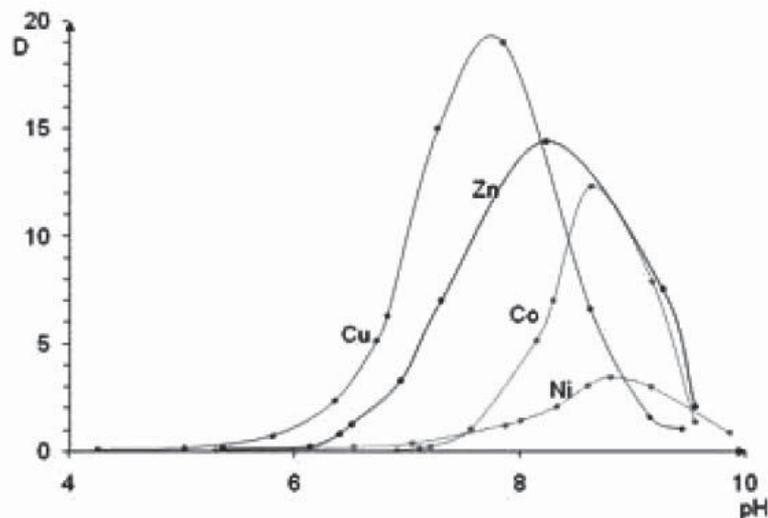


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения для Co, Cu, Ni и Zn от $pH_{равн.}$ ($C_{Me} = 0,1M$, $C_{ГВ} = 0,1\%$).

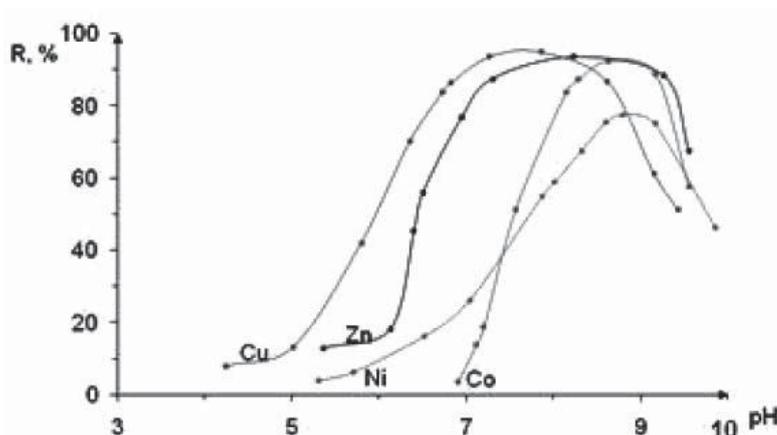
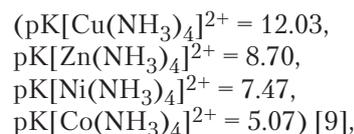


Рис.3. Зависимости степени извлечения тяжелых металлов от рН раствора ($C_{Me} = 0,1 M$, $C_{ГВ} = 0,1\%$).

($R=92,5\%$), для Cu при рН 7,8 ($R=95\%$), для Ni при рН 8,8 ($R=77,5\%$), в случае Zn при рН 8,2 ($R=93,5\%$). При указанных значениях рН наблюдается максимальная степень извлечения ионов металлов слабыми растворами (0,1%) ГК в изоамиловом спирте (рис. 3) Из рис. 1 и 2 следует, что ионы меди (II), кобальта (II) и никеля (II), образуя прочные аммиакаты, имеют соответствующую для них интенсивную окраску. Окраска водных растворов указанных аммиакатов сохраняется и в экстракте изоамилового спирта. Медь, имея самую высокую константу устойчивости аммиаката



обладает максимальной экстрагируемостью раствором ГК в изоамиловом спирте. Далее по прочности водных растворов аммиакатов

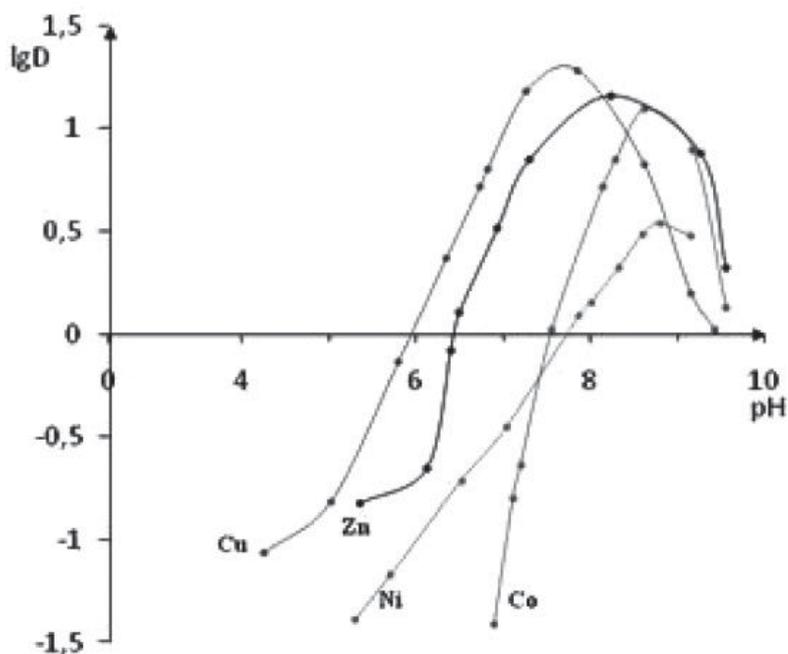


Рис. 4. Графики зависимостей $\lg D = f(\text{pH})$.

расположены ионы цинка, никеля и кобальта. Этот ряд практически сохраняется и в случае экстракции указанных растворов ГК в изоамиловый спирт. Небольшое отклонение наблюдается у ионов кобальта и никеля, что связано, по-видимому, с природой ионов металла и его координационным числом. Из приведенных данных можно предположить также, что молекулы аммиака входят во внутреннюю координационную сферу извлекаемых комплексов.

Таким образом, ГК эффективно извлекают ионы ТМ в щелочной области pH. В кислой и сильнощелочных областях ионы ТМ извлекаются ГК гораздо хуже (рис. 2 и 3). Возможно, это связано с тем, что в кислых средах ГК выпадают в осадок, в том числе за счет перехода карбоксильных и гидроксиль-

ных групп в протонированную форму и, как следствие, снижения их поверхностного заряда, и ассоциации. В результате большое количество координационных центров ГК для связывания с ионами металлов становится недоступным. В сильно щелочных средах, наоборот, происходит практически полная ионизации карбоксильных, хинонных и гидроксильных групп, что приводит к образованию ионных, а не координационных связей с катионами, при этом ГК из органической фазы переходят в водный раствор. В случае равных объемов фаз при коэффициенте распределения $D=1$ половина ионов металла из водного раствора переходит в органический растворитель, соответствующая этому величина pH является pH полуэкстракции. pH полуэкстракции ($\text{pH}_{1/2}$) соответствует пересечению зависимости функции $\lg D = f(\text{pH})$ с осью абсцисс. Для Co, Cu, Ni и Zn графики зависимости $\lg D = f(\text{pH})$ представлены на рис. 4, из которых следует, что pH полуэкстракции для Co = 7,5; для Cu = 5,9; для Ni = 7,8; для Zn = 6,4. Таким образом, увеличение значения $\text{pH}_{1/2}$ происходит в ряду $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni}$, из которого очевидно, что медь гуминовыми кислотами извлекается лучше, чем цинк, а цинк лучше, чем кобальт и никель.

Реэкстракция

Для обратного выделения ионов тяжелых металлов из органической фазы в водную проводили реэкстракцию ионов металлов 2 моль/л раствором HCl. При данной концентрации кислоты реэкстракция катионов из органической фазы в водную максимальна, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. 1.

Если рассчитать, какой процент ионов металлов из органической фазы переходит в водную от общей степени извлечения этих ионов,

Таблица 1

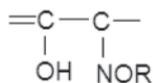
Реэкстракция ионов металлов соляной кислотой

C (HCl), моль/л	R*(Co), %	R(Cu), %	R(Ni), %	R(Zn), %
0,1	90	93,75	75	93,51
0,5	73,75	86,25	63,75	84,26
1	25	41,25	22,5	30,66
1,5	12,5	25	12,5	18,39
2	1,35	1,32	1,25	1,52
2,5	2,55	2,33	3,24	2,52
3	24	25	36	41

*R – содержание ионов металлов в органической фазе



например, при действии 1 моль/л HCl, то получим следующие результаты (%): для меди – 58,7, для цинка – 69,3, для никеля – 77,5 и для кобальта – 75. Таким образом, косвенно можно судить о прочности комплексов ГК с ионами тяжелых металлов – исследуемые катионы можно расположить в ряд по прочности: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II), т.е. из приведенных ионов металлов наиболее прочные комплексы с ГК образует медь. По-видимому, это связано с тем, что специфическими реагентами являются соединения



с группировкой атомов [10], большое количество которых содержится в ГК, в частности OH-группы и атомы азота. В связи с этим ионы меди образуют прочные ионные связи с окси-группами, вытесняя протон, и координационную связь с атомами азота. Для ионов кобальта и тем более никеля характерно наличие оксимных группировок [10], содержание которых в ГК невелико [11].

Изучение состава комплексов

Метод Асмуса. Так как молекулярную массу ГК однозначно определить достаточно сложно, следовательно, и вычислить молярную концентрацию, то для определения состава комплекса был использован графический метод Асмуса (метод прямой линии). Одно из преимуществ этого метода заключается в том, что он дает возможность определить состав комплекса в условиях, когда концентрации исходных реагирующих растворов определены неточно или неизвестны.

На основе полученных экспериментальных данных построены зависимости $1/V_R^n - 1/D$ для меди (рис. 5), никеля (рис. 6), кобальта (рис. 7) и цинка (рис. 8), из которых видно,

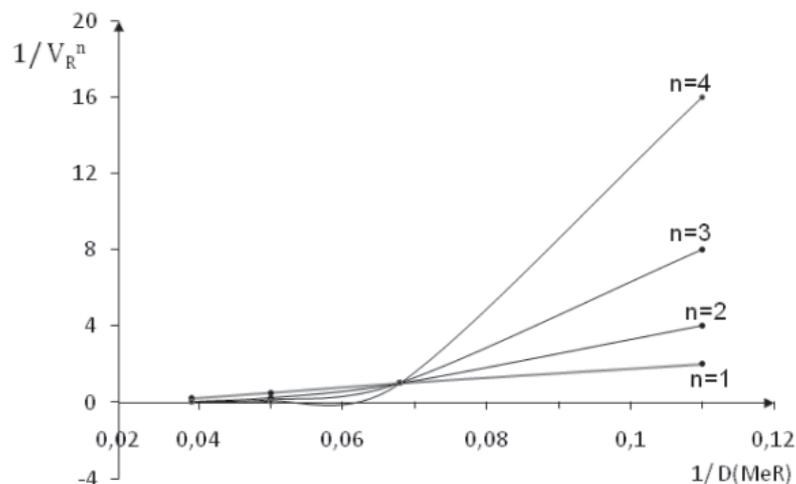


Рис. 5. Метод прямой линии для меди ($n=1$).

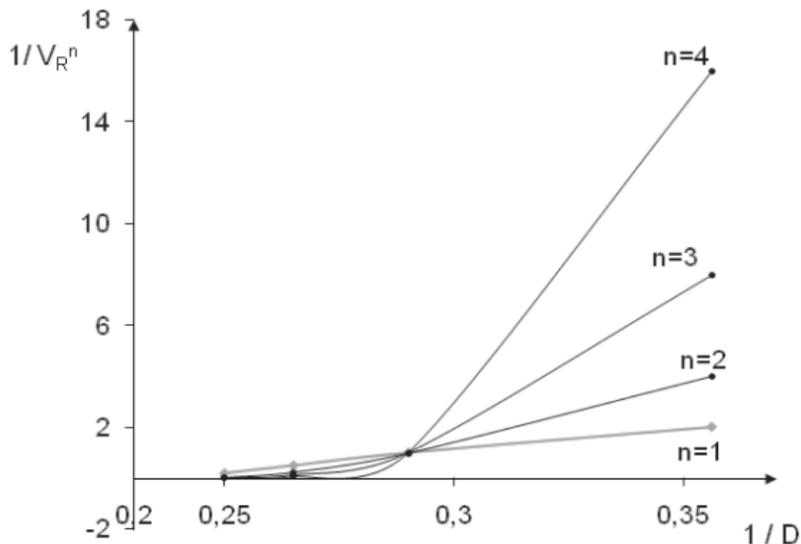


Рис. 6. Метод прямой линии для никеля ($n=1$).

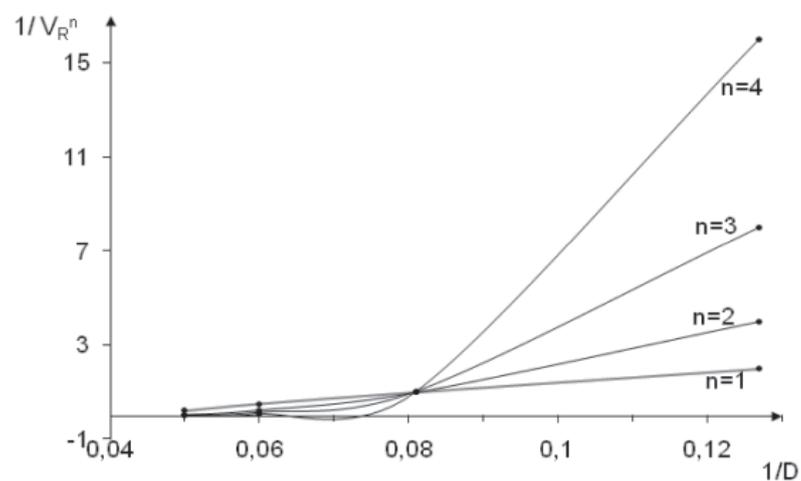


Рис. 7. Метод прямой линии для кобальта ($n=1$).

что только при $n = 1$ наблюдается прямолинейная зависимость, что характерно для всех графиков. Можно предположить, что исследуемые ионы металлов экстрагируются ГК в виде комплексов состава $[\text{Me(II)}]:[\text{МСЦ}] = 1:1$, где $[\text{МСЦ}]$ – металлсвязывающие центры в ГК.

Метод сдвига равновесия. Для подтверждения достоверности полученных результатов о составе комплексов ионов металлов с ГК были проведены расчеты для метода сдвига равновесий. В данном варианте строят график зависимости логарифма коэффициента распределения ($\lg D$) от логарифма концентрации реагента ($\lg C$). По тангенсу угла наклона определяют стехиометрический коэффициент n , который указывает на соотношение компонентов в комплексе (аналогично методу Асмуса). Основная сложность в методе – расчет концентрации реагента (ГК). Так как определить точную молекуляр-

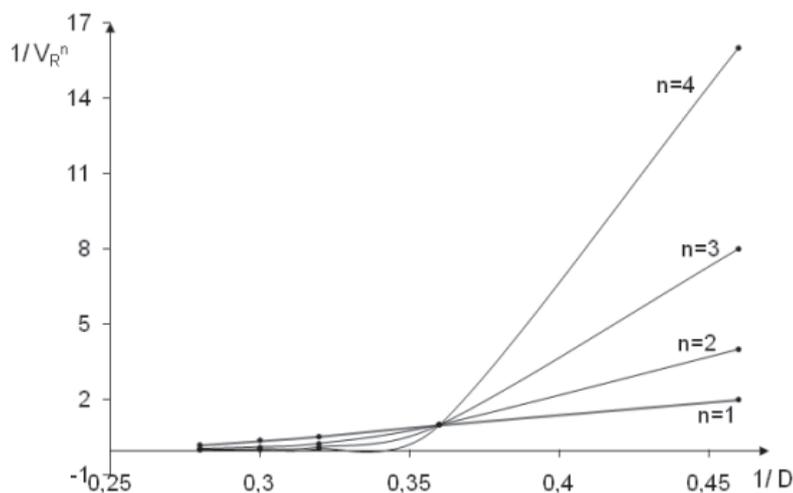


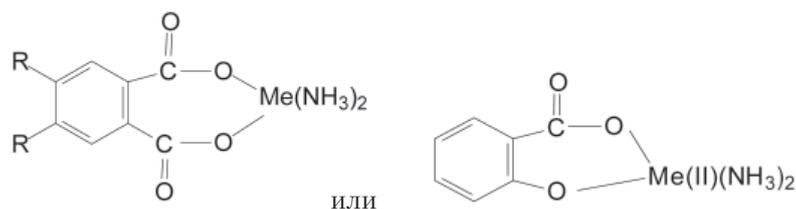
Рис. 8. Метод прямой линии для цинка ($n=1$).

ную массу ГК довольно сложно, то для расчетов взяли среднюю молекулярную массу, которая была определена в работе [8] и приняли равной 73 кДа. Исходя из этой молекулярной массы, рассчитали концентрации ГК и получили графические зависимости для меди, кобальта, никеля и цинка (рис. 9). Для каждой прямой был найден тангенс угла наклона. В результате мы получили:

- для Cu(II) $\text{tg}\alpha = 1,125$,
т.е. [Cu(II)]:[МСЦ] = 1:1;
- для Co(II) $\text{tg}\alpha = 0,825$,
т.е. [Co(II)]:[МСЦ] = 1:1;
- для Ni(II) $\text{tg}\alpha = 0,81$,
т.е. [Ni(II)]:[МСЦ] = 1:1;
- для Zn $\text{tg}\alpha = 0,76$,
т.е. [Zn(II)]:[МСЦ] = 1:1.

Из приведенных расчетных данных видно, что в целом результаты двух методов сходны. Однако во втором случае получились более заниженные значения, что можно объяснить применением в расчетах среднего значения ММ гуминовых кислот.

Согласно литературным данным [12], в металл-гуматном взаимодействии определяющую роль играют карбоксильные группы, входящие в состав двух основных типов связывающих центров: салицилатных и фталатных. Поэтому можно считать, что в органическую фазу экстрагируются комплексы ГК с ионами металлов следующего состава: $\text{RMe}(\text{NH}_3)_2$, где R – металлсвязывающий центр ГК:



Если предположить, что у рассматриваемых катионов в комплексах с ГК координационное число 4 (исходя из окраски органической фазы), то два координационных места будет занимать ГК, а другие два – две молекулы аммиака. Гипотетические структуры комплексов представлены выше.

Заключение

Результаты данной работы свидетельствуют о возможности использования метода жидкостной экстракции, с применением в качестве экстрагента гуминовых кислот, растворенных в изоамиловом спирте, для удаления из водных растворов ионов тяжелых металлов. При этом процент извлечения последних может достигать более 95%. Проведение последующего процесса реэкстракции органической фазы 2 моль/л HCl позволяет регенерировать экстрагент на 98%.

Графическими методами установлено, что ионы металлов экстрагируются гуминовыми кислотами в виде комплексов состава [Me(II)]:[МСЦ]=1:1 с координационным числом 4.

Литература

1. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образовательный журнал. Биология. 1998. № 5. Электронный ресурс: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/542.html>.
2. Дёгтев М.И. Экстракция в аналитической химии // Учеб. пособие по спецкурсу. Пермь: ПГУ, 2007. 135 с.
3. Orlov D.S. Soil Organic Matter and Protective Functions of Humic Substances in the Biosphere. A Critical Review and Prospects /





D.S. Orlov, L.K. Sadovnikova // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. NATO Science Series IV: Earth and Environmental Sciences. 2005. P. 37-52.

4. Chen Q. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite / Chen Q., Hills C. D., Yuan M., Liu H., Tyrer M. // J. of Hazardous Materials. 2008. № 153. P. 775-783.

5. Жилин Д.М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II). Дисс. ... к-та хим. наук. М., 1998. 184 с.

Ключевые слова:

экстракция,
реэкстракция,
гуминовые кислоты,
тяжелые металлы

6. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.

7. Sõukand Ü. Selection of adsorbents for treatment of leachate: batch studies of simultaneous adsorption of heavy metals / Sõukand Ü., Kängsepp P., Kakum R., Tenno T., Mathiasson L., Hogland W. // J. Mater Cycles Waste Manag. 2010. № 12. P. 57-65.

8. Вялых Е.А. Получение гумусоподобных веществ из растительного опада / Е.А. Вялых, С.А. Иларионов // Изв.высших учебных заведений. Серии «Химия и химическая технология». 2010. № 7. С. 46-48.

9. Шванцербах Г. Комплексонометрическое титрование / Шванцербах Г., Флашка Г. М.: Химия, 1970. 360 с.

10. Дегтев М.И. Органические реагенты и их комплексные соединения в аналитической химии // Учеб. пособие. Пермь: ПГУ. 2007. 198 с.

11. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 332 с.

12. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. Дисс. к-та хим. наук. М., 1997. 138 с.



A.V. Zhdanova, E.A. Vyalikh, M.I. Degtev, S.A. Ilarionov

HEAVY METAL EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY HUMIC ACIDS

Extraction of heavy metal ions from aqueous solutions in two-phase system isoamyl alcohol -water solution of humic acid has been investigated. The optimal parameters of the medium at which the maximum extraction of metal ions have been determined. The subsequent

reextraction of organic phase by hydrochloric acid of 2 mol/l was shown to transfer up to 98% of the metal ions into water solution. The study of complex formation with the metal-humate interactions by calculation methods (Asmus and straight lines) showed

that the formation of complexes $[Me(II)]:[MBC]=1:1$, where the MBC – metal bounding centers in humic acid.

Key words: extraction, reextraction, humic acids, heavy metals

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ состояние земель, орошаемых животноводческими стоками в Республике БАШКОРТОСТАН

Представлены результаты изучения солевого режима почвы при утилизации животноводческих стоков. Проведено исследование солевого состава почвы, химического состава животноводческих стоков и грунтовых вод, определены тип и степень засоления почвы. Рассмотрены возможные мероприятия по уменьшению негативного влияния животноводческих стоков на орошаемые земли.

Введение

Одними из важнейших ресурсов нашей планеты являются водные ресурсы, причем потребление их ежегодно увеличивается. К 2025 г., по прогнозным расчетам ФГНУ «РосНИИПМ», объем водных ресурсов только на орошение земель ориентировочно составит 40 км³/год [1].

Проблема рационального использования водных ресурсов тесно связана с проблемой загрязнения природных вод. Объем сточных вод, сброшенных в поверхностные водные объекты России в 2009 г, составил 47,7 км³, в том числе на долю сельского и лесного хозяйства приходится 3,7 км³ стоков [2]. В сельском хозяйстве основными крупными загрязнителями поверхностных водоемов являются комплексы по выращиванию крупного рогатого скота, свиней, птицы. По данным [3] ежегодно в российском животноводстве и птицеводстве образуется около 150 млн. т. органических отходов, утилизация которых обычно производится по одной из трех технологических схем:

1. биологическая очистка навозных стоков по типу городских сточных вод,
2. вывоз стоков на поля мобильным транспортом,
3. разделение жидкого навоза на твердую фракцию и стоки с дальнейшим использованием их на сельскохозяйственных полях орошения.

Использование животноводческих стоков для орошения обеспечивает очистку, утилизацию и обезвреживание взвешенных и орга-

нических веществ и биогенных элементов, являющихся основным фактором загрязнения водных объектов; по отношению к почве и растениям они являются ценными органическими удобрениями. Поэтому утилизация животноводческих стоков в системе почва – растение – водный объект актуальна как для защиты водных источников от загрязнения, так и для повышения плодородия почв и урожайности сельскохозяйственных культур. Однако утилизация животноводческих стоков на полях орошения имеет и отрицательные последствия, которые связаны с накоплением в почве и грунтовых водах нитратов, а также увеличением содержания хлоридов и сульфатов, ведет к изменению солевого режима орошаемых земель и представляет собой сложную экологическую проблему.

Целью данной работы явилось изучение изменения солевого режима орошаемых земель при утилизации на них животноводческих стоков.

Задачи исследования: определение агрохимических и ирригационных свойств утилизируемых животноводческих стоков; изучение динамики солевого режима орошаемых земель.

Материалы и методы исследования

Объектом исследований являлись орошаемые земли ГУСП совхоза «Роцинский» Стерлитамакского района Республики Башкортостан, где осуществляется утилизация животноводческих стоков свинокомплекса. Годовой объем стоков составляет 485 тыс. м³. Стоки в объеме 1300 м³/сут. после механической очистки поступают в пруды накопители, а твердая фракция на площадке естественного подсушивания. Жидкая фракция в результате длительного

А.В. Комиссаров*,

кандидат сельскохозяйственных наук, директор Управления по мониторингу мелиорируемых земель, ФГУ «Управление «Башмелиоводхоз»

Ю.А. Ковшов,

главный гидрогеолог Управления по мониторингу мелиорируемых земель, ФГУ «Управление «Башмелиоводхоз»

* Адрес для корреспонденции: Ummz_ufa@mail.ru

выдерживания осветляется и обеззараживается. Осветленные стоки разбавляются водой р. Белая и подаются на орошение на специально подготовленные поля. Орошение производится дождевальными машинами «Волжанка» и «ОСМIS». Площадь утилизации составляет в настоящее время 150 га. Утилизация стоков происходит в период с мая по июль на паровых полях, в августе на полях после уборки озимых культур, а в сентябре и октябре – на полях после уборки яровых культур.

Наблюдение за солевым режимом почв осуществлялось путем бурения зондировочных скважин с отбором проб почвы для лабораторных анализов. Лабораторные исследования содержания водорастворимых солей в почве проводилось методом водной вытяжки. Наблюдения за химическим составом животноводческих стоков, поверхностных и подземных вод проводились путем отбора проб воды для производства лабораторных анализов. Лабораторные анализы воды проводились по общепринятым методикам.

Результаты лабораторных работ интерпретировались согласно методическим рекомендациями [4]. Оценка ирригационных и агрохимических свойств животноводческих стоков осуществлялась на основе СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения», пособие к ВНТП 01-98 «Оросительные системы с использованием сточных вод и животноводческих стоков», рекомендаций по определению состава контролируемых показателей качества оросительных вод (ФГНУ «РосНИИПМ»).

Результаты и их обсуждение

Согласно «Требованиям к качеству сточных вод и их осадков, используемых для орошения и удобрения» [5] агрохимические требования, определяющие пригодность сточных вод для орошения, направлены на:

- повышение плодородия почвы, предупреждение аккумуляции в ней токсичных веществ, засоления и осолонцевания;
- получение стабильного и высокого урожая выращиваемых культур с качеством, отвечающим санитарно-гигиеническим и ветеринарным требованиям.

Химический состав сточных вод, используемых для орошения, оценивается по активности ионов водорода (рН), содержанию суммы легкорастворимых солей, соотношению одно- и двухвалентных катионов, нали-

чию основных биогенных элементов (азота, фосфора, калия), микроэлементов, органических веществ. Одним из основных показателей химического состава сточных вод, используемых для регулярного орошения, является рН, значение которого в оросительной воде должно составлять 7,5-8,5 (при рН почвы менее 6,0) и 6,0-7,5 (при рН почвы больше 6,0).

Поступление токсичных солей с оросительной водой не должно приводить к превышению критического содержания воднорастворимых солей в почве при содовом засолении 0,1 %, для других типов засоления - 0,25 % от веса почвы.

Для оценки ирригационных свойств животноводческих стоков использовались следующие зависимости [6]:

1. Ирригационный коэффициент:

$$K = \frac{288}{10[Na^+] - 5[Cl^-] - 9[SO_4^{2-}]}$$

2. Показатель вторичного осолонцевания почв:

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) / 2}}$$

3. Показатель опасности содового засоления:

$$NaHCO_3 = (CO_3^{2-} + HCO_3^-) - (Ca^{2+} + Mg^{2+})$$

4. Коэффициент ионного обмена по Антипову-Каратаеву:

$$K = \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{(Na^+) 0,23C}$$

где Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} - содержание катионов и анионов в животноводческих стоках, мг-экв/дм³; C – минерализация животноводческих стоков, г/дм³.

Мониторинг химического состава животноводческих стоков проводился нами с 2006 по 2010 г. Результаты наблюдений показали, что используемые для утилизации животноводческие стоки характеризуются следующими величинами. Концентрация растворенных веществ по сухому остатку варьируется по годам от 2480 до 3706 мг/л. Из ионов солей в стоках в анионном составе преобладают гидрокарбонат-ион и хлорид-ион, а из катионов – натрий и кальций. Реакция животноводческих стоков изменяется от слабощелочной до щелочной (рН = 7,44-8,98). Содержание натрия 71,5 %-экв, магния – 17,1 %-экв, кальция – 11,4 %-экв, гидрокарбонатов – 62,7 %-экв, хлоридов – 33,9 %-экв, сульфатов – 3,4 %-экв. Содержание ионов аммония NH_4 изменялось от 333,3 до 540,8 мг/дм³, фосфатов PO_4 от 2 до 6 мг/дм³, нитритов NO_2 от 0,61 до 1,07 мг/дм³,



нитратов NO₃ от 8,48 до 9,5 мг/дм³, ХПК от 887,2 до 1175,9 мг/дм³.

По нашим расчетам ирригационные характеристики утилизируемых животноводческих стоков варьировали в следующих пределах: ирригационный коэффициент изменялся от 0,5 до 2,7, что классифицирует животноводческие стоки как плохого (K<1,2) и неудовлетворительного (K=1,3-6,0) качества; показатель вторичного осолонцевания SAR изменялся в пределах 2,6-16,6, что показывает низкую (SAR < 10) и среднюю (SAR =10-18) опасность вторичного осолонцевания почвы; показатель содового засоления составлял 7,3-26,6, что показывает существование высокой опасности (NaHCO₃ > 2,5) содового засоления почвы. Коэффициент ионного обмена по Антипову - Каратаеву составляет от 0,2 до 0,6, что характеризует непригодность стоков для орошения.

Для изучения солевого режима почв на орошаемых землях на участке утилизации животноводческих стоков осенью 2006 и 2010 гг. было пробурено 10 зондировочных скважин с отбором проб почвы.

Наблюдениями 2006 г. было выявлено, что в скважинах №№ 4, 6, 7, 8 и 9 засоления почвы не отмечается (табл. 1). В скважине № 1 отмечено сульфатно-хлоридное засоление средней степени в горизонте 25 см. В сква-

жине №2 в верхнем (50 см) горизонте отмечалось слабое сульфатное засоление, а ниже (в горизонте 50-75 см) – среднее хлоридно-сульфатное. Слабая степень хлоридно-сульфатного и сульфатного засоления наблюдалась и в скважинах №№ 3, 5 и 10 (табл. 1). Проведенная в 2010 г. повторная солевая съемка выявила изменения в характере солевого режима почв, как по площади участка, так и по почвенным горизонтам. Прежде всего, отмечается повсеместное наличие засоления (в основном слабой степени) по всей мощности метрового слоя почвы. В скважинах 1, 6 и 8 отмечается средняя степень засоления верхнего горизонта. Анализ вертикального распределения засоления показывает, что происходит процесс прогрессивного засоления орошаемых земель. Причем солевой максимум отмечается в верхнем горизонте на тех участках, где утилизация животноводческих стоков производилась в текущем году. В местах прошлогодней утилизации стоков солевой максимум смещается вниз по почвенному профилю, т.е. наблюдается процесс естественного рассоления верхнего горизонта почвы.

Кроме того, утилизация животноводческих стоков повлияла и на химический состав грунтовых вод. В начале вегетационного периода (май 2010 г.) грунтовые воды на орошаемом участке залежали на глубине 1,5-3,5 м и характеризовались следующими показателями: концентрация растворенных веществ по сухому остатку составляла от 566

Таблица 1

Динамика солевого режима почв орошаемых земель ГУСП совхоз «Рощинский» на участке утилизации животноводческих стоков

Почвенный горизонт см	Год наблюдений	Номер скважины										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0 – 25	2006	Среднее СФХ*	Слабое СФ*	Слабое ХСФ*	НЗ*	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ
	2010	Среднее СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Среднее СФ	Слабое СФ	Среднее СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ
25 – 50	2006	НЗ	Слабое СФ	Слабое СФ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ
	2010	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Среднее СФ
50 – 75	2006	НЗ	Среднее ХСФ	НЗ	НЗ	Слабое СФ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ
	2010	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Среднее СФС	НЗ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ
75 - 100	2006	НЗ	НЗ	Слабое СФ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	слабое СФ
	2010	НЗ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Сильное СФС	НЗ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ	Слабое СФ

* Примечание: СФХ – сульфатно-хлоридное засоление, СФ – сульфатное засоление, ХСФ – хлоридно-сульфатное засоление, НЗ – незасолен.

до 652 мг/дм³; рН изменялся от 8,01 до 8,24. Из ионов солей в анионном составе преобладали гидрокарбонат-ион и хлор-ион, а из катионов – натрий и кальций. К окончанию вегетационного периода (сентябрь 2010 г.) сухой остаток повысился до 1500-1760 мг/дм³, рН составил 8,23-8,27, грунтовые воды залежали на глубине 2,3-5,2 м от поверхности земли. Среди анионов преобладали гидрокарбонаты и сульфаты, а в катионном составе натрия и магния. Таким образом, утилизация животноводческих стоков в совхозе «Рощинский» привела к сезонному повышению минерализации грунтовых вод.

Заключение

Утилизация животноводческих стоков свинокомплекса ГУСП «Рощинский» РБ на прилегающих орошаемых землях привела к ухудшению экологической обстановки. За пятилетний период увеличилась степень засоления почвы, повысилась минерализация грунтовых вод.

В целях предотвращения дальнейшего развития процессов прогрессивного засоления почвы утилизацию животноводческих стоков необходимо чередовать с сезонными профилактическими промывками почвы пресными водами р. Белая. Рекомендуемая промывная норма, рассчитанная нами по формуле В.Р. Волобуева [7] оставляет 5600 м³/га. Промывку почвы необходимо вести на фоне дренажа, используя замкнутый цикл без сброса воды в водоприемник.

Уменьшить степень экологической нагрузки на почву можно путем увеличения площади

Ключевые слова:

животноводческие стоки, утилизация стоков, солевой режим почвы, засоление почвы, минерализация грунтовых вод

утилизации животноводческих стоков до проектной – 700 га и включением в севооборот солеустойчивых многолетних трав.

Литература

1. Проблемы и перспективы использования водных ресурсов в агропромышленном комплексе России / под ред. В.Н. Щедрина. М.: Мелиоводинформ, 2009. 342 с.
2. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году: Государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. М., 2010. 288 с.
3. Сатликова Д.Ф. Проблемы развития технологий утилизации органических отходов животноводства в России / Д.Ф. Сатликова, О.П. Дружакина // Современные наукоемкие технологии. 2009. № 2. С. 74-75.
4. Методические указания по учету засоленных почв / Н.И. Базилевич, Е.И. Панкова. М.: Гипроводхоз, 1968. 50 с.
5. СанПиН 2.1.7.573-96 Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. Постановление Госкомсанэпиднадзора РФ 31.10.1996. № 46.
6. Рекомендации по определению состава контролируемых показателей качества оросительных вод. М.: Мелиоводинформ, 2003. 43 с.
7. Волобуев В.Р. Расчет промывки засоленных почв. М.: Колос. 1975. 70 с.

A.V.Komissarov, Yu.A.Kovshov

ECOLOGICAL STATE OF LANDS IRRIGATED BY CATTLE-BREEDING DRAINS IN REPUBLIC OF BASHKORTOSTAN

The results of studying the salt regime of soils in the disposal of cattle-breeding drains are presented. Soil chemical composition of cattle-breeding drains and ground waters

has been analyzed. The type and degree of soil salinity were determined. Possible measures to reduce the negative impact on irrigated land were suggested.

Key words: cattle-breeding drains, recycling of drains, a salt mode of soil, salinization of soil, a mineralization of ground waters

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛ ТЭС С РАСТВОРАМИ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Исследовано взаимодействие зол Карагандинского каменного угля и Ирша-Бородинского бурого угля с растворами KCl различной концентрации. Описана кинетика процесса взаимодействия и установлена зависимость его характеристик от концентрации соли.

Введение

Золой называют несгорающую минеральную часть твёрдых видов топлива: углей, торфа, сланцев; различают летучую золу (золу-унос, fly ash) и шлак (золу-шлак).

Как летучая зола, так и шлак относятся к категории отходов, которые можно и зачастую выгодно утилизировать, используя в производстве строительных материалов, как сырьё для извлечения редких элементов (германия, галлия, скандия, иттрия), для заполнения отработанных шахт и т. д. [1–5]. Установлено, в том числе и в результате работ, проводившихся в Лаборатории ионного обмена СПбГУ [6–8], что золы способны поглощать и удерживать ионы тяжёлых металлов: ртути, кадмия, свинца и т. д., при определённых условиях - ионов натрия [9]. Причинами первых двух процессов могли быть ионный обмен, необменная сорбция, осаждение в виде малорастворимых соединений; в случае извлечения натрия могли иметь место ионный обмен или необменная сорбция.

Оценка предполагаемых ионообменных свойств зол невозможна без изучения взаимодействия зол с растворами электролитов.

Материалы и методы исследования

Оbjectами исследований являлись зола концентрата Карагандинского каменного угля, сожженного в 1995 г. на ТЭЦ-1 (г. Алма-Ата, Казахстан, далее - КЗ-1), и зола Ирша-Бородинского бурого угля (Канско-Ачинский угольный бассейн), полученная в 2001 г. на ТЭЦ-2 (г. Красноярск, далее - ИБЗ).

М.А. Снякова*,

доцент кафедры
физической химии
химического
факультета,
ГОУ ВПО

Санкт-Петербургский
государственный
университет (СПбГУ)

М.К. Прудников,

магистрант,
ГОУ ВПО

Санкт-Петербургский
государственный
университет (СПбГУ)



Производились исследования фракционного и рентгенофазового составов зол (табл. 2). Их основными компонентами являются кварц и алюмосиликаты, в меньших количествах присутствуют оксиды и силикаты железа, кальция и т. д. Большинство этих веществ обладают свойствами неорганических ионообменников. Можно отметить, что при фракционировании основная часть «редких», неосновных компонентов золы сосредотачивается в самой крупной фракции; это подтверждается даже результатами визуального наблюдения. Напротив, мельчайшая фракция не отличается разнообразием состава.

При контакте обеих зол с водой происходит повышение pH - для суспензии КЗ-1 до 8,80, для суспензии ИБЗ до 12,02 (концентрация твёрдой фазы в обоих случаях 5 г/л) [8].

* Адрес для корреспонденции: kafischem@yandex.ru

Таблица 1

Результаты химического анализа зол, масс. %

Зола	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CO ₂	SO ₃
КЗ-1	0,60	1,56	27,4	55,5	1,56	4,9	1,2	5,87	1,21	0,12
ИБЗ	0,41	7,82	8,8	36,3	0,1	33,5	0,41	11,77	0,21	0,80

Таблица 2

Краткое описание фракций

Зола	№ фракции	Размеры частиц, мм	Доля фракции, %	Основные компоненты (по данным рентгенофазового анализа)
1	2	3	4	5
КЗ-1	1	0,84<d	3	SiO ₂ (α-кварц), Al ₂ SiO ₅ , SiO ₂ (α-кристобалит), (Ca _{0,04} Mg _{0,45} Fe _{0,48})SiO ₃ (пигеонит), аморфная фаза.
	2	0,1<d<0,84	89	SiO ₂ (α-кварц), Al ₂ SiO ₅ , аморфная фаза, Fe ₂ O ₃ (гематит), Fe ₃ O ₄ .
	3	d<0,1	8	SiO ₂ (α-кварц), Al ₂ SiO ₅ , аморфная фаза.
ИБЗ	1	0,84<d	2	SiO ₂ (α-кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , α-Ca ₂ SiO ₄ , x SiO ₂ (1-x) × Al ₂ O ₃ (x = 0,15; не кристаллический).
	2	0,1<d<0,84	23	SiO ₂ (α-кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , α-Ca ₂ SiO ₄ , x SiO ₂ (1-x) × Al ₂ O ₃ (x = 0,15, Al ₂ SiO ₅).
	3	d<0,1	75	SiO ₂ (α-кварц), α-Ca ₂ SiO ₄ , α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ .

В экспериментах использовались растворы KCl с концентрацией 0,01, 0,05 и 0,1 моль/л. Навески золы (0,5 г) заливали соответствующими растворами (по 50 мл); периодически измеряли pH суспензий. Через определённые промежутки времени отделяли твёрдую фазу от жидкой. Зола после контакта высушивали и определяли изменение её массы; в фильтрате определяли концентрацию K⁺ и в некоторых случаях других ионов. В течение периода взаимодействия производился контроль величины pH суспензии.

Ключевые слова:

летучая зола,
металлы,
ионный обмен

Результаты и их обсуждение

Исследования кинетики взаимодействия золы КЗ-1 с растворами хлорида калия показали, что зависимости pH суспензии от времени контакта имеют схожий вид - сначала pH возрастает, затем снижается и, наконец, стабилизируется (рис. 1 А). Характер изменения величины pH от времени в суспензиях ИБЗ в целом аналогичен - сначала она возрастает, после 6 сут контакта с раствором KCl достигает максимума и затем снижается; в 0,1 М растворе соли снижение незначительное, в 0,01 М – более резкое (рис. 2 А). Уровень pH в суспензиях КЗ-1 близок к нейтральному, в суспензиях ИБЗ реакция среды сильнощелочная.

Массы навесок КЗ-1 в 0,05 и 0,1 М растворах увеличиваются по отношению к исходной, причём увеличиваются тем заметнее, чем больше концентрация соли; в 0,01 М растворе масса золы сначала меньше исходной, потом больше (рис. 1 Б). Зависимости Δm от времени для всех концентраций в целом однотипны. Массы навесок ИБЗ при взаимодействии с 0,1 М раствором хлорида калия сначала уменьшаются, затем, через 13 сут, Δm достигает минимума, а позже масса навески становится несколько больше исходной. В более разбавленном 0,01 М растворе изменение



Рис. 1. Изменения значений рН (А), масс навесок (Б) и концентраций ионов K^+ (В) в фильтратах при контакте золы КЗ-1 с 0,01 М (1), 0,05 М (2) и 0,1 М (3) растворами КСl. →

массы незначительно, чуть более погрешности определения; так же, как и в предыдущем случае, массы навесок по отношению к исходным сначала уменьшаются, а затем увеличиваются, но это происходит плавно, без наблюдавшегося ранее минимума (рис. 2 Б).

При определении концентрации ионов K^+ в фильтратах было установлено, что в 0,01 и 0,05 М растворах КСl после контакта с КЗ-1 разница между равновесной и исходной концентрацией калия положительна, т.е. ионы металлов переходят из золы в раствор, но равновесная концентрация и, следовательно, ΔC со временем уменьшается. В 0,1 М растворе ΔC отрицательна, т.е. ионы калия мигрируют из раствора в золу, но равновесная концентрация K^+ в фильтратах при увеличении времени контакта увеличивается (рис. 1 В).

При контакте 0,01 М раствора хлорида калия с ИБЗ происходит увеличение содержания калия в растворе, причём зависимость носит экстремальный характер (с минимумом после 13 сут взаимодействия). В более концентрированных 0,1 М растворах равновесная концентрация ионов калия меньше исходной; после 13 сут контакта наблюдается минимум (рис. 2 В).

Таким образом, для обеих зол при взаимодействии с растворами относительно низких концентраций наблюдается переход ионов калия из золы в раствор, а при контакте с более концентрированными растворами – обратный процесс.

В фильтратах после контакта с ИБЗ определяли также концентрации ионов натрия, кальция и железа. Содержание этих катионов практически не зависит от времени контакта, но заметно зависит от исходной концентрации КСl: в фильтратах, полученных после взаимодействия с золой 0,01 М раствора, концентрации Na^+ и Ca^{2+} находятся на уровне 10^{-4} моль/л, в фильтратах после взаимодействия ИБЗ с 0,1 м раствором КСl они на порядок выше. Концентрация ионов железа во всех случаях была менее 1×10^{-4} моль/л (рис. 2 Г).

Заключение

Полученные результаты позволяют предположить, что при контакте зол с растворами КСl происходит несколько различных процессов. Во-первых, это растворение компонентов золы, прежде всего

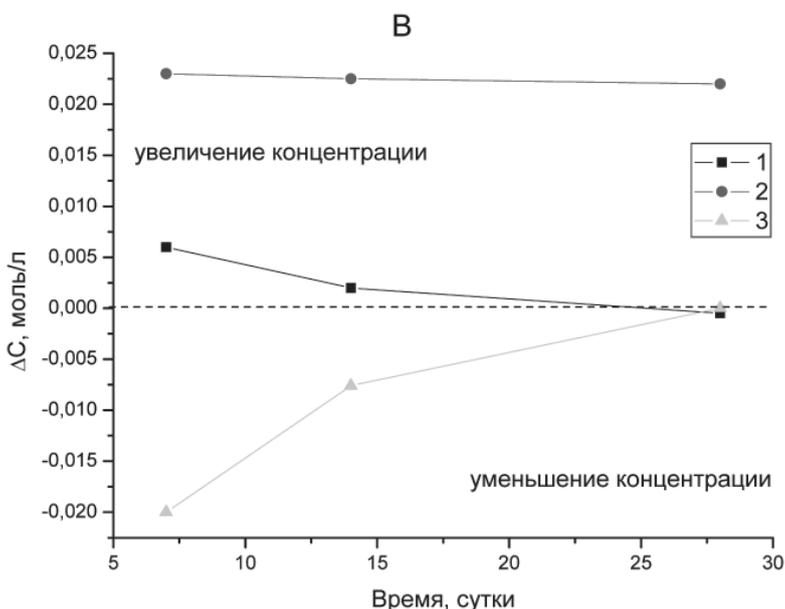
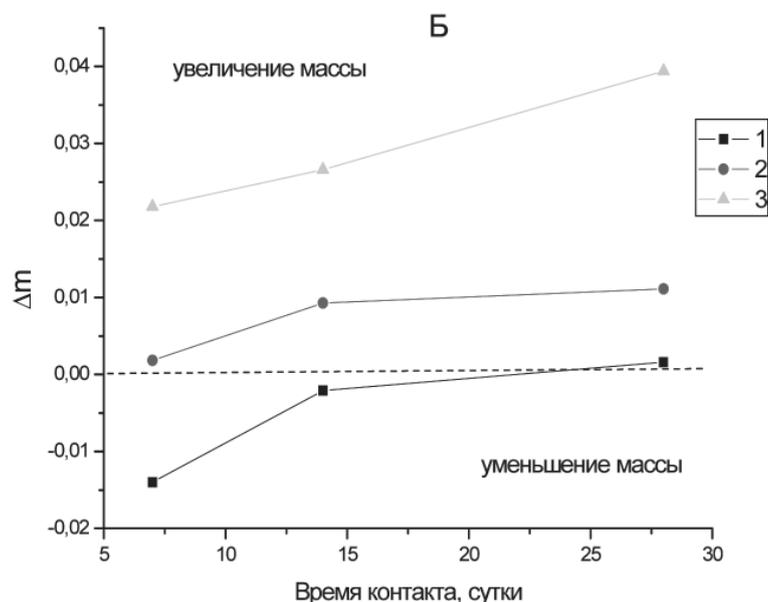
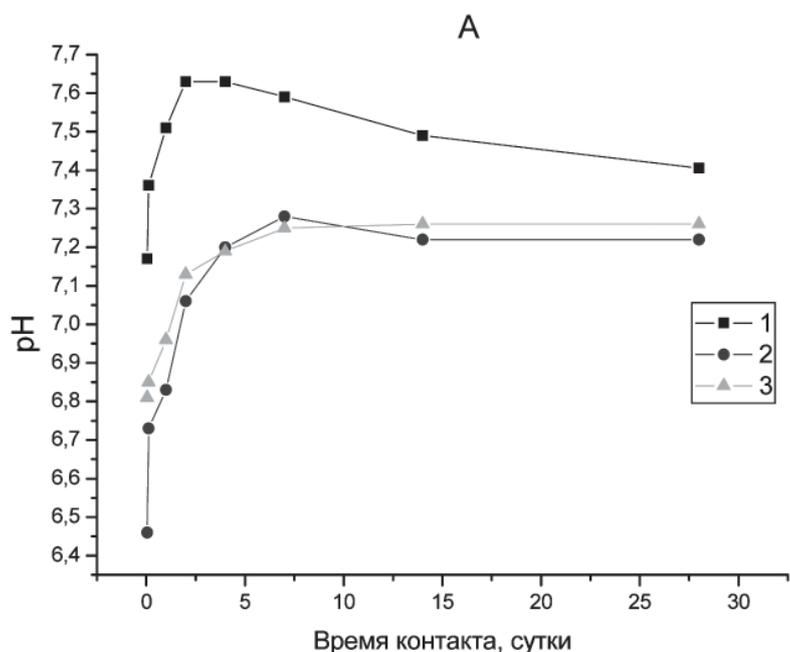


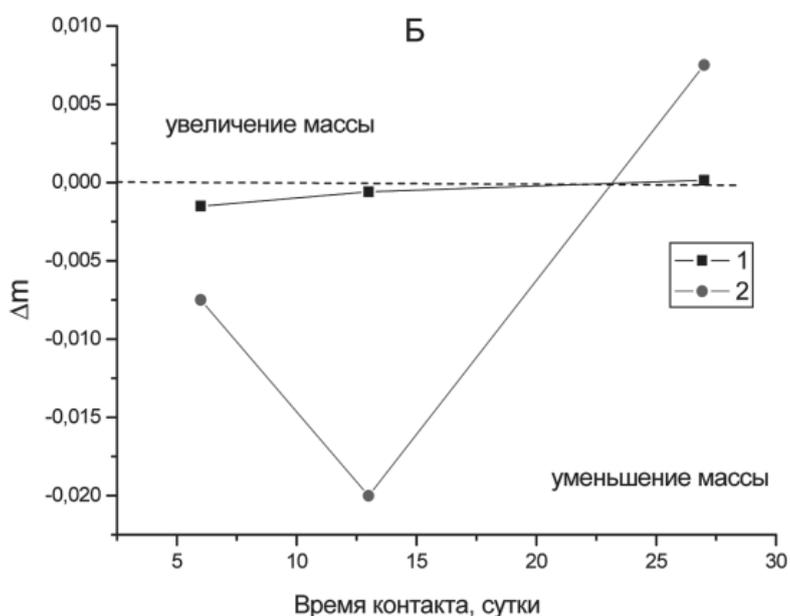
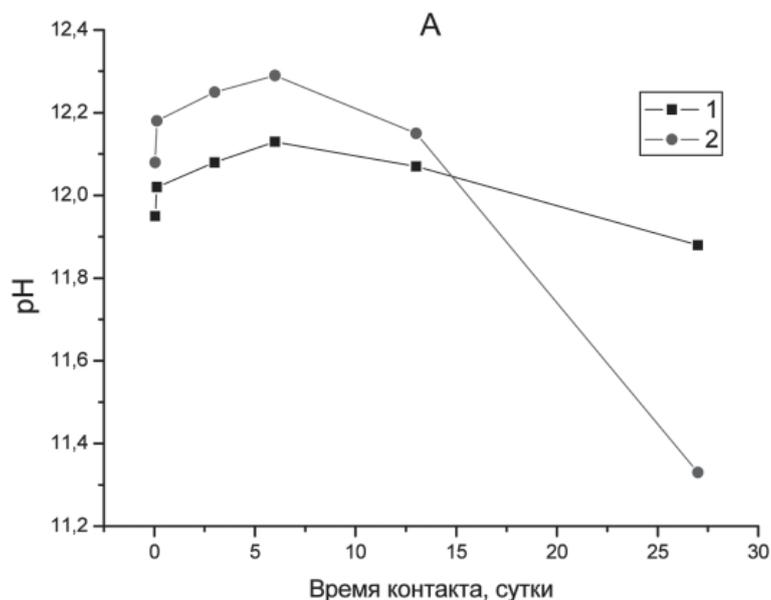
Рис. 2. Изменения значений pH (А), масс навесок (Б), концентраций ионов K^+ (В) и ионов Na^+ и Ca^{2+} в фильтратах при контакте золы ИБЗ с 0,01 М (1) и 0,1 М (2) растворами KCl. →

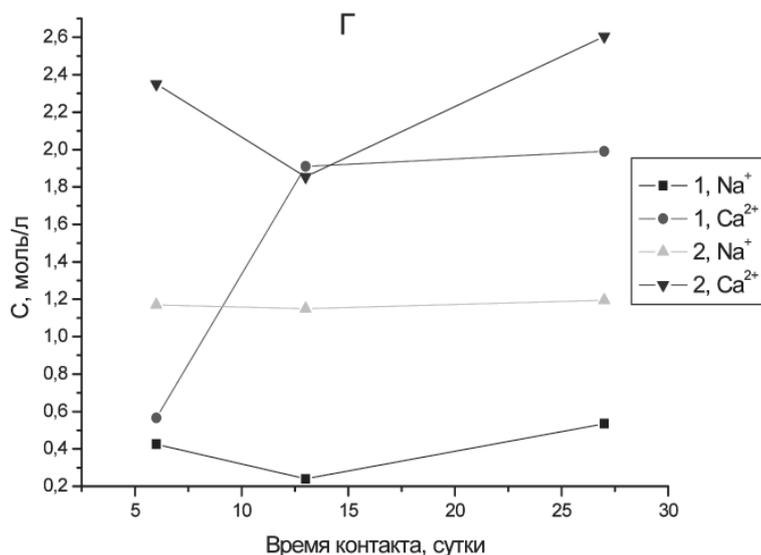
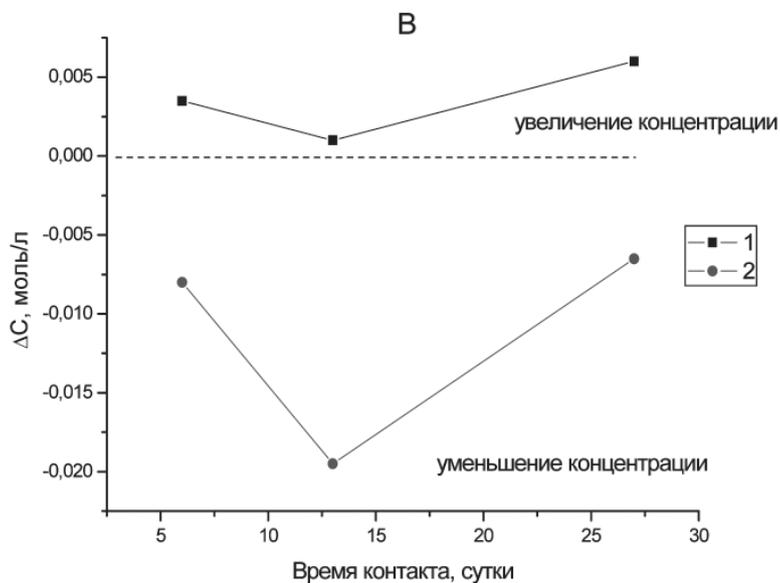
щелочных, сопровождаемое повышением pH в жидкой фазе и переходом в неё ионов K^+ , Na^+ и Ca^{2+} . Во-вторых, это ионный обмен, предположительно ионов K^+ , изначально находившихся в растворе, на ионы, находящиеся в золе, вероятнее всего Na^+ и Ca^{2+} . Протекание этого процесса должно приводить к уменьшению концентрации в фильтрате ионов калия и увеличению содержания Na^+ и Ca^{2+} . Теоретически возможно также образование малорастворимых соединений, но исследованные системы не содержали ионов, способных образовывать малорастворимые соединения с ионами калия. Необменное поглощение в данном случае также можно считать маловероятным.

Таким образом, важнейшую роль во взаимодействии зол с растворами KCl играют два разнонаправленных процесса: растворение и ионный обмен. Один из них приводит к увеличению концентрации ионов K^+ в растворе и уменьшению масс навески; второй – к прямо противоположным результатам. Эти процессы протекают во всех растворах, но интенсивность и временная зависимость их развития различны и определяются, прежде всего, составом конкретной золы и исходной концентрацией соли в конкретном растворе.

Литература

1. Пантелеев В.Г. Состав и свойства золы и шлака ТЭС / В.Г. Пантелеев, Э.А. Ларина, В.А. Мелентьев и др. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 288 с.
2. Кизильштейн Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизильштейн, И.В. Дубов,





А.Л. Шпицглиз, С.Г. Парада. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.

3. Труды Междунар. науч.-практ. конф. «Экология в энергетике – 2005». Москва, М.: Изд-во МАИ, 2005. 272 с.

4. Овчаренко Г. И. Золой углей КАТЭКа в строительных материалах. Красноярск: Изд-во КрГУ, 1991. 214 с.

5. Вязова Н.Г. Адсорбция тяжёлых металлов золой уноса и шлаком, полученными от сжигания углей на Ново-Иркутской ТЭЦ. / Н.Г. Вязова, В.Н. Крюкова, Е.А. Писарькова, В.П. Латышев // Химия твёрдого топлива, 2006. № 1. С. 70–74.

6. Белюстин А.А. Взаимодействие угольной золы с водой и растворами кислоты / А.А. Белюстин, Г.В. Кисельгоф, Н.С. Григорова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2004. Т. 4. Специальный выпуск. С. 22–39.

7. Григорова Н.С. Возможность применения крупнотоннажных промышленных отходов на примере зол бурых и каменных углей / Н.С. Григорова, Г.В. Кисельгоф, М.А. Снякова и др. / Труды III научной сессии УНЦХ СПбГУ. СПб., 2004. С. 111–113.

8. Снякова М.А. Кислотно-основные и ионообменные свойства зол каменных и бурых углей / М.А. Снякова, Н.С. Григорова, С.И. Окунев, Д.С. Островский // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. Вып. 5. С. 748–758.

9. Снякова М.А. Взаимодействие каменноугольных зол с растворами NaCl / М.А. Снякова, Н.С. Григорова, Н.В. Бутова, Е.В. Лебедева // Экологическая химия, 2008. Вып. 4. С. 248–254.

M.A.Sinyakova, M.K.Prudnikov

INTERACTION OF THERMAL STATION ASH AND POTASSIUM CHLORIDESOLUTION

The interaction of the Karaganda coal ash and Irsha-Borodino brown coal with KCl solutions of different concentrations have been investigated. The kinetics of the

interaction process as well as dependence between its characteristics and salt concentration have been described.

Key words: fly ash, metals, ion exchange

ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ

И УСЛОВИЯ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

населения Республики МАРИЙ ЭЛ

С ГИГИЕНИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЙ

Рассматриваются состояние водных ресурсов и условия водоснабжения населения Республики Марий Эл. Дана гигиеническая характеристика поверхностных и подземных водоисточников. Выявлены особенности состава подземных вод, позволившие изученную территорию условно разделить на 2 зоны, отличающихся качеством используемой питьевой воды. Показаны наиболее неблагоприятные по условиям водоснабжения районы республики, выявлены основные причины ухудшения качества питьевой воды.

Введение

Проблема питьевого водоснабжения является чрезвычайно актуальной, а обеспечение населения доброкачественной водой – одной из главных составляющих качества жизни населения России. По данным ВОЗ питьевая вода является вторым после бедности фактором риска нарушений состояния здоровья человека. Всемирный саммит по устойчивому развитию (Йоханнесбург, 2002 г.), объявив 2003 г. Международным годом пресной воды, принял отдельную декларацию по водной проблеме как наиболее острой экологической проблеме XXI века, а период 2005–2015 гг. провозглашен ООН декадой «Вода для жизни». Несмотря на то, что Россия является крупнейшей водной державой и располагает значительными ресурсами питьевой воды, положение в этой сфере вызывает серьезную озабоченность. Основными причинами неблагоприятной ситуации являются: интенсивное загрязнение источников питьевого водоснабжения, особенно поверхностных; устаревшие технологии водоочистки и обеззараживания; нарушения технологических условий эксплуатации сооружений водоподготовки; вторичное загрязнение воды в изношенных водоразводящих сетях [1–4].

А.В. Иванов,

доктор медицинских наук, профессор кафедры гигиены, медицины труда с курсом медэкологии, ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздрава-соцразвития России

Е.А. Тафеева*,

доктор медицинских наук, доцент кафедры гигиены, медицины труда с курсом медэкологии, ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздрава-соцразвития России



Целью работы явилась гигиеническая оценка водных ресурсов и условий водоснабжения населения Республики Марий Эл (РМЭ). При оценке качественного состава воды водоисточников и питьевой воды были использованы данные анализов, выполненных лабораториями Марийского республиканского центра по гидрогеологии и мониторингу окружающей среды, ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии» РМЭ, а также результаты собственных исследований. РМЭ расположена на востоке Восточно-Европейской равнины, большая часть республики приходится на левобережье р. Волга. Западную часть левобережья занимает болотистая Марийская низменность, восточная часть территории расположена в пределах Вятских увалов (высота до 275 м). На правом берегу р. Волга расположен лишь один из 14 муниципальных районов республики – Горномарийский, который занимает

* Адрес для корреспонденции: tafeeva@mail.ru

северную окраину Приволжской возвышенности. Большинство рек РМЭ приурочены к бассейну р. Волга (Ветлуга, Большая и Малая Кокшага, Большой и Малый Кундыш, Большая и Малая Ошла, Илеть, Юшут, Юронга, Мокда, Юнга, Рутка), реки северо-восточной части республики приурочены к бассейну р. Вятка (Немда, Лаж, Ноля, Буй и др.). Всего в РМЭ около 450 рек, из них 13 имеют протяженность более 100 км, 11 – более 50 км. По химическому составу воды рек характеризуются как гидрокарбонатно-кальциевые, притоки р. Волга отличаются высокими показателями цветности и содержанием гуминовых кислот. На р. Волга в пределах республики расположены Чебоксарское и Куйбышевское водохранилище.

Поверхностные воды используются в основном для 2-го вида водопользования (в рекреационных целях), а также сельскохозяйственных и промышленных целей. Водным объектом 1-го вида водопользования (источник централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения) является р. Малая Кокшага (М. Кокшага), на которой расположен крупный водозабор для обеспечения питьевой водой населения г. Йошкар-Ола. Р. М. Кокшага является левым притоком р. Волга, ее длина около 219 км, площадь водосбора 5050 км². Поверхность бассейна представляет слабоволнистую залесенную равнину. Река берет начало в Оршанском районе, а ее притоки Большая и Малая Ошла – в Кировской области и впадают в М. Кокшагу выше г. Йошкар-Ола, оказывая существенное влияние на формирование ее состава. По качественному составу вода р. М. Кокшага относится ко 2 классу по ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения», а в паводковый период к 3 классу, особенно по показателям органического загрязнения и содержанию фитопланктона. Р. М. Кокшага подвержена усиленному антропогенному воздействию, так как в бассейне реки находятся 12 очистных сооружений и крупный промышленный центр – г. Йошкар-Ола. По данным лабораторных исследований вода р. М. Кокшага характеризуется высоким содержанием взвешенных веществ, особенно в паводковый период (более 20,0 мг/л), высокой величиной БПК₅ (до 4,1-5,6 мг О₂/л), что свидетельствует о наличии в воде органических соединений.

Среди особенностей данного источника водоснабжения следует также отметить низкую минерализацию (202,8–223,1 мг/л), незначительное содержание сульфатов (11,0–16,1 мг/л), хлоридов (7–10,5 мг/л) и фтора (не более 0,25 мг/л). Показатели бак-

Н.Х. Давлетова, кандидат медицинских наук, ассистент кафедры гигиены, медицины труда с курсом медэкологии, ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России

К.В. Вавашкин, специалист-эксперт отдела санитарного надзора, Управление Роспотребнадзора по Республике Марий Эл, заочный аспирант кафедры гигиены, медицины труда с курсом медэкологии ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздравсоцразвития России

териального загрязнения, как правило, не превышают гигиенических нормативов для водоемов 1-го вида водопользования. Исключение составляет содержание термотолерантных колиформных бактерий в летний период (в июле до 200 КОЕ/100 мл). По сравнению с 1990 г. в 2009 г. вода р. М. Кокшага характеризуется достоверным ($p < 0,01$) снижением величины растворенного кислорода ($9,7 \pm 0,81$ и $6,1 \pm 1,57$ мг О₂/л, соответственно). Отмечается также увеличение величины БПК₅, что свидетельствует об ухудшении качества воды в реке. В целом по республике основными загрязняющими веществами поверхностных вод являются легкоокисляемые органические вещества, азот аммонийный, нитриты, фосфаты, а также фенолы и нефтепродукты. Повышенное содержание железа и марганца в реках республики объясняется природными факторами, а именно высоким уровнем данных элементов в почве на площади водосбора. По качеству подземных вод, используемых для водоснабжения населения, территорию РМЭ можно условно разделить на 2 зоны (рис. 1).

В первую зону входит центральная и западная часть территории республики (Волжский, Горномарийский, Килемарский, Медведевский, Звениговский, Юринский муниципальные районы и г. Йошкар-Ола), во вторую – восточная (Оршанский, Советский, Сернурский, Новоторъяльский, Параньгинский, Моркинский, Мари-Турекский, Куженерский муниципальные районы). Эксплуатируемые



Рис. 1. Распределение источников водоснабжения на территории РМЭ.

93/40 – число источников водоснабжения (централизованные подземные/местные)

52+1/57** – число источников водоснабжения (централизованные подзем + поверх/местные).

водоносные горизонты на территории 1-ой зоны, используемые для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, расположены на глубине 30-70 м и редко 80-100 м, относятся к водам аллювиальных отложений. Водовмещающими породами аллювиального горизонта являются пески с прослоями супеси и суглинков и реже глин. Мощность водоносного горизонта колеблется от 1,8 до 44 м в долине р. Волга. Воды обычно безнапорные, пресные, гидрокарбонатно-кальциевые или магниевые, очень мягкие (жесткость 1,0-5,5 мг-экв/л), с низкой минерализацией (150,0-250,0 мг/л), малым содержанием магния (0,5-10,0 мг/л), цинка (0,01-0,04 мг/л), значительным содержанием фтора (в отдельных источниках до 2,76 мг/л). Особенностью подземных вод данной зоны являются выраженные колебания pH (от 4,5 до 9,5). Такие колебания наблюдаются по сезонам года, а также в динамике по годам, что, вероятно, обусловлено наличием гидравлической связи эксплуатируемых вод с поверхностными источниками, которые формируются в болотистой местности. В то же время, на территории 1-ой зоны имеются населенные пункты, которые эксплуатируют водоносные горизонты казанского яруса, характеризующиеся значительной минерализацией и высоким содержанием сульфатов. Значения данных показателей превышают допустимые гигиенические нормативы в 3-4 раза. В этой же зоне в местных источниках водоснабжения обнаруживаются высокие концентрации нитратов (от 16,8 до 98,4 мг/л). Наиболее значимым по количеству запасов является Йошкар-Олинское месторождение подземных вод, которое используется для водоснабжения населения г. Йошкар-Ола. Месторождение включает в себя три разведанных участка – Арбанский, Северо-Западный и Нолькинский. В настоящее время эксплуатируется только Арбанский водозабор, который является наиболее крупным водозаборным сооружением в первой зоне, обеспечивающим питьевой водой значительную часть населения г. Йошкар-Ола. Подземные воды Арбанского водозабора безнапорные, характеризуются хорошими органолептическими свойствами, невысокой минерализацией, низким содержанием сульфатов, хлоридов, кальция, фтора и цинка. Как известно, состав подземных вод может претерпевать определенные изменения в процессе эксплуатации. В связи с этим нами были проведен анализ качества воды Арбанского водозабора в динамике (табл. 1).

Как видно из данных, представленных в табл. 1, по сравнению с 1992 г. отмечается статистически достоверное изменение



($p < 0,01$) pH воды в щелочную сторону, увеличение содержания сульфатов, хлоридов, нитратов, снижение содержания цинка.

На территории 2-ой зоны источником водоснабжения является водоносный комплекс уржумских отложений, залегающих на глубине от 20 до 100 м. Питьевая вода на данной территории характеризуется умеренной жесткостью (3,5-5,9 мг-экв/л), минерализацией (250,0-565,0 мг/л), значительным содержанием магния (10,0-25,0 мг/л), цинка (0,1-0,4 мг/л). Вода местных водоисточников (как правило, это грунтовые воды) зачастую характеризуется высоким содержанием нитратов (до 80,0-120,0 мг/л) и аммиака (от 0,5 до 2,2 мг/л), что свидетельствует о наличии источников постоянного пополнения подземных вод азотистыми веществами. На территории данной зоны также имеются водоисточники, вода которых характеризуется высокой жесткостью и минерализацией, а также повышенным содержанием сульфатов, что связано с выходом вод казанских отложений в эксплуатируемые водоносные горизонты. Следует отметить значительное снижение концентрации фтора с запада на восток республики: Юринский муниципальный район – 1,17-2,76 мг/л; Советский – 0,6-1,02 мг/л; Маритурекский – 0,26-0,7 мг/л.

Несмотря на то, что население республики в целом достаточно надежно обеспечено прогнозными эксплуатационными ресурсами подземных вод питьевого качества (5,27 м³/сут на 1 человека), ситуация с водоснабжением как в каждом административном районе, так и для конкретного потребителя имеет свои особенности. Так, водопроводы, подающие питьевую воду с повышенным содержанием железа, расположены в Волжском, Медведевском, Новоторъяльском муниципальных районах; с высокой жесткостью и минерализацией – в г. Волжск, Звениговском, Моркинском муниципальных районах.

Таблица 1

Качественный состав воды Арбанского водозабора

№ п/п	Показатели	Единица измерения	1992 г. M±s* (n=12)	2009 г. M±s (n=12)
1	Запах	баллы	0	0
2	Привкус	баллы	0	0
3	Мутность	мг/л	0,08±0,02	0,06±0,004
4	Цветность	Градусы по хромово-кобальтовой шкале	6,1±2,5	3,3±1,2
5	рН	единицы	7,0±0,12	6,4±0,16
6	Общая минерализация	мг/л	160,3±35,0	170,5±13,0
7	Жесткость	мг-экв/л	2,7±0,69	2,7±0,12
8	Хлориды	мг/л	5,0±1,36	9,6±1,57
9	Сульфаты	мг/л	7,7±3,35	19,9±4,35
10	Кальций	мг/л	34,2±7,4	33,6±4,8
11	Магний	мг/л	10,7±3,7	10,4±2,8
12	Азот аммиака	мг/л	0,04±0,02	0,05±0,02
13	Нитриты	мг/л	0,02±0,007	0,003±0,0
14	Нитраты	мг/л	2,9±0,69	11,1±3,78
15	Железо	мг/л	0,07±0,02	0,05±0,04
16	Цинк	мг/л	0,09±0,04	0,02±0,03
17	Медь	мг/л	0,017±0,01	0,012±0,02
18	Фтор	мг/л	0,12±0,04	0,13±0,1

Примечание: s - стандартное отклонение.

Наибольший удельный вес нестандартных проб питьевой воды из распределительной сети по санитарно-химическим показателям за период 2006–2010 гг. отмечается на территории Звениговского (23,7±12,7 %), Медведевского (10,1±7,5 %) и Моркинского (10,8±3,7 %) муниципальных районов. В г. Йошкар-Ола данный показатель составляет 2,4±2,2%. Наибольший удельный вес нестандартных проб по санитарно-бактериологическим показателям за данный период отмечается на территории Моркинского (16,6±13,5 %), Мари-Турекского (7,6±5,7 %), Медведевского (7,0±4,2 %) и Куженерского (6,7±4,5 %) муниципальных районов. Основными причинами бактериального загрязнения питьевой воды в распределительной сети являются ее высокий износ, а также недостаточность профилактических мероприятий на системах централизованного водоснабжения (ремонт, промывка и дезинфекция).

Всего в республике на сегодняшний день эксплуатируется 1262 источника централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Следует отметить, что 5 % от их числа не имеют зон санитарной охраны, т.е.

не соблюдаются требования СанПиН 2.1.4.1110-02 «Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов питьевого назначения», что может послужить причиной ухудшения качества воды в них. Значительная часть водопроводов эксплуатируется в сельской местности (92,9 %). Удельный вес нестандартных проб питьевой воды из распределительной сети в сельской местности в целом по республике в 2009 г. составил: по санитарно-химическим показателям – 5,8 %, микробиологическим – 8,3 %. Несмотря на принимаемые меры, в РМЭ не происходит улучшения качества воды из децентрализованных источников водоснабжения. Так, в 2009 г. удельный вес нестандартных проб питьевой воды из колодцев, не соответствующих требованиям СанПиН 2.1.4.1175-02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников» по микробиологическим показателям составил 37,4 %, по санитарно-химическим – 33,9 %. Наиболее неблагоприятная ситуация с децентрализованными источниками водоснабжения сложилась в г. Козьмодемьянск и Юринском районе, где не отвечают

гигиеническим требованиям 66,7 % и 60 % отобранных проб воды. Следует также выделить Медведевский, Моркинский, Параньгинский, Сернурский районы, где удельный вес нестандартных проб воды из местных источников превышает 40 %.

Вышеуказанные особенности источников водоснабжения населения РМЭ могут выступать в качестве факторов риска здоровью населения. Проведенный анализ показал, что первичная заболеваемость (частота впервые выявленных в данном календарном году нигде ранее неучтенных заболеваний) населения РМЭ в 2009 г. составила 886,4 на 1000 населения. По сравнению с 2004 г. этот показатель увеличился на 15,8 %, или на 120,8 на 1000 населения. При этом наиболее высокие показатели заболеваемости в 2009 г. отмечались на территории г. Козьмодемьянск и г. Йошкар-Ола (1098,2 и 1017,9 на 1000 населения соответственно); за последние 6 лет заболеваемость населения в этих городах выросла более чем на 30 %. Все это требует проведения гигиенической оценки риска здоровью населения, обусловленного качеством питьевой воды, с целью разработки мероприятий по снижению интенсивности воздействия факторов риска, принятия эффективных управленческих решений, а

Ключевые слова:

водные ресурсы,
качество питьевой
воды

также подготовки и научного обоснования долгосрочной программы улучшения условий водоснабжения и качества питьевой воды на территории РМЭ.

Литература

1. Михайлова Р.И. Значение качества питьевой воды в формировании здорового поколения / Р.И. Михайлова Ю.А. Рахманин, Е.М. Севостьянова и др. // Вестник Российской Военно-медицинской академии. 2008. Прил.2 (часть II). № 3 (23). С. 464.
2. Онищенко Г.И. Устойчивое обеспечение питьевой водой населения России для профилактики заболеваемости инфекционными и неинфекционными заболеваниями // Гигиена и санитария. 2003. № 2. С. 3-6.
3. Онищенко Г.Г. О состоянии и мерах по обеспечению безопасности хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Российской Федерации // Гигиена и санитария. 2010. № 3. С. 4-7.
4. Рахманин Ю.А. Актуальные проблемы обеспечения населения доброкачественной питьевой водой и пути их решения / Ю.А. Рахманин, Р.И. Михайлова, Л.Ф. Кирьянова Л.Ф. // Вестник Российской АМН. 2006. № 4. С. 9-17.



A.V. Ivanov, E.A. Tafееva, N.H. Davletova, K.V. Vavashkin

WATER RESOURCES AND WATER SUPPLY CONDITIONS IN REPUBLIC OF MARI EL

Water resources and water supply conditions of the Republic of Mari El are examined. Hygienic characteristics of surface and underground water sources is presented. The peculiarities of

underground water composition were outlined, on their basis the territory was subdivided into 2 parts. The most troubled regions for water supply have been outlined, the main reasons of water pollution have been identified.

Key words: water resources, drinking water quality